

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



* 5 3 0 9 5 7 9 5 8 5 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

ALQUILACION DE TOLUENO CON
METANOL MEDIANTE CATALIZADORES DE
ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADOS

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

JOSE LUIS VALVERDE PALOMINO

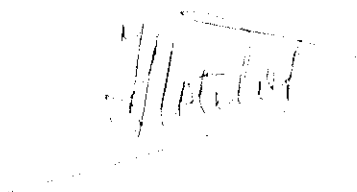


Madrid, 1991

JOSE LUIS SOTELO SANCHO, CATEDRATICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado "Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados" constituye la memoria que presenta el Licenciado D. José Luis Valverde Palomino para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo mi dirección.

Para que conste, firmo el presente en Madrid a 28 de Junio de 1991



José Luis Sotelo Sancho

A mis padres y hermanos

A Lourdes

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. José Luis Sotelo Sancho, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por el continuo estímulo y asesoramiento recibidos.

Asimismo, deseo manifestar mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química, en especial a mis compañeros de promoción (Juan Miguel, Antonio, Manolo, Aurora y Lourdes), a David, por sus inestimables consejos, a M^a Jesús, mi tesina y a todos los grandes amigos que no sólo contribuyeron a la realización de este trabajo sino que hicieron de este periodo uno de los más gratos de mi vida.

Por último, he de citar al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid al que debo mi formación científica y técnica y al Ministerio de Educación y Ciencia por la Beca del Plan de Formación del Personal Investigador (FPI) recibida.

Madrid, Junio de 1991

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	7
2.1. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS XILENOS	8
2.1.1. Aplicaciones del o-xileno.	8
2.1.2. Aplicaciones del m-xileno.	9
2.1.3. Aplicaciones del p-xileno.	9
2.2. OBTENCION DE P-XILENO A PARTIR DEL REFORMADO DE NAFTAS	10
2.2.1. Procesos de isomerización de xilenos	11
i) Procesos basados en catalizadores de sílice-alú- mina	12
ii) Procesos basados en catalizadores de zeolita ZSM-5	12
2.3. OBTENCION DE XILENOS A PARTIR DE TOLUENO	13
2.3.1. Alquilación de tolueno con metanol	13
2.3.2. Desproporción de tolueno	14
2.4. ZEOLITA TIPO ZSM-5	15
2.4.1. Estructura	15
2.4.2. Activación de la zeolita ZSM-5	17
i) Tratamientos previos	18
ii) Intercambio iónico	18
iii) Calcinación de zeolita a temperatura elevada	19
2.4.3. Estructura ácida de la zeolita ZSM-5	20
2.5. METODOS DE DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL	22
2.5.1. Metodos basados en la adsorción de bases	23
i) Espectroscopía infrarroja	24
ii) Desorción de amoniaco a temperatura programada ..	24
iii) Valoración calorimétrica	25
iv) Valoración potenciométrica	26
2.5.2. Metodos basados en la valoración con bases	28
i) Método de los indicadores de Hamnett	28
ii) Método de valoración con aminas	28
2.5.3. Metodos basados en la determinacion de grupos OH ⁻	29
i) Métodos químicos	29
ii) Métodos espectroscópicos	29
2.5.4. Metodos basados en la velocidad de reacciones patrón .	30
2.5.5. Aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5. Selec- tividad de forma	30

2.6.	ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL	32
2.6.1.	Estudio de la reacción	32
2.6.2.	Aplicación de la selectividad de forma a la reacción de alquilación de tolueno con metanol	36
2.6.3.	Modificación de la zeolita ZSM-5	38
2.6.4.	Modificación por impregnación	38
	i) <i>Modificación con magnesio</i>	42
	ii) <i>Modificación con fósforo</i>	43
	iii) <i>Modificación con silicio</i>	43
2.6.5.	Modificación por desaluminización del catalizador no aglomerado	43
	i) <i>Procedimientos que no incorporan silicio</i>	43
	ii) <i>Procedimientos que incorporan silicio externo a la red</i>	44
2.6.6.	Modificación por deposición de coque sobre la super- ficie del catalizador	45
2.6.7.	Otros procedimientos de modificación	46
2.7.	OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	47
3.	INSTALACION EXPERIMENTAL	49
3.1.	EXPERIMENTOS DE ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL	50
3.1.1.	Alimentación de gases y líquidos	50
3.1.2.	Reactor	52
3.1.3.	Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción	52
3.1.4.	Sistema de calefacción y control de la temperatura ...	52
3.2.	SISTEMA DE MEDIDA DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL	53
4.	MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	55
4.1.	PRODUCTOS EMPLEADOS	56
4.2.	PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	57
4.2.1.	Activación	57
	i) <i>Intercambio iónico</i>	57
	ii) <i>Calcinación</i>	58
4.2.2.	Agglomeración	58
4.2.3.	Modificación del catalizador base aglomerado	58
	i) <i>Modificación con magnesio</i>	58
	ii) <i>Modificación con fósforo</i>	59
	iii) <i>Modificación con silicio</i>	59
	iv) <i>Modificación con coque</i>	60
	v) <i>Desaluminización</i>	61
4.2.4.	Caracterización de catalizadores	61

4.3. PROCEDIMIENTO	62
4.3.1. Planteamiento de una reacción de alquilación	62
4.3.2. Desarrollo de un experimento	62
i) Experimentos de corta duración	62
ii) Experimentos de desactivación del catalizador	63
4.3.3. Planteamiento y desarrollo de un experimento de me- dida de acidez superficial	63
i) Desarrollo del experimento	64
5. RESULTADOS	65
5.1. ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL	66
5.1.1. Experimentos previos	66
i) Repetitividad de resultados	66
ii) Selección de las condiciones de operación	67
5.1.2. Diseño del catalizador base	68
i) Influencia de la relación Si/Al	68
ii) Influencia del método de activación	68
5.1.3. Aglomeración del catalizador base	69
i) Selección del agente aglomerante	69
ii) Influencia del porcentaje de aglomerante	69
iii) Influencia del tiempo espacial	69
iv) Influencia del tiempo de operación	69
5.1.4. Influencia de las etapas de transporte	70
5.1.5. Diseño del catalizador modificado	70
i) Modificación con magnesio	70
ii) Modificación con fósforo	70
iii) Modificación con silicio	70
iv) Modificación con coque	70
v) Desaluminización	71
5.1.6. Optimación de las condiciones de operación y del porcentaje de agente modificador	71
i) Primer diseño factorial	71
ii) Segundo diseño factorial	71
5.1.7. Estudio cinético y de desactivación del catalizador ..	72
5.2. MEDIDA DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL	72
6. DISCUSION DE RESULTADOS	138
6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	139
6.1.1. Repetitividad de experimentos	139
6.1.2. Selección de las condiciones de operación	143
i) Temperatura	143
ii) Tiempo espacial	143

iii) Composición del alimento. Razón Tol/MeOH	146
iv) Dilución con N ₂	148
v) Tiempo de operación	149
6.2. DISEÑO DEL CATALIZADOR BASE	153
6.2.1. Influencia de la relación Si/Al	153
6.2.2. Influencia del método de activación	155
6.2.2.1. <u>Intercambio iónico</u>	155
i) Influencia del grado de intercambio	155
ii) Influencia de la concentración de HCl en la disolución de intercambio	160
6.2.2.2. <u>Calcinación</u>	164
i) Efecto de la calcinación sobre la actividad del catalizador	164
ii) Optimización de las condiciones de calcinación: primer diseño factorial	166
iii) Optimización de las condiciones de calcinación: segundo diseño factorial	169
6.3. AGLOMERACION DEL CATALIZADOR BASE	177
6.3.1. Selección del agente aglomerante	179
6.3.2. Influencia del porcentaje de aglomerante	180
6.3.3. Influencia del tiempo espacial	183
6.3.4. Influencia del tiempo de reacción	184
6.4. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSPORTE	187
6.4.1. Transporte externo	188
6.4.2. Transporte interno	188
6.5. DISEÑO DEL CATALIZADOR MODIFICADO	192
6.5.1. Modificación con magnesio	192
6.5.2. Modificación con fósforo	192
6.5.3. Modificación con silicio	195
6.5.4. Modificación con coque	195
6.5.5. Desaluminización	195
6.5.6. Comparación entre los diferentes métodos de modificación. Selección del agente modificador	202
6.6. OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DEL PORCENTAJE DE AGENTE MODIFICADOR	213
6.6.1. Primer diseño factorial	213
6.6.2. Segundo diseño factorial	217
6.6.3. Propiedades físicas del catalizador definitiva seleccionado. Comparación entre el catalizador definitivo, el catalizador base y el catalizador base aglo-	

merado	224
6.7. ESTUDIO CINETICO	230
6.7.1. ZSM-5 en polvo: modelo cinético controlado por las etapas químicas	230
6.7.2. Zeolita ZSM-5 aglomerada y modificada: modelo cinético considerando las etapas de difusión interna .	239
6.8. ESTUDIO DE LA DESACTIVACION DEL CATALIZADOR	249
6.8.1. Influencia sobre la conversión de tolueno	249
6.8.2. Influencia sobre la paraselectividad	249
6.8.3. Otras observaciones	257
6.8.4. Modelo de desactivación	257
6.9. REGENERACION DEL CATALIZADOR BASE	267
7. CONCLUSIONES	268
8. RECOMENDACIONES	273
9. APENDICE	275
9.1. TERMODINAMICA DE LA REACCION DE ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL Y DE OTRAS REACCIONES SECUNDARIAS	276
9.2. METODO DE ANALISIS.	280
9.2.1. Análisis de la fase gaseosa	280
9.2.2. Análisis de la fase líquida	282
9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	285
9.3.1. Experimento de alquilación de tolueno con metanol	285
9.4. METODO DE MEDIDA DE LA FUERZA ACIDA Y DE LA DISTRIBUCION DE FUERZA ACIDA MEDIANTE EL METODO DE VALORACION CON BUTILAMI- NA	289
9.4.1. Cálculo de un experimento de medida de acidez	292
9.5. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	295
9.5.1. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y contenido en magnesio	295
9.5.2. Cristalinidad	295
9.5.3. Distribución de tamaños de partícula	296
9.5.4. Morfología de los cristales	296
9.5.5. Relación atómica Si/Al superficial	296
9.5.6. Superficie específica, densidad química y de partícula	297
9.5.7. Análisis termogravimétricos: contenido en fósforo y silicio	297
9.5.8. Análisis del contenido y composición del coque	299
9.5.9. Determinación del coeficiente de difusividad efec- tivo en macroporos	299
9.5.10. Determinación del grado de intercambio	299

<i>i) Cálculo de la relación Si/AI</i>	301
10. BIBLIOGRAFIA	302

1. RESUMEN

La investigación motivo del presente trabajo forma parte del programa que se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid sobre aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5.

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados al estudiar la obtención selectiva de p-xileno a partir de tolueno y metanol, mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados.

El p-xileno es un compuesto de gran importancia industrial ya que constituye la materia prima de partida para la obtención de diferentes compuestos y polímeros utilizados en la fabricación de fibras y termoplásticos. En la actualidad la principal vía de obtención consiste en su separación de la mezcla de hidrocarburos resultante de la nafta, donde el p-xileno constituye un 22% de los xilenos presentes en la misma, proporción que corresponde al equilibrio termodinámico. Teniendo en cuenta que los tres isómeros del xileno y el etilbenceno, que se encuentra presente en el efluente del reformado, poseen propiedades físicas parecidas, resulta difícil la obtención de p-xileno con una pureza adecuada para la mayoría de sus aplicaciones lo que hace necesario numerosas y complicadas etapas de separación.

Esta situación ha llevado, en los últimos años, a la búsqueda de alternativas para la fabricación selectiva del p-xileno, como su síntesis por alquilación de tolueno con metanol, habiéndose desarrollado varios procesos basados en la utilización de zeolita ZSM-5 como catalizador por su mayor selectividad hacia la formación de xilenos y en especial hacia la formación de p-xileno, y mejor resistencia a la desactivación respecto a los catalizadores convencionales de Friedel-Crafts, sílice-alúmina amorfa u otros tipos de zeolita (13X, Y, etc). Estas propiedades se han relacionado con la estructura y tamaño de poro de esta zeolita que, por su selectividad de forma, permite controlar la distribución de productos.

La modificación de la zeolita ZSM-5 mediante diferentes agentes y tratamientos hace posible orientar la reacción de alquilación de tolueno con metanol hacia la formación selectiva de p-xileno, disminuyendo apre-

ciablemente las proporciones de los otros dos isómeros presentes en el producto de reacción.

Para ello, y teniendo en cuenta la experiencia existente en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la síntesis de la zeolita ZSM-5 (Costa y col., 1987) y sobre sus aplicaciones como catalizador a diferentes reacciones de conversión de hidrocarburos aromáticos (Serrano, 1990), se consideró de interés estudiar la obtención selectiva de p-xileno por alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados.

El programa de investigación planteado se centró, fundamentalmente, en el estudio de los puntos que a continuación se relacionan:

- Diseño del catalizador base, estudiando su influencia sobre los parámetros de reacción y seleccionando las características más adecuadas de la zeolita ZSM-5: relación Si/Al, condiciones de activación y de aglomeración.
- Diseño del catalizador modificado, estudiando la influencia de la modificación con diferentes agentes y tratamientos sobre las propiedades catalíticas de la zeolita ZSM-5 y seleccionando el grado de modificación y las condiciones de operación óptimas, a fin de obtener un producto con máximo rendimiento en p-xileno y paraselectividades superiores al 90%.
- Estudio del mecanismo y de la cinética de la reacción de alquilación de tolueno con metanol con el catalizador seleccionado, así como de la velocidad del proceso de desactivación del mismo por deposición de coque.

Los experimentos se realizaron en una instalación de flujo continuo a presión atmosférica, constituida por un reactor de lecho fijo y provista del instrumental adecuado para la medida y control de las distintas variables de operación.

Durante la selección del catalizador base se estudió la influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5, del método y condiciones de activa-

ción (intercambio iónico y calcinación), así como del método de aglomeración, seleccionándose los siguientes valores:

- Relación Si/Al: 29
- Activación:
 - * Intercambio iónico: HCl 1M, 25 °C
 - * Calcinación: 600 °C, 6 h
- Aglomeración:
 - * Aglomerante: 35% en peso de montmorillonita sódica
 - * Tamaño medio de partícula: $d_p = 0.75 \text{ mm}$

Para la selección del agente modificador se estudió la influencia de magnesio, fósforo, silicio, fenantreno (como agente coquizante) y hexafluoruro de silicio y amonio (como agente desaluminizante) sobre las propiedades catalíticas y ácidas. Los resultados alcanzados pusieron de manifiesto el incremento de las resistencias difusionales de los reaccionantes y productos, así como, la desactivación de los centros ácidos superficiales ejercida por los diferentes agentes modificadores sobre el catalizador.

El mejor agente modificador resultó ser el magnesio, ya que permitió alcanzar paraselectividades más elevadas con un rendimiento xilenos aceptable. Asimismo, fue el único agente modificador que permitió alcanzar paraselectividades del 100% por extrapolación a cero del rendimiento de p-xileno. A esto no sólo contribuía el efecto de bloqueo o deposición sobre los centros ácidos superficiales, sino el intercambio iónico que daba lugar a una brusca reducción de la acidez y a un aumento del bloqueo de los poros.

Seleccionado el magnesio como mejor agente modificador, su proporción en el catalizador junto con las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial, razón molar Tol/MeOH y fracción molar de nitrógeno en el alimento) se optimó mediante dos diseños factoriales. Como función objetivo se seleccionó el rendimiento en p-xileno, con la condición adicional de que la paraselectividad fuera superior al 90%. Los resultados obtenidos permitieron seleccionar como proporción de magnesio en el catalizador el valor 1.09%.

La ecuación de velocidad de reacción de alquilación de tolueno con metanol se ha obtenido a partir de los experimentos realizados con la zeolita ZSM-5 sin modificar a diferentes tiempos espaciales, varias razones molares Tol/MeOH y diferentes valores de la fracción molar de nitrógeno en el alimento, seleccionándose la correspondiente a un modelo potencial de primer orden respecto a tolueno y metanol. Asimismo, se determinó en este estudio cinético la importancia de las reacciones secundarias siguientes: descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos, desproporción de tolueno y desalquilación de xileno.

En el estudio cinético del catalizador definitivo sin desactivación, se incluyó la influencia de las etapas difusionales de reaccionantes y productos, considerando el esquema de reacciones deducido en el estudio cinético del catalizador sin modificar más la reacción de isomerización de xilenos:

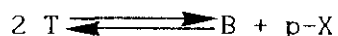
- Alquilación de tolueno con metanol:



- Descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos:



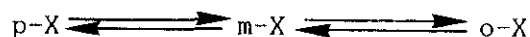
- Desproporción de tolueno a benceno y xilenos:



- Desalquilación de p-xileno:



- Isomerización de xilenos:



En este esquema se consideró que las cuatro primeras etapas tenían lugar mayoritariamente en el interior de la estructura de la zeolita y, por tanto, estaban controladas por la difusión interna, mientras que la

reacción de isomerización transcurre únicamente sobre la superficie externa del catalizador. El modelo cinético propuesto permitió reproducir las curvas de distribución de tolueno, benceno y p-xileno experimentales con un error relativo medio del 12%.

Por último, se investigó la cinética de desactivación del catalizador definitivo, utilizando los resultados experimentales obtenidos a diferentes temperaturas, tiempos espaciales, composiciones del alimento y tiempos de operación. Este estudio se realizó teniendo en cuenta un mecanismo paralelo en el que el metanol era el precursor del coque y los efectos difusionales en las reacciones del esquema que se desarrollan en el interior de la estructura de la zeolita. La resolución del modelo permitió deducir la existencia de una mayor velocidad de desactivación para las reacciones que se producían en el interior de la estructura que para aquellas que lo hacían en el exterior, como consecuencia de la acción bloqueante de moléculas de coque situadas en las cavidades de la zeolita.

2. INTRODUCCION

2. INTRODUCCION

La importancia industrial del p-xileno se debe fundamentalmente a que constituye la materia prima para la obtención de diferentes compuestos y polímeros utilizados en la fabricación de fibras y termoplásticos.

Actualmente la principal vía de obtención de p-xileno consiste en su separación de la mezcla de hidrocarburos resultante del reformado de la nafta. El p-xileno constituye un 22% de los xilenos presentes en la misma, proporción que corresponde a la del equilibrio termodinámico. Teniendo en cuenta que los tres isómeros del xileno y el etilbenceno, que también se encuentra presente en el efluente de las unidades de reformado, poseen propiedades físicas muy parecidas, resulta difícil la obtención de p-xileno con una pureza elevada necesaria en la mayoría de las aplicaciones citadas. Esta situación ha llevado a la búsqueda de alternativas para la fabricación selectiva de p-xileno, que eviten en gran manera las numerosas y complicadas etapas de separación, habiéndose desarrollado varias de ellas basadas en la utilización de la zeolita ZSM-5 como catalizador.

2.1. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS XILENOS

En la tabla 2.1 se muestran las principales aplicaciones de los xilenos, así como su distribución porcentual aproximada. Se aprecia que alrededor del 33% de la producción total de xilenos se utiliza en forma de mezcla como aditivos de gasolinas para elevar el índice de octano (16%) y como disolvente (17%), si bien esta última tiende a reducirse por razones de toxicidad. El 67% restante se destina a aplicaciones individuales de los tres isómeros (Ransley, 1984).

Entre estas últimas merecen destacarse las siguientes:

2.1.1. Aplicaciones del o-xileno.

El o-xileno se utiliza prácticamente en su totalidad para la obtención de anhídrido ftálico, útil en la fabricación de productos tan diversos como: tintes, PVC, fenolftaleína, resinas alquídicas, etc.

Tabla 2.1.

Distribución porcentual de las aplicaciones de los xilenos

Aplicación	Porcentaje (%)
Mezcla con gasolina	16
Disolventes	17
Aplicaciones individuales:	
o-Xileno	13
m-Xileno	1
p-Xileno	53

2.1.2. Aplicaciones del m-xileno.

El isómero meta es el menos utilizado de los tres isómeros. Es intermedio en la manufactura de ácido isoftálico, isoftalonitrilo, m-tolunitrilo y benzonitrilo, aunque estos dos últimos posean menor importancia. El isoftalonitrilo se utiliza principalmente en la fabricación de fungicidas. El ácido isoftálico es la base de resinas poliésteres insaturadas, muy resistentes al esfuerzo mecánico y a la corrosión.

2.1.3. Aplicaciones del p-xileno.

Comercialmente es el isómero más importante. Prácticamente toda su producción se destina a la fabricación de ácido tereftálico (45% del total) y tereftalato de dimetilo (55% del total)(C&EN, 1986). Estos compuestos presentan un gran campo de aplicación en la manufactura de películas, cintas magnéticas, electrónica, material deportivo, pinturas, tintas, adhesivos, entre otros productos.

La pureza comercial requerida para cada uno de los isómeros supera en todos los casos el 96%.

Hasta la Segunda Guerra Mundial, la principal fuente de obtención de xilenos procedía del carbón. Posteriormente, ésta fue sustituida por la

corriente efluente del reformado de fracciones petrolíferas. A partir de los años sesenta el consumo de cada uno de los isómeros se disparó, hasta que en los primeros años ochenta quedó frenado por el efecto negativo de las sucesivas crisis del petróleo y por el aumento de precio sufrido por el p-xileno como consecuencia de la existencia de una fuerte demanda del mismo con una pureza superior a la habitual, para la que no estaban preparadas las plantas productoras (C&EN, 1986). En la tabla 2.2, se muestra la evolución de la producción de xilenos y p-xileno durante los últimos quince años en EE.UU.

Tabla 2.2

Evolución del consumo de p-xileno y xilenos en EE.UU., durante el periodo 1976-89 en miles de t (Reisch, 1987, 1988, 1989, 1990)

Año	Xileno	P-xileno
1976	2497	2161
1979	2678	2445
1982	2494	2123
1984	2784	1888
1985	2405	2116
1986	2514	2265
1987	2591	2333
1988	2482	2537
1989	2627	2487

En España, sólo produce xilenos y p-xileno Cepsa en su planta de San Roque (Cádiz) con capacidades de 140,000 y 34,000 tm/año, respectivamente (Collado, 1987), consumiéndose en su totalidad por el mercado interior.

2.2. OBTENCION DE P-XILENO A PARTIR DEL REFORMADO DE NAFTAS

La separación de los isómeros orto, meta y para es relativamente complicada por la semejanza de sus propiedades físicas. La dificultad crece si además se considera la presencia de etilbenceno, compuesto muy común en las corrientes efluentes del reformado. Su punto de ebullición es 2.2 y 2.9 °C inferior a los del p-xileno y m-xileno, respectivamente, lo que no

impide que industrialmente se realice su separación empleando columnas de rectificación con más de 300 platos en condiciones de reflujo elevado.

La proximidad de los puntos de ebullición de m-xileno y p-xileno (0.7 °C) hace impensable la utilización de la destilación fraccionada como técnica de separación de xilenos.

Hasta 1970 el p-xileno se obtenía por cristalización fraccionada a baja temperatura. Dentro de los procesos utilizados industrialmente destaca el proceso Chevron que proporcionaba p-xileno de pureza superior al 99% (Ransley, 1984).

Actualmente las técnicas de adsorción continua de p-xileno en fase líquida son las más empleadas debido a que se consigue una recuperación del mismo de 90-95% en cada etapa, frente al 60-70% obtenido por cristalización fraccionada, lo que ha permitido reducir el tamaño de los diferentes equipos, especialmente el correspondiente a la unidad de isomerización.

Entre los diversos procesos desarrollados destaca el proceso Parex que utiliza un lecho fijo de zeolita de elevada selectividad, intercambiada con Ba o K, que sólo permite la entrada en sus poros del p-xileno, que queda adsorbido en el interior de la partícula de adsorbente (Broughton, 1977; Hydrocarbon Processing, 1979). El p-xileno se desorbe posteriormente mediante tolueno o p-dietilbenceno, fácilmente separables de aquel por destilación.

2.2.1. Procesos de isomerización de xilenos

El objetivo de la isomerización industrial de xilenos es la conversión de la corriente C_8 aromática procedente de la unidad de purificación de p-xileno, empobrecida en este compuesto, en otra corriente en la que la proporción de los isómeros corresponda a la del equilibrio termodinámico (24% para, 54% meta y 22% orto).

Cronológicamente se han desarrollado dos tipos de procesos industriales que se diferencian en el tipo de catalizador utilizado.

i) Procesos basados en catalizadores de sílice-alúmina

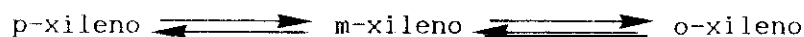
Este proceso, prácticamente en desuso, tiene como ventajas más sobresalientes su simplicidad y el bajo coste del catalizador utilizado y como principales inconvenientes la elevada desactivación del catalizador y la importancia de las reacciones secundarias, como la desproporción de xilenos, que afecta al 10% del total de xilenos alimentados al reactor.

ii) Procesos basados en catalizadores de zeolita ZSM-5

Con el desarrollo por la compañía Mobil Oil de diversas aplicaciones de la zeolita ZSM-5, aparecieron dos procesos de isomerización de xilenos: proceso MVPI, de isomerización en fase vapor, y proceso MLPI, de isomerización a baja presión (Ransley, 1984).

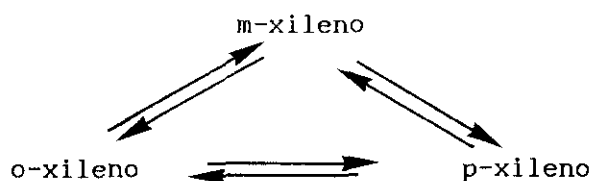
Los catalizadores de zeolita ZSM-5 han desplazado a los basados en sílice-alúmina por sus mejores rendimientos: elevadas selectividad y actividad catalítica y gran estabilidad térmica. La elevada selectividad de estos catalizadores inhibe reacciones secundarias de desaparición de xilenos, y favorece, por el contrario, la reacción de desproporción de etilbenceno evitándose de este modo su acumulación en las corrientes de reciclo (Chen y Degnan, 1988).

Desde el punto de vista mecanístico, también pueden establecerse diferencias (Bhatia y Sreedharan, 1987). Se ha observado que en aquellos catalizadores con un tamaño de poro superior a 10 Å, como es el caso de la sílice-alúmina, la isomerización tiene lugar mediante reacciones en serie:



en las que no hay posibilidad de interconversión entre los isómeros orto y para.

En catalizadores con menor tamaño de poro, como las zeolitas mordenita o ZSM-5, el proceso transcurre a través de una secuencia de reacciones acopladas:



Estas diferencias condicionan la forma de los modelos cinéticos aplicados a cada caso.

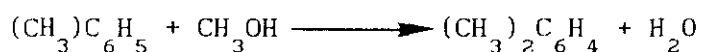
2.3. OBTENCION DE XILENOS A PARTIR DE TOLUENO

La bajada que el precio del tolueno experimentó en la pasada década respecto a productos como el benceno y el xileno fue un incentivo para el desarrollo de procesos como la desproporción de tolueno o la alquilación de tolueno con metanol, con producción de xilenos (Chen y Degnan, 1988).

El mayor valor añadido de los productos obtenidos en la desproporción, benceno y xileno, frente a los obtenidos en la alquilación con metanol: xilenos y agua, así como el coste adicional que supone emplear metanol en este último caso, justifican que hasta el presente sólo se haya implantado industrialmente el primero de estos procesos.

2.3.1. Alquilación de tolueno con metanol

La reacción de alquilación de tolueno con metanol



transcurre según un mecanismo de iones carbonio, con formación de dos fases: una acuosa y otra orgánica. Los catalizadores utilizados en esta reacción, por tanto, son de carácter ácido.

Los primeros catalizadores utilizados fueron de tipo Friedel y Crafts, en particular AlCl_3 y HCl como activador (Pitzer y Scott, 1943; Schriesheim, 1961; Pines, 1981). Estos catalizadores presentaban serios inconvenientes por su elevada corrosividad y poder contaminante, por lo que fueron sustituidos por catalizadores de sílice-alúmina (Kieth y col., 1972; Tabler y Johnson, 1972). Sin embargo, la escasa selectividad de

éstos y su rápida desactivación provocaron que con la aparición de los catalizadores basados en zeolitas, entraran en desuso rápidamente.

Los catalizadores de zeolita ofrecían una mayor actividad catalítica, una mejor resistencia a la desactivación, una selectividad superior hacia la formación de xilenos, y lo que era más importante, mostraban una cierta selectividad hacia la formación del isómero p-xileno.

Dentro de las diferentes zeolitas: zeolita 13X, zeolita Y, zeolita Fu-1, zeolita ZSM-5 y zeolita ZSM-8 la más utilizada en este proceso es la ZSM-5 (Kaeding y col., 1981a). La modificación de esta zeolita permite obtener selectividades hacia el isómero para superiores al 90%.

2.3.2. Desproporción de tolueno

Las primeras aplicaciones industriales utilizaban catalizadores de sílice-alúmina, muy poco selectivos. Estos fueron sustituidos por catalizadores basados en las zeolitas mordenita y ZSM-5 (Chen y Degnan, 1988). De este modo se ha desarrollado un nuevo proceso industrial (Olson y Haag, 1984), que permite obtener selectividades hacia el p-xileno próximas al 80%, frente al 24% obtenido con catalizadores no selectivos.

En recientes investigaciones sobre esta reacción realizadas en nuestro Departamento se ha logrado preparar catalizadores de zeolita ZSM-5 modificada capaces de alcanzar paraselectividades superiores al 92% (Serrano, 1990).

La reacción de alquilación de tolueno con metanol puede suponer una mejora apreciable ya que permite conseguir rendimientos superiores, manteniendo en niveles similares la paraselectividad (Kaeding y col., 1984), tal y como se muestra en la tabla 2.3, en la que se comparan resultados de laboratorio obtenidos con los dos procesos citados.

Tabla 2.3

Comparación de los resultados alcanzados en la reacción de desproporción de tolueno y alquilación de tolueno con metanol, utilizando un catalizador de zeolita ZSM-5 modificado con Mg (Kaeding y col., 1984).

Condiciones	Desproporción	Alquilación
Temperatura, °C	550	600
Presión	atmosférica	atmosférica
Razón molar Tolueno/MeoH	-	2
Conversión de tolueno (%)	5	29
Composición relativa (%):		
p-xileno	88	86
m-xileno	10	10
o-xileno	2	4

2.4. ZEOLITA TIPO ZSM-5

2.4.1. Estructura

La zeolita ZSM-5, perteneciente al grupo pentasil, es un aluminosilicato sintético (Argauer y Landolt, 1972), cuya unidad estructural contiene doce unidades fundamentales (SiO_4 ó AlO_4) enlazadas a través de los oxígenos, tal y como se muestra en la figura 2.1.a. Estas unidades se unen por las aristas, formando primero cadenas (figura 2.1.b) y luego, mediante una operación de inversión, planos estructurales (figura 2.1.c) que, a su vez, se unen hasta formar la estructura tridimensional definitiva.

La zeolita ZSM-5 posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica (5.7 x 5.1 Å) y otro en zig-zag de sección casi circular (5.4 x 5.6 Å) que discurre en la dirección (001) (figura 2.1.d), aunque, tal y como muestra Csicsery (1971), el diámetro efectivo en sus aplicaciones catalíticas oscila entre 6.9 y 7.2 Å.

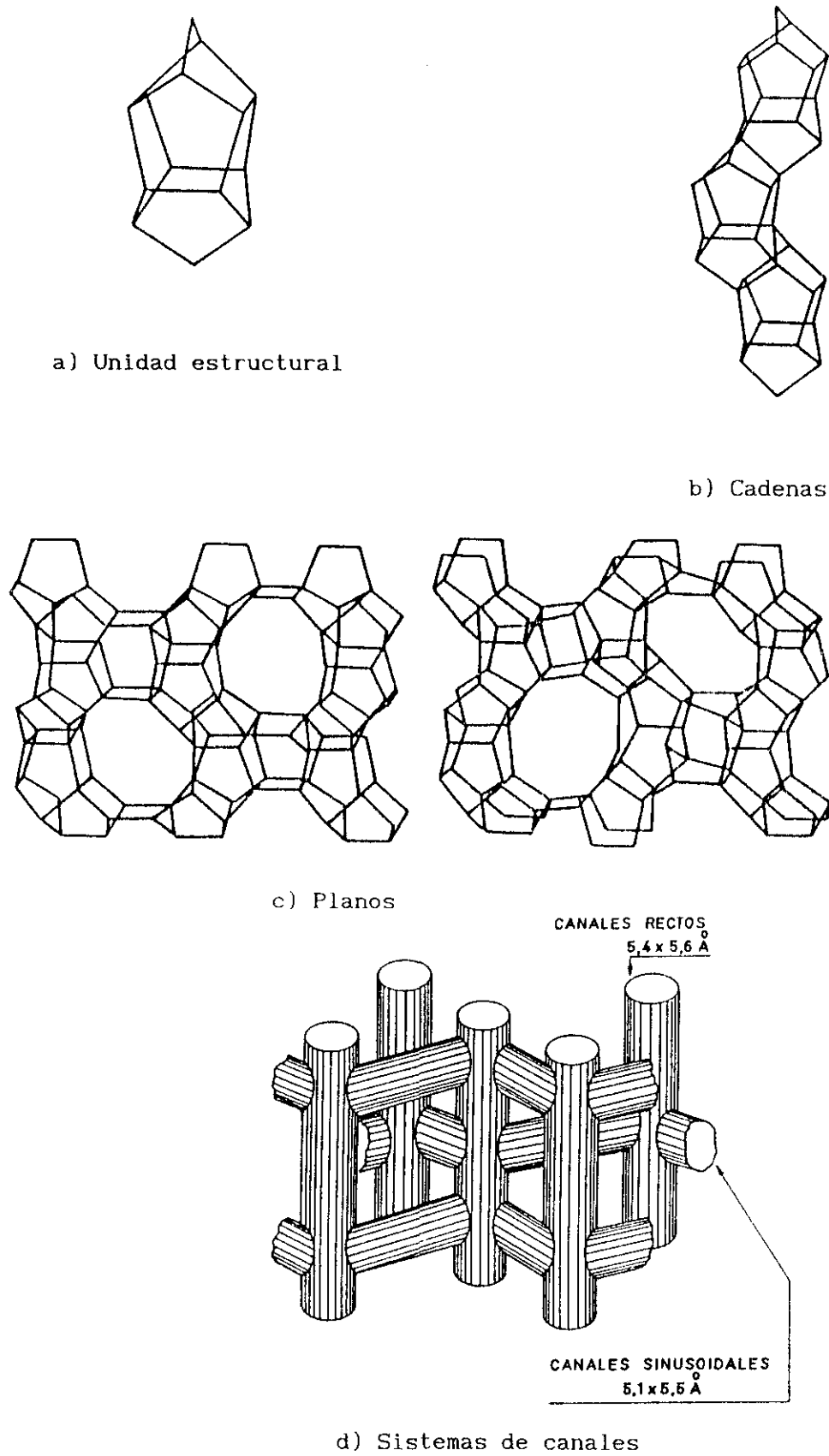


Figura 2.1. Estructura de la zeolita ZSM-5

El aluminio que forma parte de estas estructuras, por su carácter de ion trivalente, origina un defecto de carga negativa que tiene que ser compensada por un catión con objeto de mantener la neutralidad eléctrica (Gutiérrez Ríos, 1978).

Desde el punto de vista de sus aplicaciones catalíticas, la zeolita ZSM-5 pertenece al grupo de las zeolitas con tamaño de poro medio (inferior a 6.3 Å). La uniformidad de tamaño de poro y su estructura bien definida confieren a esta zeolita propiedades de tamiz molecular, permitiendo la difusión de aquellas moléculas de tamaño efectivo inferior a la sección de paso del poro, lo que justifica su empleo como catalizador en procesos petroquímicos, que precisan elevadas selectividades.

En la tabla 2.4 se recogen los diámetros mínimos de algunos hidrocarburos alquilaromáticos (Csicsery, 1970).

TABLA 2.4
Sección mínima de algunos hidrocarburos alquilaromáticos

Hidrocarburos	Mínima sección de paso (Å)
Benceno	7.0
Tolueno	7.0
Etilbenceno	7.0
o-Xileno	7.6
m-Xileno	7.6
p-Xileno	7.0
1,2,3-trimetilbenceno	8.1
1,2,4-trimetilbenceno	7.6
1,3,5-trimetilbenceno	8.6

2.4.2. Activación de la zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5, sintetizada en forma sódica, NaZSM-5, carece prácticamente de actividad catalítica (Oblad, 1972), por lo que ha de someterse a un proceso de activación que consta, generalmente, de tres etapas:

- Tratamientos previos: térmico o químico
- Intercambio iónico
- Calcinación

i) Tratamientos previos

Se eliminan, generalmente por calcinación, los restos orgánicos procedentes del gel de síntesis e iones inorgánicos retenidos en la estructura de la zeolita. Esta etapa es especialmente importante en aquellas zeolitas ZSM-5 sintetizadas en presencia de iones tetrapropilamonio (Chu y Dwyer, 1982), aunque también se considera necesaria cuando se utiliza etanol como promotor.

ii) Intercambio iónico

El tipo de catión que se introduce en la red cristalina posee gran importancia, porque influye significativamente sobre la selectividad de la reacción de alquilación de tolueno con metanol:

- Las zeolitas intercambiadas con iones alcalinos y alcalino-terreos (Na, K, Cs, Rb) favorecen la alquilación de cadenas carbonadas unidas al núcleo aromático (King y Garcés, 1986; Engelhardt y col., 1987; Davis y Miekzarski, 1990). En el caso que nos ocupa, favorecerían la formación de etilbenceno.

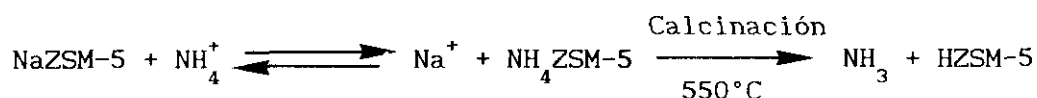
- El intercambio iónico con protones favorece la alquilación del núcleo aromático.

Atendiendo a estas diferencias, Giordano y col. (1987), clasificaron las zeolitas según la electronegatividad de Sanderson del catión incorporado a la red (Sint) determinada de acuerdo con el método propuesto por Hočevar y Drzaj (1982). Estos autores proponen que aquellas zeolitas intercambiadas principalmente con cationes con un valor de Sint < 3.6 (alcalinos y alcalino-terreos), favorecen las reacciones de alquilación laterales del anillo aromático, mientras que aquellas zeolitas que presentaban una Sint > 3.6 (zeolitas ácidas), favorecen las reacciones de alquilación sobre el anillo aromático.

De acuerdo con esto las reacciones de alquilación de la cadena lateral tienen lugar, principalmente, sobre centros de carácter básico; mientras que las reacciones de alquilación del anillo aromático tienen lugar sobre centros ácidos tipo Brönsted.

Los diferentes métodos de intercambio iónico de la zeolita de la forma sódica a la protónica, se pueden clasificar en dos grandes grupos (Rajadhyaksha y Anderson, 1980):

a) Transformación de la forma sódica en amónica y calcinación posterior de ésta para obtener la forma protónica:



La eliminación del catión sodio se consigue por intercambio con disoluciones acuosas de ion amonio, aportado por diferentes sales (NH_4Cl , NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fundamentalmente). Es un método laborioso porque requiere repetir varias veces la operación para alcanzar el intercambio total.

b) Transformación directa de la forma sódica en la forma ácida por intercambio iónico con ácidos diluidos (HCl , HNO_3 , etc.). Algunos autores (Védrine y Naccache, 1978; Choudary y Nayak, 1985) pensaban que este tratamiento daba lugar a procesos de desaluminización de la red cristalina de la ZSM-5, muy frecuente en zeolitas de baja relación Si/Al (zeolitas A, X e Y). Von Ballmos (1981) mostró que sólo en condiciones muy severas (concentraciones de protones en el medio superiores a 1 M, temperaturas de tratamiento próximas a 100 °C y elevados tiempos de contacto, del orden de 48 h) se podría presentar la desaluminización de parte de la estructura de la zeolita ZSM-5.

iii) Calcinación de zeolita a temperatura elevada

Con este proceso se consigue un catalizador térmicamente estable. El posible desarrollo de cambios en la composición química, estructurales, etc, en un catalizador sometido a altas temperaturas obliga a realizar la calcinación a una temperatura, como mínimo, igual a la máxima temperatura

de reacción (Serrano, 1990).

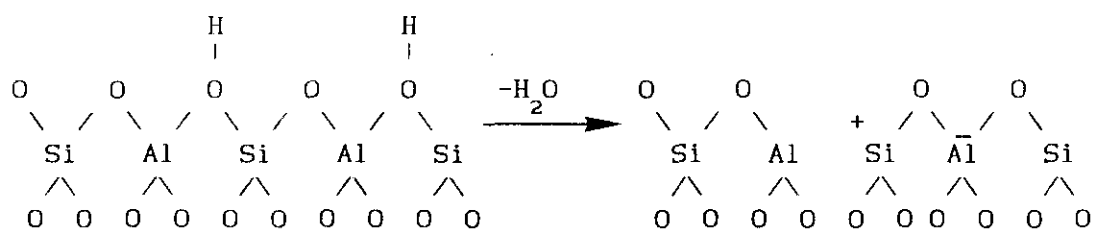
2.4.3. Estructura ácida de la zeolita ZSM-5

El intercambio del ión sodio de la zeolita ZSM-5 por un protón, le confiere actividad en aquellas reacciones cuyo mecanismo transcurre vía iones carbonio.

En general, la acidez de una zeolita está relacionada con los átomos de aluminio presentes en su red cristalina. Sin embargo, no todos los centros ácidos de la zeolita poseen igual actividad, y por tanto, no todos son capaces de catalizar una reacción química dada, sino solamente aquéllos que posean una fuerza suficiente para ello. La fuerza de un centro ácido asociado a un átomo de Al de la red depende del entorno que le rodea, admitiéndose que la carga positiva sobre un átomo de hidrógeno y, por tanto, su acidez, aumentan cuanto menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en sus proximidades, es decir, cuanto mayor es la relación Si/Al de la zeolita. (Barthomeuf y Beaumont, 1973; Senchenya y col., 1986). Se ha definido el coeficiente de efectividad de una zeolita (α_0), como una medida del grado de interacción entre los átomos de aluminio de la red, de forma que si la relación Si/Al es suficientemente elevada, este parámetro se aproxima a la unidad y se puede considerar que todos los centros ácidos tienen la misma fuerza (Barthomeuf, 1987).

En el caso de la zeolita ZSM-5, y a diferencia de otros tipos de zeolita, la concentración de átomos de aluminio es muy baja y se puede modificar en varios órdenes de magnitud simplemente por variación de las condiciones de síntesis, sin necesidad de recurrir a técnicas de desaluminización. Según Barthomeuf (1987), en esta zeolita se puede considerar que el coeficiente de efectividad vale la unidad para relaciones $Al/(Al+Si) < 0.095$, equivalente a $Si/Al < 9.53$.

El tratamiento de la zeolita a temperatura elevada provoca una deshidroxilación de una parte de los centros ácidos, originándose una estructura con átomos de silicio tricoordinados que actúan como centros de Lewis:



La estequiometría de la reacción de deshidroxilación y la menor acidez de los centros generados explican la pérdida de actividad catalítica que suelen experimentar las zeolitas en el transcurso de este proceso.

Otra diferencia importante entre los dos tipos de centros ácidos mencionados es su disposición espacial, de modo que los centros Brönsted se considera que están situados en la parte exterior de la estructura, mientras que los centros Lewis se localizan en el interior de la red cristalina, como se representa esquemáticamente en la figura 2.2. (Hashimoto y col., 1988).

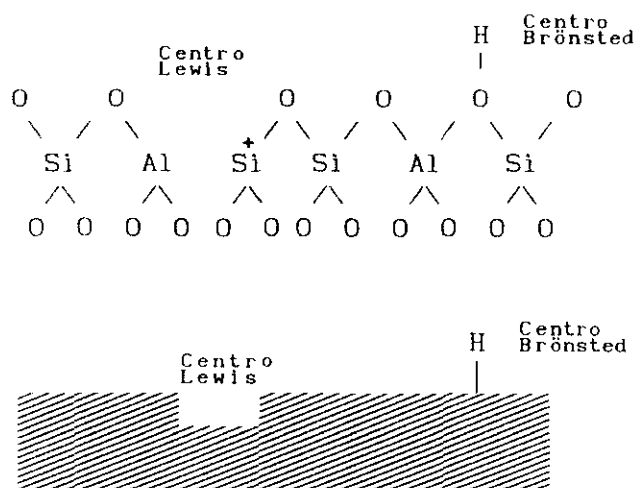


Figura 2.2. Localización de los centros Brönsted y Lewis en la estructura de la zeolita.

Recientemente, varios autores han señalado que la interacción entre diferentes tipos de centros ácidos de la zeolita ZSM-5 generan centros superácidos con una elevada actividad específica. Así Meshram y col. (1986) han observado que la relación entre la concentración de centros ácidos y

la concentración de átomos de aluminio es netamente inferior a la unidad. Estos fenómenos se atribuyen a especies de aluminio situadas fuera de la red cristalina, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, que interactúan con los centros ácidos de Brönsted, originando un nuevo tipo de centros de acidez más elevada. Dado que los centros ácidos fuertes, asociados a átomos de aluminio de la red, están situados en la zeolita ZSM-5 en las intersecciones de los canales, se ha propuesto que la probabilidad de existencia de especies de aluminio extrarred se incrementa notablemente para contenidos en aluminio superiores a 4 átomos por celdilla unidad.

Estas especies de aluminio se generan habitualmente durante los procesos de activación de la zeolita (calcinación, desaluminización...) (Sendoda y Ono, 1988). Estos autores observaron que cuando se utilizaban catalizadores obtenidos por calcinación de NH_4 -ZSM-5 a diferentes temperaturas comprendidas en el intervalo 300-700 °C, los tratados a 400 °C y 580 °C mostraban una mayor actividad catalítica. El máximo correspondiente a 400 °C se relaciona con la concentración más elevada de grupos hidroxilo en el catalizador (centros Brönsted, originados por la eliminación de NH_3 que conduce a HZSM-5). A temperaturas superiores esta concentración se reduce, debido a la deshidroxilación de dichos centros, que se transforman en centros Lewis. Asimismo, simultáneamente crece la proporción de átomos de aluminio extrarred. La interacción entre éstos y los grupos hidroxilo restantes incrementa su fuerza ácida, lo que justifica el máximo de actividad a 580 °C. A partir de 610 °C la cantidad de grupos OH se reduce drásticamente, con la consiguiente pérdida de actividad catalítica.

2.5. METODOS DE DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

El estudio y cuantificación de la acidez superficial de los sólidos utilizados como catalizadores y soportes ha sido objeto de una extensa investigación en las últimas cuatro décadas. En un principio, la acidez fue considerada una propiedad de carácter iónico de los catalizadores, responsable de su actividad para la transformación de hidrocarburos. Hoy en día está establecido que la acidez juega un importante papel en todas las reacciones orgánicas que ocurren sobre los catalizadores sólidos, a través

de intermedios carbocatiónicos (Kijenski y Baiker, 1989).

Se han propuesto numerosos métodos para determinar la acidez de las superficies sólidas, basados en diferentes principios físico-químicos. Ninguno de ellos puede considerarse universal, presentando cada uno características individuales que les hacen más apropiados para ciertos tipos de determinación.

Estos métodos pueden agruparse atendiendo a su fundamento físico-químico del siguiente modo:

A. METODOS BASADOS EN LA ADSORCION DE BASES

- A.1. Espectroscopía IR de adsorción-desorción de piridina.
- A.2. Desorción de amoniaco a temperatura programada.
- A.3. Valoración calorimétrica.
- A.4. Valoración potenciométrica.

B. METODOS BASADOS EN LA VALORACION CON BASES

- B.1. Indicadores de Hammett.
- B.2. Valoración con indicadores.

C. METODOS BASADOS EN LA DETERMINACION DE GRUPOS OH

- C.1. Métodos químicos.
- C.2. Espectroscopía IR, Rayos X, RMN.
- C.3. Métodos químico-espectroscópicos (IR, RMN).

D. METODOS BASADOS EN LA COMPARACION DE DATOS CINETICOS EN REACCIONES PATRON

2.5.1. Metodos basados en la adsorción de bases

Se utilizan frecuentemente para el estudio de la acidez superficial. La adsorción puede efectuarse en fase gas o líquida (en disolventes no acuosos). Generalmente, las propiedades ácidas se caracterizan a partir de

la capacidad de adsorción, o del calor de adsorción.

Las bases más utilizadas como adsorbente son las aminas, tales como el amoníaco, la piridina, o la n-butilamina, todas ellas de carácter básico débil y con un par de electrones libres situados sobre el nitrógeno, que pueden interaccionar con protones y con centros aceptores de electrones.

i) Espectroscopía infrarroja

Este procedimiento consiste en saturar con piridina a temperatura ambiente muestras del catalizador previamente desgasificadas (también puede utilizarse amoníaco (Nunan y col., 1984)). Después de eliminar la piridina adsorbida físicamente mediante alto vacío a 150 °C, se calienta la muestra en varios pasos para desorber progresivamente la piridina quimisorbida, registrándose al final de cada uno de ellos el espectro IR y analizando la intensidad de las bandas más características:

- 1540 cm^{-1} . Piridina adsorbida sobre centros Brönsted.
- 1450 cm^{-1} . Piridina coordinada a centros Lewis.

Esta técnica, una de las desarrolladas primeramente, se aplica extensamente en la actualidad a pesar de requerir una instalación experimental relativamente compleja.

ii) Desorción de amoníaco a temperatura programada

El método consiste en registrar por cromatografía de gases la desorción de amoníaco de una muestra del catalizador previamente saturada del mismo. El sólido se coloca en un microrreactor y una vez desgasificado se satura de amoníaco puro. Seguidamente se calienta a velocidad constante en corriente de nitrógeno, siguiéndose la desorción de amoníaco mediante un detector de conductividad térmica. Simultáneamente se determina por valoración ácido-base la cantidad total de amoníaco desorbido entre 298 y 823 K (Topsoe y col, 1981), obteniéndose tres picos que representan sucesivamente la desorción de los centros débiles, medios y fuertes.

Este procedimiento también se utiliza ampliamente en catálisis pues

proporciona valores semicuantitativos de la acidez. La instalación utilizada es bastante sencilla y versátil, pero los resultados dependen en gran manera de las velocidades de transferencia de calor y de materia en el microrreactor.

iii) Valoración calorimétrica

Es un método que estudia la adsorción de bases en solución. Se basa en la suposición de que la fuerza ácida se relaciona directamente con el calor de adsorción (o desorción) de una base.

El procedimiento consiste (Badshi y Gavalas, 1976) en neutralizar los centros ácidos del catalizador con n-butilamina en un calorímetro isoter-mo, midiendo el aumento de temperatura producido tras la adición de pequeñas cantidades del reactivo al calorímetro. A partir de la variación de temperatura puede estimarse el calor desprendido durante el proceso.

Chessick y Zettlemyer, (1958), propusieron un método para el cálculo de la distribución de fuerza ácida basándose en el aplicado por Drain y Morrison (1951) para el estudio de las propiedades termodinámicas de ad-sorción de argón sobre diversas superficies. Este método relaciona la fuerza ácida con el calor de adsorción desprendido, de forma que la función de distribución de los distintos tipos de centros viene expresada por la inversa de la pendiente de la curva $\Delta H_d - N$:

$$\frac{dN}{d(\Delta H_d)} = g(\Delta H_d)$$

Este método proporciona valores cuantitativos de la acidez y de la distribución de fuerza ácida aceptables, aunque puede estar sujeto a gran-des errores experimentales. Hay que considerar la posibilidad de una ad-sorción irreversible de n-butilamina en los poros de las zeolitas de pe-queño tamaño de poro y que podría llegar a bloquear el sistema de canales de la zeolita.

iv) Valoración potenciométrica.

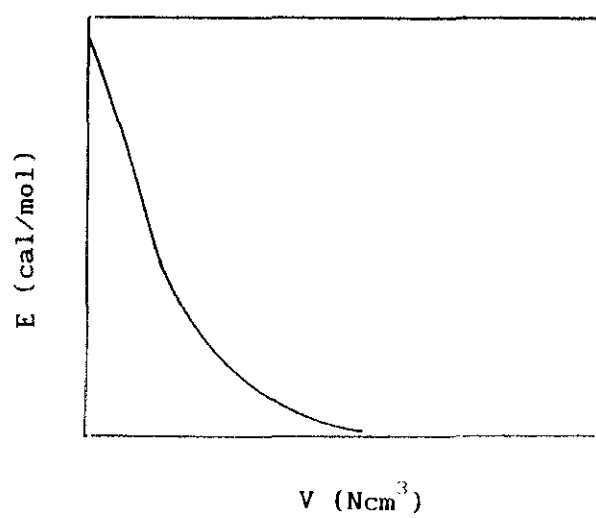
Este método puede considerarse una variante del método de valoración calorimétrica con n-butilamina. En este caso se registra la variación de potencial de electrodo cuando se valora un catalizador ácido con dicha base.

El procedimiento consiste en suspender la zeolita ácida en un disolvente apolar e ir registrando en un pH-metro las variaciones de potencial (E) producidas al ir añadiendo cantidades diferenciales de una disolución de n-butilamina en el mismo disolvente. El punto final de la valoración se obtiene al alcanzarse el potencial de electrodo correspondiente al disolvente puro.

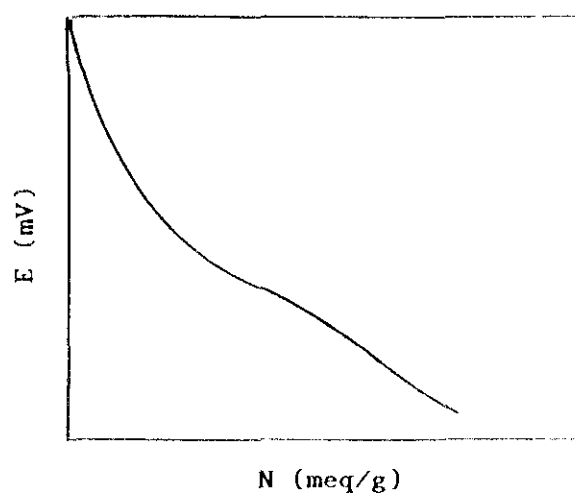
La interpretación de los resultados obtenidos, se basa en el método propuesto por Cid y Pechi, (1985). El potencial de electrodo inicial indica la máxima fuerza ácida de los centros superficiales; la cantidad de base utilizada en la valoración N (meq. base/g sólido) indica el número total de centros ácidos valorados. Conociendo el área específica del sólido, se puede calcular la densidad de centros ácidos.

Para obtener la distribución de fuerza ácida en los centros activos del catalizador, el método potenciométrico se apoya en el método de valoración calorimétrica aplicado por Chessick y Zettlemyer, (1958), asimilando la curva potenciométrica obtenida en la valoración a la curva diferencial calorimétrica de adsorción de n-butilamina en catalizadores sólidos (figura 2.3).

El método proporciona una medida semicuantitativa del número de centros ácidos fuertes y débiles, que podrían relacionarse con los centros Brönsted y Lewis. Presenta una clara ventaja sobre los restantes métodos por la sencillez del equipo experimental utilizado. Su mayor inconveniente es que no permite evaluar la fuerza ácida a las temperaturas reales de reacción, a las que la distribución de centros ácidos puede ser diferente.



a)



b)

Figura 2.3. Comparación entre la curva diferencial calorimétrica de adsorción de n-butilamina (a) y la curva potenciométrica de distribución de fuerza ácida (b).

2.5.2. Metodos basados en la valoración con bases

El fundamento de estos métodos consiste en registrar las variaciones en la acidez del catalizador cuando sus centros ácidos son envenenados con una base.

i) Método de los indicadores de Hammett

El método de los indicadores de Hammett fue introducido por Tamele (1950) y desarrollado posteriormente por Benesi (1957) para la medida de la acidez de catalizadores no coloreados. Consiste en envenenar los centros ácidos del catalizador, previamente desgasificado, con una base como el amoníaco o la 2,6-dimetilpiridina. A continuación se elimina la base adsorbida físicamente y se mantiene el catalizador en suspensión en una disolución de un indicador de Hammett en un disolvente apolar.

La concentración del indicador de Hammett utilizado se analiza por espectroscopía ultravioleta a la longitud de onda adecuada para el mismo. Partiendo de distintas concentraciones iniciales de cada indicador se obtiene la isoterma de quimisorción correspondiente al mismo. La diferencia entre la cantidad adsorbida en el catalizador libre y en la muestra envenenada con amoníaco proporciona la cantidad total de centros ácidos, mientras que la diferencia entre aquella y en la muestra envenenada con 2,6-dimetilpiridina, conduce a la cantidad de centros Brönsted, pues esta base, por impedimento estérico, es incapaz de envenenar los centros Lewis.

Este método es de gran complejidad experimental y lento en su ejecución, y además requiere un complicado tratamiento matemático en su interpretación. Otra limitación muy importante es el elevado diámetro molecular de los indicadores, que impide su difusión dentro de los poros de la zeolita.

ii) Método de valoración con aminas

En este método se valora la acidez del catalizador con una base como la n-butilamina en un disolvente apolar observando el viraje de color del indicador. Este procedimiento proporciona la acidez total del catalizador

superior al pK_a del indicador y se lleva a cabo añadiendo porciones alícuotas de base con distintos indicadores de diferente valor de pK_a (Blanes, 1985).

Los resultados obtenidos con este método son poco fiables pues se establece una competencia entre la adsorción de la base y del indicador, lo que imposibilita la obtención de una medida verdadera.

2.5.3. Métodos basados en la determinación de grupos OH^-

Los grupos OH^- distribuidos en la superficie de un catalizador constituyen los centros ácidos de Brönsted y son los responsables de sus propiedades catalíticas. La determinación de estos grupos hidroxilo superficiales constituye virtualmente el único procedimiento para discernir entre los centros ácidos de Brönsted y Lewis. Son métodos muy fiables y de gran exactitud, aunque aún no han sido aplicados en catálisis, encontrando su mayor campo de aplicación en estudios estructurales y de cristalinidad de los tamices moleculares.

i) Métodos químicos

Esencialmente consisten en la reacción con algún reactivo fácilmente identificable o en la valoración con agentes estándar. Entre algunos ejemplos pueden citarse la reacción con cloruro de tionilo, vapores de potasio o la valoración con el reactivo de Karl-Fischer.

ii) Métodos espectroscópicos

En este apartado pueden incluirse tanto los métodos espectroscópicos como los químico-espectroscópicos. Los primeros registran una señal producida por la presencia de los grupos OH , mientras que los segundos lo hacen a partir de los complejos producidos al modificar la muestra con diversos compuestos.

Los métodos espectroscópicos de mayor difusión son el infrarrojo, los rayos X y la resonancia magnética nuclear. Son especialmente indicados para estudios estructurales de los cristales de zeolita. En consecuencia su

mayor campo de aplicación se encuentra en la química inorgánica, aunque en catálisis sus resultados serían enormemente útiles, si bien una investigación de estas características supone una compleja instalación experimental y un extenso análisis matemático de los resultados.

2.5.4. Metodos basados en la velocidad de reacciones patrón

En ciertos casos la actividad de un catalizador en una reacción patrón puede relacionarse directamente con el número y distribución de los centros ácidos sobre su superficie. Asimismo existen ciertas reacciones proporcionan información sobre la influencia de factores no químicos, tales como las limitaciones difusionales.

Las reacciones más utilizadas son la isomerización de alquenos, la deshidratación de alcoholes y el craqueo de hidrocarburos alifáricos.

Estos métodos son muy específicos y no son capaces de determinar separadamente el número y la fuerza de los distintos centros, sino solamente una combinación de ambos.

2.5.5. Aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5. Selectividad de forma

La importancia de la zeolita ZSM-5 como catalizador se basa en varias propiedades fundamentales como son:

- Estructura cristalina y de poro bien definida.
- Elevada estabilidad térmica.
- Capacidad de intercambio iónico que permite la introducción de cationes con diferentes propiedades catalíticas y tamaño, capaces de modificar el diámetro de poro efectivo, favoreciendo de este modo la transformación de reaccionantes y formación de productos de menor tamaño.
- Elevada superficie específica, superior a $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

El concepto de selectividad de forma fue aplicado por primera vez en

1960 por Weisz y Frilette (1960) a aquéllos catalizadores basados en zeolitas que presentan la mayor proporción de centros activos en el interior del sistema de canales y que por la uniformidad de estos sólo permiten la difusión de aquellas moléculas de menor tamaño que la sección de paso, favoreciendo por este motivo, unas reacciones en detrimento de otras.

Se han descrito cuatro tipos de selectividad de forma (Csicsery, 1985, Ward, 1984):

- *Selectividad hacia reactantes*

Esta selectividad de forma se presenta cuando sólo parte de las moléculas del reactante pueden difundirse a través de los poros del catalizador.

- *Selectividad hacia productos*

Este tipo de selectividad aparece cuando alguno de los productos formados dentro del sistema de poros es demasiado grande para poder difundirse hacia el exterior de la zeolita. Estas moléculas de gran tamaño o bien son convertidas en moléculas más pequeñas, o bien bloquean los poros del catalizador, desactivándolo. En el primer caso también se pueden convertir en coque con la consiguiente pérdida de actividad del catalizador.

- *Selectividad debida a la aparición de estados de transición restringidos*

Este tipo de selectividad de forma se caracteriza porque influye más en la etapa química del proceso que en la etapa difusional, impidiendo así la formación de aquellos intermedios de reacción con un tamaño superior al poro de la zeolita e inhibiendo las reacciones que transcurren a través de ellas. Esta selectividad es la causante de que en zeolitas de tamaño de poro pequeño no se deposite coque en el interior del sistema de canales, al no poder formarse los precursores del mismo.

En la figura 2.4 aparecen esquematizados los tres tipos de selectividad de forma hasta ahora descritos.

- *Selectividad por control del movimiento molecular*

Este tipo de selectividad se relaciona con la existencia de dos sistemas de poros de diferente tamaño en el interior del catalizador, situación que se presenta en la zeolita ZSM-5. Esto hace que las moléculas, según su tamaño, puedan acceder o salir por uno o por los dos tipos de canales. Así ocurre, por ejemplo, con la alquilación de tolueno con metanol (Derouane y col., 1981), en las que las moléculas de reactantes podrían entrar a través de uno de los tipos de canales (metanol), saliendo los productos por el otro (p-xileno) aumentando la velocidad de reacción al disminuir la contradifusión molecular.

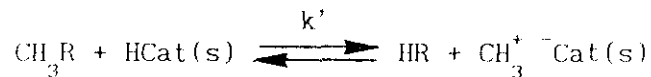
La medida de la selectividad de forma se realiza evaluando la velocidad relativa de craqueo de 3-metilpentano respecto a la del n-hexano. El cociente entre dichas velocidades aumenta al disminuir el tamaño de los poros de la zeolita.

2.6. ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL

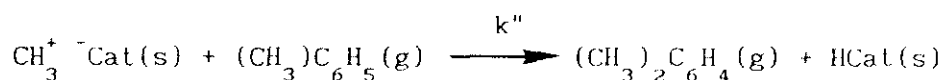
2.6.1. Estudio de la reacción

La reacción de alquilación de tolueno con metanol transcurre a través de carbocationes, siendo catalizada, en consecuencia por compuestos ácidos de tipo Brönsted (Datka y col., 1988).

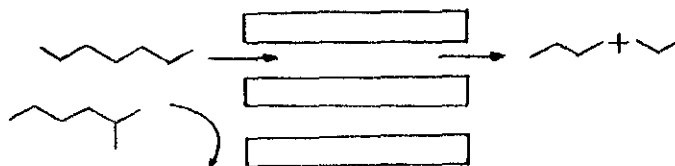
Cuando los reactantes se encuentran en fase gas y el catalizador es un sólido, el mecanismo de reacción es de tipo Rideal (Kaeding y col., 1981a; Fraenkel, 1990):



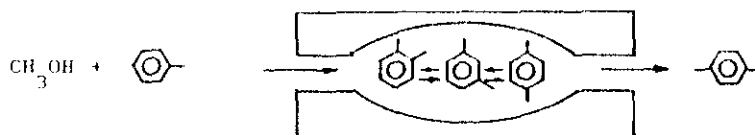
donde $\text{R} = \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5$



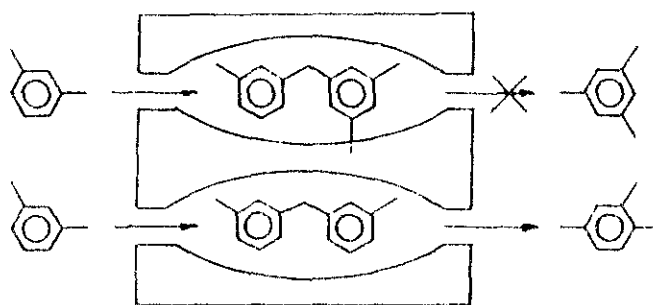
El proceso global de formación de xilenos puede transcurrir por dos mecanismos diferentes (Cavallaro y col., 1987):



a) Hacia reaccionantes



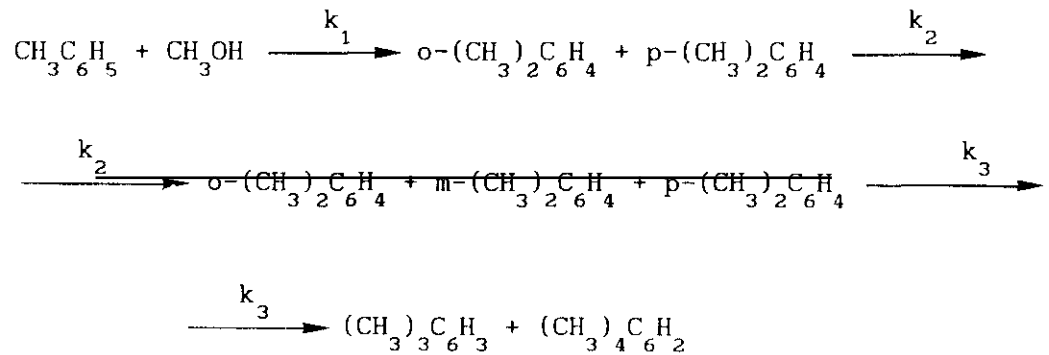
b) Hacia productos



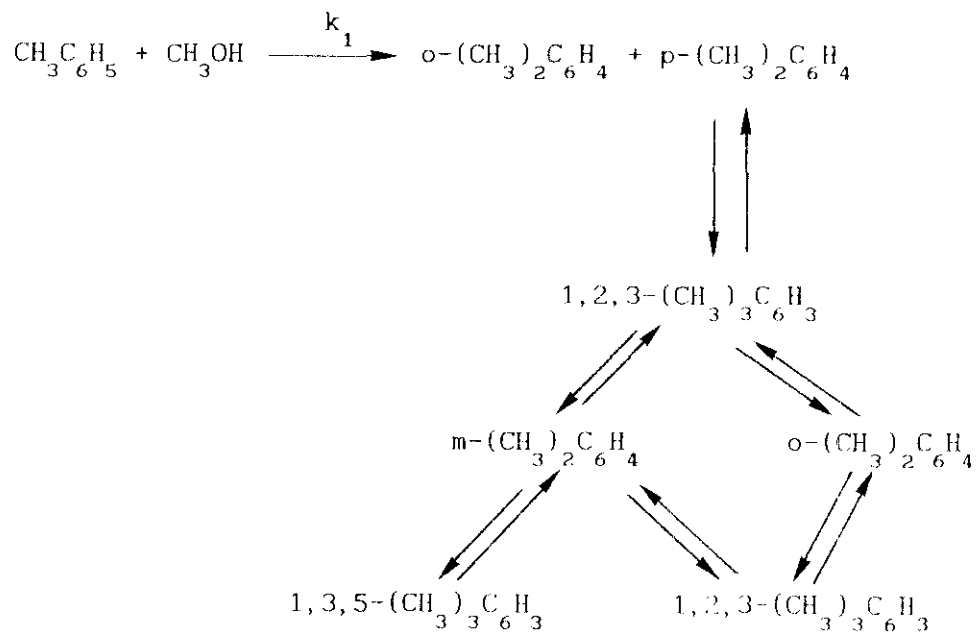
c) Aparición de estados de transición restringidos

Figura 2.4. Tipos de selectividad de forma.

- *Mecanismo en serie:* (tiene lugar cuando la concentración de metanol es baja):

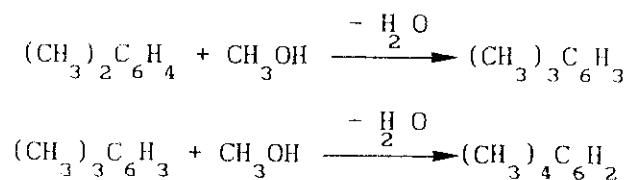


- *Mecanismo paralelo:* (aparece a elevadas concentraciones de metanol) (Csicsery, 1969):

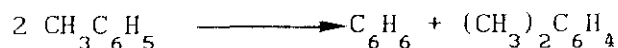


Además, de acuerdo con Kaeding y col. (1981a), pueden darse varias reacciones secundarias:

* Alquilación de xilenos y trimetilbencenos con metanol:



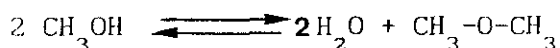
* Desproporción de tolueno con formación de xileno y benceno:



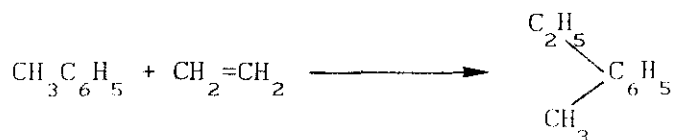
* Desalquilación de tolueno a benceno, (parece normalmente a elevadas temperaturas)



* Descomposición del metanol a dimetiléter y olefinas gaseosas:



* Alquilación de tolueno con etileno:



* Alquilación de benceno con etileno:



Cuando la relación molar tolueno/metanol es baja, menor que dos, el metanol se encuentra en concentraciones significativas en la mezcla reaccionante y provoca una deposición de coque creciente a medida que transcurre la reacción, lo que generalmente favorece la paraselectividad (Kaeding, 1981a; Fraenkel, 1990). En algunos casos para tiempos de operación muy grandes, pueden aparecer máximos de paraselectividad (Ducarme y Védrine, 1985).

En general, la inclusión de hidrógeno como agente diluyente disminuye en gran medida la deposición de coque (Prasada Rao y col., 1989).

Desde el punto de vista cinético, se han propuesto tres tipos de modelos para ajustar los resultados experimentales obtenidos. En general, en su aplicación resulta difícil definir con precisión la concentración de metanol, ya que su elevada reactividad hace que a las temperaturas de operación (400-500 °C) su conversión sea prácticamente completa.

Estos tres tipos de modelos son:

- *Modelo hiperbólico*: Propuesto por Prasada Rao y col. (1989), supone que la etapa controlante del proceso es la etapa química. Estos autores consideran una concentración ficticia de metanol, obtenida suponiendo despreciable la formación de productos secundarios que no procedan de la alquilación de anillos aromáticos. Su principal inconveniente radica en no considerar explícitamente la etapa difusional en los microporos de la zeolita; el efecto de ésta queda incluido en las constantes de velocidad y de adsorción.
- *Modelos de primer orden que incluyen la etapa difusional*: Consideran que la reacción de alquilación de tolueno es de primer orden respecto al tolueno y suponen que la isomerización transcurre sólo en el interior de los canales de la zeolita, excluyendo cualquier reacción en la superficie externa de la misma. Son los de mayor complejidad matemática (Wei, 1982; Do, 1985; Sundaresan y Hall, 1986).
- *Modelo de primer orden que incluye tanto la etapa difusional como la reactividad de la superficie externa de la zeolita*: Es el modelo más reciente (Fraenkel, 1990).

2.6.2. Aplicación de la selectividad de forma a la reacción de alquilación de tolueno con metanol

Una de las aplicaciones catalíticas más importantes de la selectividad de forma es la producción de para-isómeros, especialmente p-xileno y p-etiltolueno (Kaeding y col, 1981a, 1981b, 1985) basándose en el menor diámetro molecular efectivo de los mismos respecto a los isómeros meta y orto.

Los resultados que se obtienen al estudiar a la reacción de alquilación de tolueno con metanol catalizada por zeolitas tipo ZSM-5 presentan las siguientes características comunes:

- a) Cuando se utilizan zeolitas modificadas, coquizadas o de elevado

tamaño de cristal (Chen y col., 1979), se obtienen paraselectividades superiores a la correspondiente al equilibrio termodinámico.

b) La paraselectividad disminuye siempre al crecer la conversión (Young y col., 1982).

c) La paraselectividad aumenta al elevarse la temperatura (Kaeding, 1981a).

Existen dos teorías que tratan de explicar estos fenómenos. De acuerdo con la primera (Weisz, 1980; Haag y col., 1982; Wei, 1982; Olson y Haag, 1984), la selectividad de forma en esta reacción, depende del recorrido difusional intracrystalino, relacionado con la tortuosidad del sistema de canales de la zeolita y que puede variarse con el tamaño del cristal y con el tipo de modificación efectuada sobre el catalizador. La pérdida de paraselectividad que se observa tanto al utilizar cristales de zeolita de tamaño reducido como al aumentar la conversión, se explica suponiendo que el producto de reacción (p-xileno) vuelve a penetrar en el sistema de canales de la zeolita en cuyo interior se isomeriza hacia meta y orto-xileno. Esta teoría se ha aprovechado para desarrollar modelos cinéticos que se ajustan satisfactoriamente a los resultados (Wei, 1982; Do, 1985; Sundaresan y col., 1986).

La otra aproximación considera que las restricciones difusionales en el interior de los canales de la zeolita son las principales responsables de la paraselectividad, mientras que los centros ácidos situados en la superficie externa de la misma, son los responsables de las transformaciones no para-selectivas (Derouane, 1980, Fraenkel y col, 1984; Nayak y Riekert, 1986). Se han propuesto dos modelos cinéticos partiendo de esta hipótesis: Uno, desarrollado por Fraenkel (1990), basado en un estudio previo (Farca-siu y Degnan, 1988), considera la fracción de centros activos sobre la superficie externa y la relación existente entre las constantes de velocidad de reacción (supuestas de primer orden) admitiendo que la conversión sobre los centros activos situados en el interior de los poros y en la superficie exterior de la zeolita tiene lugar de forma independiente. El otro modelo, desarrollado en nuestro Departamento (Serrano, 1990) para la reacción de desproporción de tolueno sobre catalizadores de zeolita ZSM-5

modificados, supone que la reacción principal sigue una cinética de tipo hiperbólico, modificada por un factor de efectividad que tiene en cuenta la influencia de la modificación del catalizador sobre la difusividad intercrystalina; asimismo considera que la isomerización del p-xileno efluente del sistema de poros de la zeolita se efectúa sobre la superficie externa de la misma.

2.6.3. Modificación de la zeolita ZSM-5

Desde mediados de la década de los 70, en la bibliografía se describen varias técnicas de modificación de la zeolita ZSM-5 que permiten aumentar su paraselectividad en las reacciones de alquilación de tolueno (con metanol, etanol y etileno), desproporción de tolueno e isomerización de xilenos.

Estas técnicas difieren entre sí en el agente modificador, en el precursor de dicho agente y en el procedimiento de modificación, pudiendo clasificarse en cinco grupos diferentes:

- a) Impregnación de la zeolita ZSM-5 con una disolución del compuesto precursor, seguida de calcinación a temperaturas elevadas, a fin de generar el óxido del elemento correspondiente, que es el verdadero agente modificador de la zeolita.
- b) Tratamiento de la zeolita con el agente modificador en fase gaseosa, que reacciona o se adsorbe sobre los centros ácidos de la aquélla.
- c) Sustitución parcial de los protones de la zeolita ZSM-5 por un catión voluminoso.
- d) Coquización de la zeolita por descomposición térmica de un compuesto orgánico.
- e) Desaluminización parcial de la zeolita con agentes químicos apropiados.

Para una mejor comprensión del papel que desempeña el agente modificador, considérese el mecanismo de reacción-difusión particularizado para el caso de la reacción de alquilación de tolueno con metanol. En la figura 2.5 se representa un esquema de reacción propuesto utilizando un catalizador de HZSM-5 no modificado (Weisz, 1980). En el se distinguen las siguientes etapas (Olson y Haag, 1984; Fraenkel 1990):

- i) Difusión de las moléculas de tolueno y metanol por el interior de la estructura de poros de la zeolita hasta los centros activos, situados preferentemente en las intersecciones de los canales.
- ii) Adsorción, reacción química y desorción de los productos de los centros activos.
- iii) Difusión del producto formado a través del sistema de poros de la zeolita hacia el exterior, transcurriendo simultáneamente las reacciones de isomerización. La distribución de isómeros del xileno en la mezcla existente a la salida de los canales de la zeolita, denominada producto primario (pp), se puede determinar experimentalmente por extrapolación a tiempo espacial cero de los resultados de reacción obtenidas a una misma temperatura y diferentes tiempos espaciales.

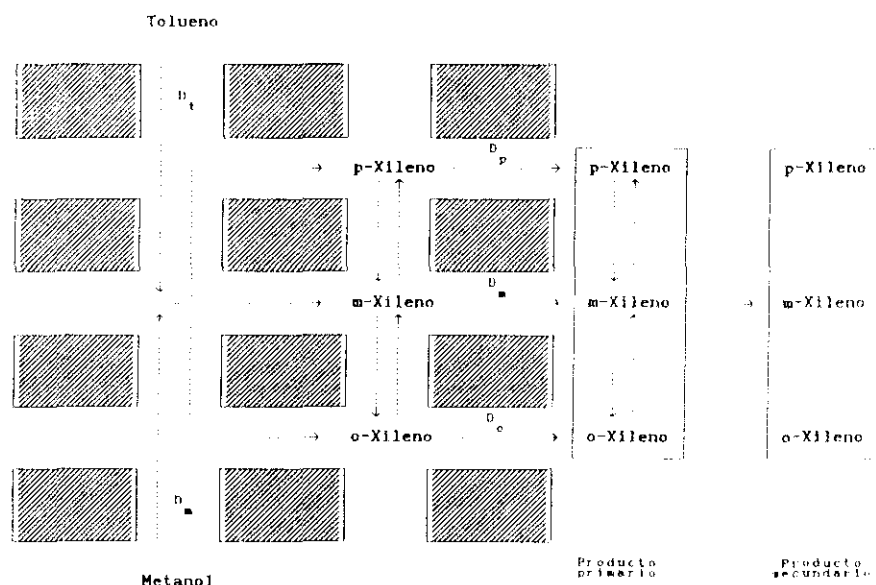


Figura 2.5. Esquema de la reacción de alquilación de tolueno con metanol utilizando un catalizador de zeolita no modificado

- iv) Isomerización del producto primario sobre los centros ácidos superficiales o por reentrada del mismo en la estructura interna de la zeolita, lo que conduce a la distribución de xilenos que finalmente presenta el producto de reacción o producto secundario (ps). Generalmente la fracción de centros ácidos situados en la superficie externa de los cristales de zeolita es pequeña. Sin embargo, su efecto es significativo debido a la elevada velocidad de la reacción de isomerización respecto de la principal (Young y col., 1982).

De acuerdo con este mecanismo, la obtención de una paraselectividad elevada en el producto secundario exige que se cumplan los siguientes requisitos (Olson y Haag, 1984):

- a) La velocidad de difusión del p-xileno en el interior de la estructura de la zeolita ZSM-5 ha de ser muy superior a la de los otros dos isómeros, Olson y Haag (1984), a partir de medidas de velocidad de adsorción en zeolita ZSM-5 sin modificar, han obtenido la siguiente relación entre las difusividades efectivas de los tres xilenos:

$$D_p^e \approx 1000 D_o^e ; \quad D_o^e \approx D_m^e$$

atribuyendo la difusión más rápida del p-xileno a su menor diámetro efectivo que facilita su desplazamiento por el interior de la estructura.

- b) La isomerización interna de los xilenos debe transcurrir con una velocidad muy superior a la de difusión de los isómeros meta y orto.
- c) La velocidad de reacción debe de ser apreciablemente inferior a la de difusión del reaccionante más voluminoso, es decir, la velocidad global del proceso no debe estar controlada por la difusión interna del tolueno.
- d) La isomerización del producto primario sobre la superficie debe

transcurrir con una velocidad baja comparada con la de la reacción principal. Young y col. (1982) comprobaron que la relación k_I/k_A (razón entre la constante de velocidad de isomerización de xilenos y la de alquilación de tolueno supuestas reacciones de primer orden) es mayor que 10 y por tanto, no se favorece la para-selectividad. La velocidad de isomerización se puede disminuir por dos vías:

- d.1) Reduciendo la velocidad de isomerización interna producida por reentrada de producto primario mediante un incremento de la resistencia a la difusión.
- d.2) Eliminando la isomerización superficial de los centros ácidos existentes en el exterior de los cristales de la zeolita.

El incremento de para-selectividad que se observa al modificar la zeolita ZSM-5 se suele atribuir a dos fenómenos diferentes que alteran el mecanismo de reacción propuesto.

- i) Aumento de la resistencia a la difusión interna de los xilenos por bloqueo y disminución del tamaño efectivo de los poros de la zeolita. De esta forma se incide favorablemente en las condiciones a), b) y d.1), aunque si el bloqueo es excesivo, puede llegar a afectar a la velocidad de difusión de tolueno, modificando negativamente la condición c) y con la consiguiente disminución de la conversión.
- ii) Desactivación de los centros ácidos superficiales, lo que obliga a que la reacción de alquilación tenga lugar mayoritariamente en el interior de los poros y evita la isomerización superficial del producto primario (se favorece la condición d.2).

De esta forma se consigue que la relación k_I/k_A pueda llegar a ser inferior a 1/3 (Young y col., 1982)

En la figura 2.6 se representa el esquema de reacción propuesto el catalizador de HZSM-5 modificado (Fraenkel, 1990).

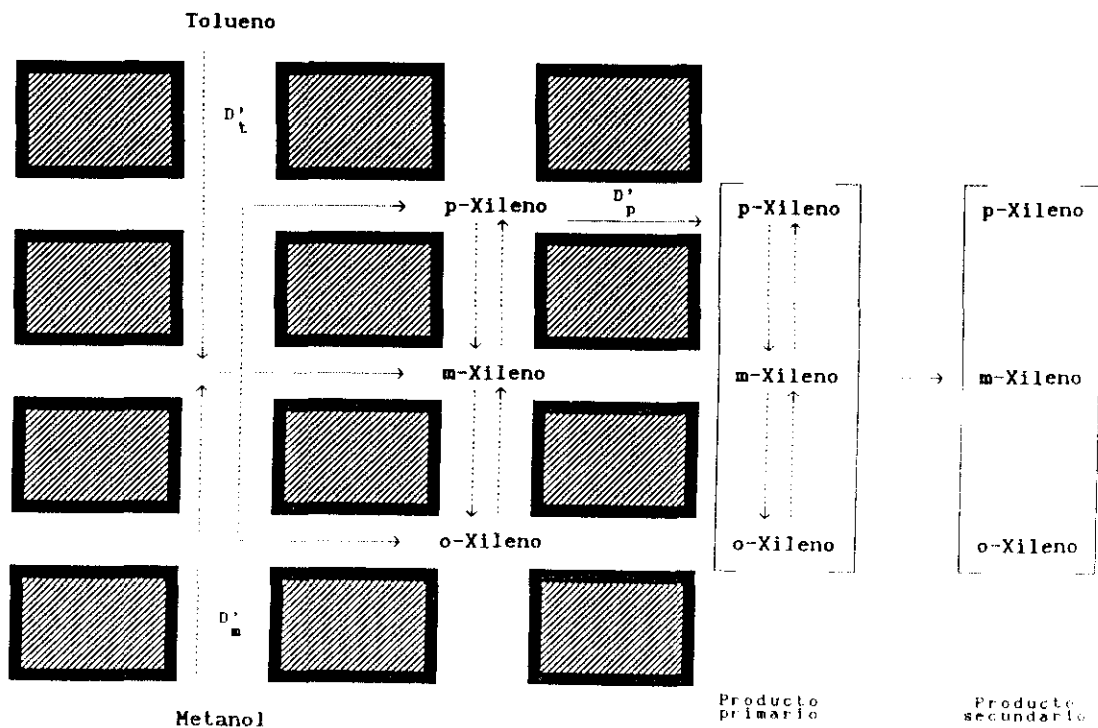


Figura 2.6. Esquema de la reacción de alquilación de tolueno con metanol para un catalizador de zeolita HZSM-5 modificado

2.6.4. Modificación por impregnación

De todos los métodos propuestos en la bibliografía los más significativos son los siguientes:

i) Modificación con magnesio

Se ha partido de una gran variedad de compuestos precursores (Kaeding y Young, 1977; Chen y col, 1979; Young y col, 1982; Olson y Haag, 1984; Wang y Ay, 1989). En un trabajo anterior desarrollado en nuestro Departa-

mento (Serrano, 1990), se seleccionó el acetato magnésico tetrahidratado, compuesto que se deposita sobre la zeolita y tras una calcinación posterior genera el óxido de magnesio.

ii) Modificación con fósforo

Es uno de los métodos más utilizados (Butter y Kaeding, 1976; Chen y col, 1979; Védrine y col, 1982; Kaeding y col, 1984; Jentys y col, 1989). De entre todos los compuestos propuestos como precursores se seleccionó en un trabajo anterior (Serrano, 1990) el fosfato monoamónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, que por calcinación origina el pentóxido de fósforo, P_2O_5 .

iii) Modificación con silicio

Las primeras modificaciones de la zeolita ZSM-5 con silicio fueron realizadas por Kaeding y col, (1981) mediante impregnación con un polímero de carborano-siloxano. Posteriormente se han utilizado otros polímeros precursores de sílice, SiO_2 , que es el verdadero agente modificador (Olson, 1981; Rodewald, 1983; Wang y Ay, 1989).

En un trabajo anterior (Serrano, 1990) se observó que, a diferencia de los que sucede en la modificación con fósforo y magnesio, el aumento de la concentración del polímero en la solución impregnante no afecta al contenido en silicio del catalizador final. Por ello fue necesario el desarrollo de una nueva técnica de impregnación a humedad incipiente (Leach, 1984), que utiliza como precursor de silicio un polímero de dimetilsilicona que se incorpora a la zeolita por impregnación con una disolución del mismo en una mezcla tolueno-xileno.

2.6.5. Modificación por desaluminización del catalizador no aglomerado

Se pueden distinguir dos grupos de procedimientos de desaluminización, según que se incorpore o no silicio a la estructura del catalizador.

i) Procedimientos que no incorporan silicio

Existen dos métodos, según el tipo de tratamiento:

- Tratamiento ácido directo

Cronológicamente es el primer procedimiento empleado, (Belenkaya y col, 1967), si bien no se suele emplear en la actualidad ya que puede destruir la red cristalina de las zeolitas de baja relación Si/Al, que son, precisamente, las que generalmente se pretende desaluminizar.

- Tratamiento hidrotérmico

El tratamiento con vapor se realiza en condiciones severas de temperatura (superiores a 500°C). Con este procedimiento se produce simultáneamente una deshidroxilación y una desaluminización, extrayendo parte de los átomos de Al extrarred (Barrer y Manki, 1964; Kiovski, 1978).

ii) Procedimientos que incorporan silicio externo a la red

También pueden distinguirse dos métodos, en función del tipo de tratamiento:

- Tratamiento con SiCl_4

Se realiza a temperaturas superiores a 200°C, (Beyer y Belenkaya, 1980). Con este procedimiento es posible extraer aluminio al mismo tiempo que se incorpora silicio en las vacantes dejadas por aquél.

- Tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Este procedimiento es el descrito más recientemente (Breck, 1985). Esta técnica parece tener la ventaja de no dejar aluminio extrarred y de no destruir la red cristalina. Además, tal y como describen Fornés y col. (1989a, b) para la zeolita Y, este agente desaluminizador sólo ataca la superficie externa de esta zeolita (tamaño de poro, 7.9 Å) lo que favorece la selectividad de forma del catalizador.

2.6.6. Modificación por deposición de coque sobre la superficie del catalizador

Diferentes investigadores (Kaeding y col., 1981a; Olson y Haag, 1984; Ashton y col., 1987; Kärger y col., 1987), basándose en la hipótesis de que el coque formado sobre la zeolita ZSM-5 se localiza en la superficie externa de los cristales (Dejaifve y col., 1981) han propuesto y estudiado la modificación de la misma por coquización con diferentes hidrocarburos, con objeto de aumentar su para-selectividad en las reacciones de desproporción y de alquilación de tolueno con metanol.

La formación de coque es una reacción compleja de la que todavía se tiene poca información. De acuerdo con Pines (1981), la formación de coque podría atribuirse a las siguientes reacciones:

- Polimerización de olefinas, procedentes de reacciones de craqueo.
- Deshidrogenación de compuestos polinucleares.

El producto final de cualquiera de estas reacciones es un hidrocarburo altamente insaturado que provoca la desactivación del catalizador bien por simple deposición física sobre los centros ácidos, bien por su carácter básico, neutralizándolos.

En un trabajo anterior realizado en nuestro Departamento (Serrano, 1990) se utilizaron como agentes coquizantes una olefina (cisbuteno) y un hidrocarburo aromático (tolueno). La olefina provocaba la desactivación del catalizador en toda la superficie, externa e interna, que se reflejaba en una caída brusca de la actividad catalítica sin que se produjera un aumento de la para-selectividad. Cuando se utilizó tolueno como agente coquizante, se observó un aumento de la para-selectividad respecto al catalizador no modificado, lo que parece indicar que la formación de coque queda limitada, preferentemente, a la superficie externa del catalizador. La pequeña disminución de la conversión que se observó pone de manifiesto que, probablemente, una parte del coque se deposita sobre la superficie interna.

Aunque estos resultados contradicen la hipótesis inicial de Dejaifve y col. (1981), sí están de acuerdo con los obtenidos recientemente por diferentes investigadores (Kärger y col, 1987a; Guisnet y Magnoux, 1989) que proponen que el coque se localiza tanto en el interior como en el exterior de los cristales de la zeolita ZSM-5.

Una gran ventaja de este tipo de modificación es que puede regenerarse el catalizador original, sin modificar, tratándolo con aire a elevada temperatura (550 °C durante 6h, Serrano (1990)).

2.6.7. Otros procedimientos de modificación

Entre los métodos anteriores no se han incluido las modificaciones con boro (Kaeding y col., 1981a), lantano (Chen y Bao, 1984) y bases orgánicas del tipo quinoleina (Nunan y col., 1984), ya que aunque permiten alcanzar valores muy elevados de paraselectividad, tienen importantes limitaciones. Según Sayed y Védrine (1986), la modificación de la zeolita ZSM-5 por impregnación con ácido bórico origina un catalizador con propiedades catalíticas, como la conversión y la paraselectividad, que varían irregularmente a lo largo del tiempo de reacción, debido a la movilidad del óxido de boro depositado sobre la zeolita. En el caso del lantano, su elevado coste, y en el caso de la quinoleina, el hecho de que su adsorción sobre los centros activos sea reversible, por lo que se desorbe durante la propia reacción, son factores que no aconsejan su inclusión como agentes modificadores.

Tampoco se ha incluido la modificación mediante intercambio parcial con cesio, (Yoo y col., 1983; Ahn y col., 1984), puesto que, como puso de manifiesto Serrano (1990) para la desproporción de tolueno, aparece una caída brusca de la conversión, producida por dos efectos: intercambio iónico de los protones por Cs^+ , e incremento de las resistencias difusionales internas, provocadas por la presencia de estos cationes en las intersecciones de los canales, lo que dificulta la movilidad tanto de los xilenos como de las moléculas de reaccionante, no estando acompañada por un aumento apreciable de la paraselectividad.

2.7. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia de los xilenos y más concretamente del isómero para, así como de los procesos orientados a incrementar la producción del citado isómero, entre los que se encuentra la alquilación de tolueno con metanol y la desproporción de tolueno.

También se ha reflejado la dependencia directa de la activación y modificación de los catalizadores útiles en este proceso sobre la conversión y la paraselectividad.

Así pues, aprovechando la experiencia adquirida en anteriores investigaciones del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la síntesis de zeolita ZSM-5 (Costa y col. 1987), y sobre sus aplicaciones como catalizador en reacciones de síntesis de hidrocarburos aromáticos (Serrano, 1990), se consideró de interés estudiar la obtención selectiva de p-xileno por alquilación de tolueno con metanol, utilizando como catalizador zeolitas tipo HZSM-5 modificadas, ya que permiten obtener elevados valores de selectividad hacia el isómero para y rendimientos hacia éste superiores a otros procesos alternativos, como la desproporción de tolueno.

Para ello se planteó la investigación en las siguientes etapas:

1. Diseño, montaje y puesta a punto de una instalación experimental para la obtención de datos apropiados sobre la reacción.

2. Selección y puesta a punto de los métodos de análisis necesarios para la identificación de las diferentes especies químicas presentes en los productos de reacción.

3. Estudio de la influencia de las características de la zeolita:

- Relación sílice/alúmina
- Intercambio iónico
- Período de activación

- Porcentaje de aglomerante
- Diámetro de partícula

y de las modificaciones efectuadas sobre ella:

- Periodo de activación
- Adición de otros componentes.

4. Determinación de la acidez superficial de los catalizadores, utilizando el método de valoración potenciométrica con n-butilamina.

5. Estudio de la influencia de las variables del proceso sobre la distribución de productos: temperatura, presión, tiempo espacial, composición del alimento y tiempo de operación.

6. Estudio del mecanismo y de la cinética de la reacción de alquilación de tolueno con metanol.

7. Estudio de las causas y de la cinética del proceso de desactivación del catalizador.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

3.1. EXPERIMENTOS DE ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL

Los experimentos de alquilación de tolueno con metanol se han llevado a cabo en una instalación de laboratorio de flujo continuo que se representa esquemáticamente en la figura 3.1 y que, para su descripción, se ha dividido en cuatro partes:

- Alimentación de gases y líquidos
- Reactor
- Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción
- Sistema de calefacción y de control de la temperatura

3.1.1. Alimentación de gases y líquidos

Consta, de sendas líneas para la alimentación de líquidos y gases:

- Líquidos. El alimento se impulsa con una bomba de pistón de caudal regulable (1), Sage, modelo 341-A, que, mediante la utilización de jeringas (2) de diferentes tamaños y variando la velocidad de avance del émbolo, proporciona caudales volumétricos comprendidos entre 0.00011 y 798 cm^3/h . La conducción de salida de la jeringa se conecta a una de las entradas laterales de la parte superior del reactor (3), intercalándose previamente una válvula antirretorno que impide el retroceso del líquido.

- Gases. El nitrógeno procede de una botella de acero provista de un manorreductor, a fin de fijar la presión de salida. El gas atraviesa a continuación (4) un diafragma (FI) con las correspondientes tomas manométricas para la medida del caudal de gas y dos válvulas, una de microrregulación para fijar el caudal deseado y otra de corte de flujo (5).

La corriente gaseosa se introduce finalmente en el reactor a través de una segunda entrada lateral situada en la parte superior del mismo.

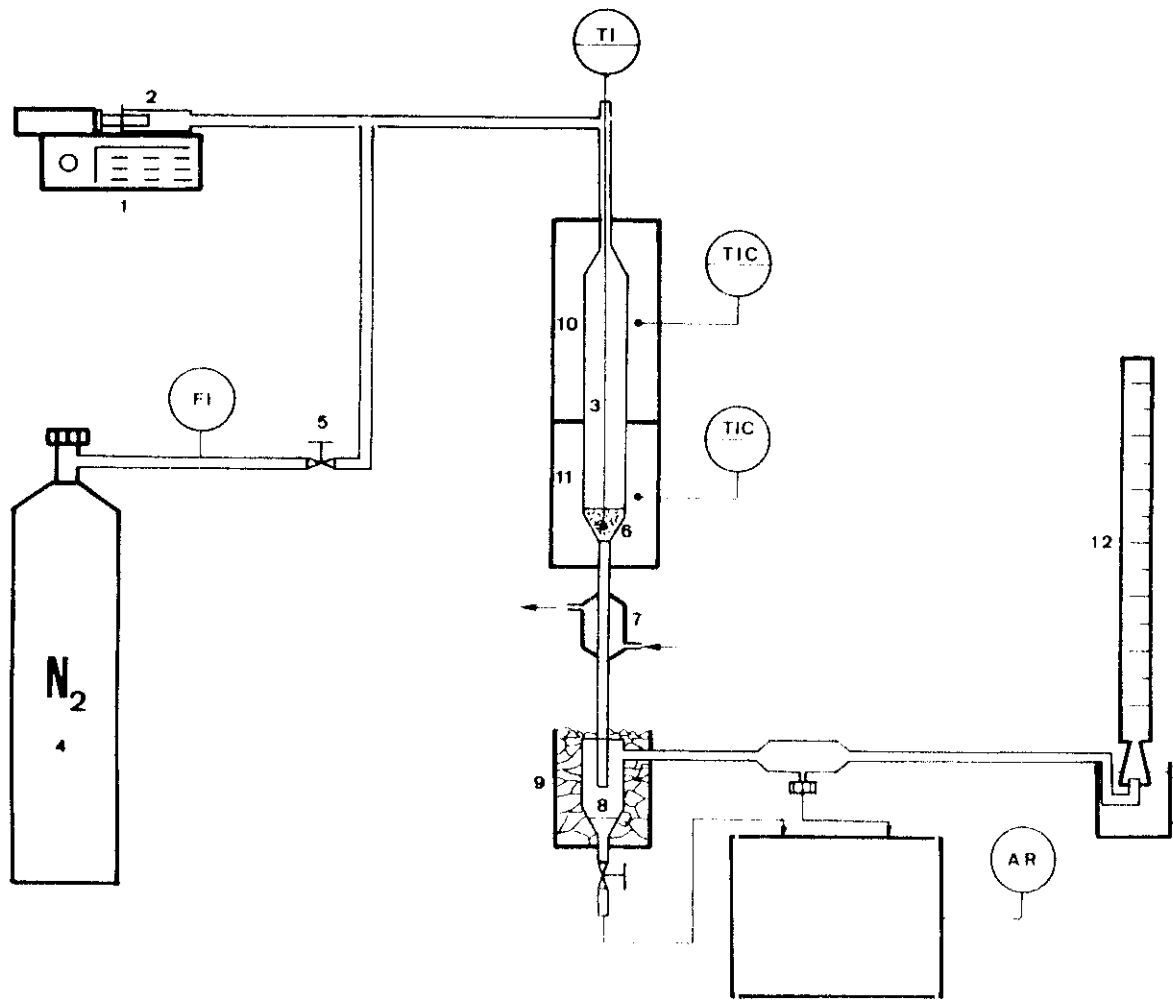


Figura 3.1. Instalación experimental de alquilación de tolueno con metanol

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. Bomba de pistón | 6. Catalizador |
| 2. Jeringa | 7. Cambiador de calor |
| 3. Reactor | 8. Separador de gases y líquidos |
| 4. Botella de nitrógeno | 9. Baño de agua con hielo |
| 5. Válvulas de microrregulación y de corte de flujo | 10. Horno de calefacción |
| | 11. Horno de calefacción |
| | 12. Medidor del caudal de gases |

3.1.2. Reactor

Está constituido por un reactor tubular (3) de lecho fijo y flujo descendente construido en acero inoxidable 18/8 de 22 mm de diámetro interno y de 26 cm de longitud. El catalizador (6) ocupa entre 1 y 4 cm, y se sitúa de forma que la parte superior del reactor quede libre, sirviendo como zona de precalentamiento de la mezcla alimento.

En la parte superior del reactor se insertan lateralmente las conducciones de entrada de reaccionantes líquidos y gaseosos, y axialmente un tubo estrecho que sirve de vaina del termopar (T1), el cual puede desplazarse a fin de medir la temperatura a diferentes alturas del lecho catalítico. La parte inferior del reactor va unida a una conducción por la que salen los productos de reacción, pasando al sistema de recogida de los mismos.

3.1.3. Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción

A la salida del reactor, los productos se enfrían en dos etapas sucesivas: atraviesan en primer lugar un cambiador de calor (7) refrigerado por agua a temperatura ambiente y, a continuación, pasan a un separador (8) que permite obtener, por una parte, los productos líquidos que se acumulan en él y, por otra, los productos gaseosos que salen continuamente del mismo y cuyo caudal volumétrico se mide por desplazamiento de agua en una probeta graduada. El separador está enfriado con un baño exterior de agua con hielo (9), disponiéndose a continuación de un dispositivo para la toma de muestras gaseosas.

Los productos líquidos y gaseosos se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5880A (AR). En el apartado 9.2 del Apéndice se detallan las condiciones de realización de los análisis.

3.1.4. Sistema de calefacción y control de la temperatura

El reactor se calienta mediante un horno dividido en dos zonas independientes (10 y 11), lo que permite una mejor regulación del lecho catalítico. El horno se calienta mediante una resistencia eléctrica de hilo Kanthal de 7 m de longitud y 11 Ω/m , protegida por material cerámico y dispuesta helicoidalmente alrededor de un tubo de acero inoxidable 18/8

concéntrico con el reactor. Las resistencias se aíslan del exterior con fibra de vidrio, protegiéndose todo el conjunto con un segundo tubo cilíndrico de acero inoxidable.

La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar de cromel-alumel (TI). Para el control de la calefacción del horno se dispone de otros dos termopares similares en el interior de cada una de las dos zonas de calefacción del mismo, conectados a dos controladores de temperatura (TIC). Los tres termopares están conectados, asimismo, a un indicador con múltiples posiciones de lectura. De esta forma, se consigue mantener la temperatura deseada en el reactor con oscilaciones inferiores a ± 2 °C.

3.2. SISTEMA DE MEDIDA DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

La instalación en la que se han obtenido los resultados experimentales de medida de la acidez se esquematiza en la figura 3.2.

Consiste en un vaso calorifugado (1), conectado al sistema de impulsión del baño (2) de una unidad de frío LAUDA mgw K2R (4) que mantiene la muestra a 15°C. En el vaso se introduce un electrodo de vidrio Ag/AgCl (5), previamente calibrado. Este electrodo y la célula medidora de la temperatura (6) van conectadas a un pH-metro digital Crison (7) que permite una medida continua del potencial de la suspensión del catalizador en el disolvente utilizado.

Las muestras del catalizador en polvo se suspenden en el disolvente mediante agitación magnética, mientras que las muestras aglomeradas se introducen en un cesto de rejilla acoplado a la célula de medida de la temperatura, para evitar su disgregación.

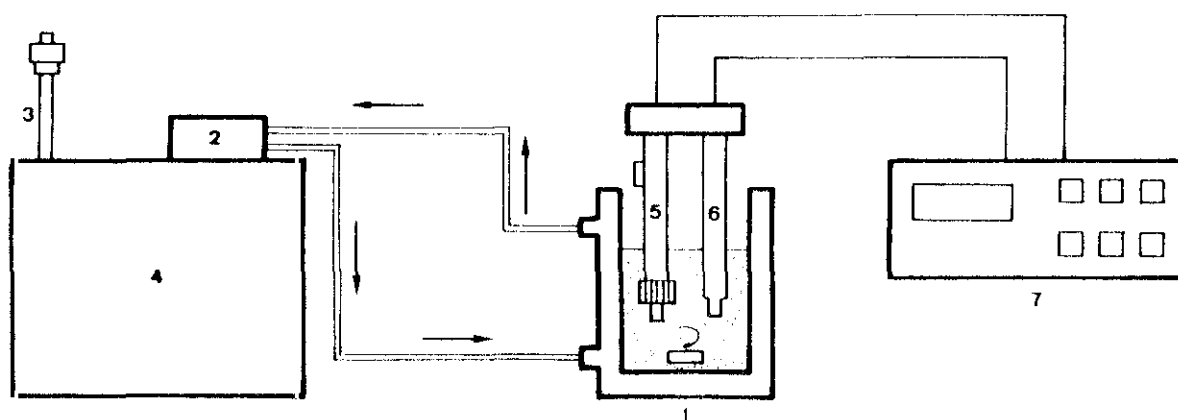


Figura 3.2. Instalación experimental de medida de la acidez superficial de catalizadores:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Vaso calorifugado | 5. Electrodo de vidrio |
| 2. Sistema de impulsión del líquido refrigerante | 6. Célula de medida de la temperatura |
| 3. Termómetro de contacto | 7. pH-metro digital |
| 4. Unidad de frío | |

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

Los productos utilizados en el desarrollo de la presente investigación han sido:

1. Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.998 % (Sociedad Española del Oxígeno).
2. Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.998 % (Sociedad Española del Oxígeno).
3. Aire sintético. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.95 % (Sociedad Española del Oxígeno).
4. Tolueno. Pureza superior al 99.5 % (Prolabo).
5. Metanol. Pureza superior al 99.8% (Prolabo).
6. Benceno. Pureza superior al 99 % (Panreac).
7. p-Xileno. Pureza superior al 99 % (Panreac).
8. m-Xileno. Pureza superior al 99 % (Panreac).
9. o-Xileno. Pureza superior al 99 % (Panreac).
10. Xileno (mezcla de los tres isómeros). Pureza superior al 99 % (Panreac).
11. Etilbenceno. Pureza superior al 99% (Fluka).
12. Etiltolueno. Pureza superior al 99% (Fluka).
13. Trimetilbenceno. Pureza superior al 98% (Merck).
14. n-Propanol. Pureza superior al 99.5% (Prolabo).

15. n-Butilamina. Pureza superior al 99% (Merck).
16. Acetonitrilo. Pureza superior al 99.5% (Merck).
17. Fenantreno. Pureza superior al 99% (F.E.R.O.S.A.).
18. Hexafloruro de silicio y amonio. Pureza del 99.999% (Aldrich).
19. Acetato amónico. Pureza superior al 98% (Prolabo).
20. Acido clorhídrico, 23 °Be. Solución acuosa al 37.5 % (Panreac).
21. Bentonita B. Montmorillonita suministrada por minas de Gador.
22. Gador gel. Montmorillonita suministrada por minas de Gador.
23. Acetato magnésico tetrahidratado. Pureza superior al 99.9 % (Probus).
24. Fosfato de dihidrógeno y amonio. Pureza superior al 99.9 % (Probus).
25. Polímero de dimetilsilicona GE SE-30 (Merck).
26. Zeolita tipo ZSM-5. Sintetizada en nuestro laboratorio.

4.2. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

4.2.1. Activación

La activación de la zeolita ZSM-5 se lleva a cabo en dos etapas: intercambio iónico y calcinación posterior.

i) Intercambio iónico

La sustitución del catión Na^+ por H^+ se ha realizado según el siguiente procedimiento de intercambio iónico: la zeolita se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido clorhídrico de normalidad conocida en una proporción disolución/zeolita variable, según el grado de intercambio de-

seado, a 25 °C y con agitación durante 4 horas.

ii) Calcinación

La calcinación de las zeolitas intercambiadas con ácido clorhídrico se ha realizado en una mufla con atmósfera estática de aire modificando la temperatura y el tiempo de calcinación.

4.2.2. Aglomeración

La aglomeración de la zeolita ZSM-5 se llevó a cabo utilizando como agente aglomerante montmorillonita sódica. La montmorillonita se suspende en agua y se calienta hasta una temperatura cercana a 80 °C, bajo agitación durante una hora, con objeto de disgregar totalmente las partículas de arcilla y homogeneizar la suspensión. En estas condiciones se adiciona una suspensión acuosa de zeolita, manteniéndose la mezcla en agitación a 80 °C durante otra hora, a fin de conseguir su homogeneización.

El agua de la suspensión resultante se elimina por filtración y secado posterior a 110 °C en estufa durante 14 horas. El sólido seco se tritura en partículas de menor tamaño en un mortero. Un posterior tamizado permite conseguir diferentes fracciones con los intervalos de tamaños de partícula deseados.

La resistencia mecánica de las partículas sólidas se adquiere tras su calcinación a 600 °C durante 6 horas. Una nueva etapa de activación, mediante intercambio y posterior calcinación a 600 °C y 3 horas, completan la etapa de aglomeración.

4.2.3. Modificación del catalizador base aglomerado

i) Modificación con magnesio

La modificación con magnesio del catalizador base aglomerado se ha llevado a cabo por impregnación, a 40 °C, con un exceso de disolución acuosa de acetato magnésico tetrahidratado en una proporción de 40 ml de disolución/g de catalizador, en un rotavapor durante 4 horas. Variando la concentración de la sal en la disolución acuosa dentro del intervalo 0.24-1.72 M se ha conseguido preparar catalizadores modificados con diferentes conte-

nidos en magnesio.

Finalizada la impregnación, el catalizador se separa de la disolución por filtración. Una posterior etapa de secado a 110 °C durante 14 horas, y calcinación (550 °C durante 40 horas en atmósfera estática de aire) permiten la activación del mismo.

El contenido en magnesio de estos catalizadores se ha determinado por espectrofotometría de absorción atómica tal y como se detalla en el apartado 9.5.1.

ii) Modificación con fósforo

La incorporación de fósforo al catalizador base aglomerado se ha realizado por impregnación con un exceso de disolución acuosa de fosfato de dihidrógeno y amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) en una proporción de 40 ml de disolución/g de catalizador en las mismas condiciones que en el caso anterior. Variando la concentración de la sal en la disolución entre 0.2 y 1 M se han obtenido catalizadores modificados con diferentes contenidos en fósforo.

Tras la filtración y secado del catalizador se procedió a la calcinación del mismo en idénticas condiciones a las descritas para el caso de la modificación con magnesio.

El contenido en fósforo de estos catalizadores se ha determinado por análisis termogravimétrico, tal y como se detalla en el apartado 9.5.7.

iii) Modificación con silicio

La incorporación de silicio al catalizador base por impregnación con una disolución de un polímero de dimetilsilicona se ha realizado según el siguiente procedimiento en dos etapas (Serrano, 1990):

a) Contacto del catalizador base aglomerado con una disolución del polímero en una mezcla 50/50 v/v de tolueno y xileno de concentración 0.0125 g de silicona/ml de disolución, en proporción de 20 ml de disolución/g de catalizador. La mezcla se pone a reflujo (140 °C) durante 4 horas y, a continuación, el catalizador se separa de la disolución por filtración y se seca en estufa a 250 °C durante 14 horas.

b) Impregnación del catalizador base o del catalizador obtenido en la etapa a) mediante la técnica de humedad incipiente. Para ello una disolución del polímero de dimetilsilicona en la mezcla de tolueno y xileno, con una concentración de 0.025 g de silicona/ml de disolución, se adiciona al catalizador en una proporción de 1 ml de disolución/g de catalizador. Esta operación se repite sucesivas veces en función de la cantidad de polímero de dimetilsilicona que se desea depositar. Después de cada adición se seca en una estufa a 250 °C durante 2 horas, excepto en la etapa final en la que el secado tiene una duración de 14 horas.

Una vez realizada la impregnación el catalizador se calcina a 550 °C en una mufla con atmósfera estática de aire y durante un tiempo mínimo de 16 horas.

El contenido en silicio, incorporado como agente modificador del catalizador base, se ha determinado por análisis termogravimétrico, tal y como se detalla en el apartado 9.5.7.

iv) Modificación con coque

El coque se generó sobre el catalizador dispuesto en el reactor, alimentando a través del mismo fenantreno y operando a 450 °C. Dado que este compuesto orgánico presenta un punto de fusión de 100 °C, se alimentó disuelto en benceno con una concentración 0.7 M. El tiempo espacial utilizado fue de 7.7 g/h mol de fenantreno, con un caudal de disolución alimento de 4.54 ml/h.

Los diferentes grados de coquización se consiguieron variando el tiempo de tratamiento.

El catalizador modificado de este modo se utilizó directamente sin extraerlo del reactor. Antes de realizar la reacción de alquilación de tolueno con metanol se trató con una corriente de benceno, con objeto de eliminar el fenantreno residual; posteriormente el benceno se arrastró con una corriente de nitrógeno. En todo este proceso la temperatura del lecho catalítico se mantuvo en 450 °C.

v) Desaluminización

La desaluminización del catalizador base se llevó a cabo utilizando hexafluoruro de silicio y amonio según el procedimiento descrito por Corma y col. (1988 y 1989) para la desaluminización de zeolita Y.

Para ello se parte de una suspensión de zeolita HZSM-5 en una disolución 10 M de acetato amónico, en proporción de 40 ml de disolución/g de zeolita. Esta suspensión se calienta hasta 75 °C añadiéndose a continuación un cierto volumen de una disolución 0.75 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en agua. La mezcla se calienta hasta 95 °C y se mantiene así durante 4 horas, tras lo cual se filtra y se lava al menos 15 veces con agua destilada, hirviendo para eliminar restos de reactivo desaluminizante.

El catalizador se seca a 110 °C durante 18 horas; posteriormente se activa según el método descrito en el apartado 4.2.1.

4.2.4. Caracterización de catalizadores

Se han determinado las siguientes características físicas y químicas de los catalizadores preparados por las técnicas que se indican:

- a) Acidez superficial: valoración potenciométrica con n-butilamina.
- b) Relación atómica Si/Al y contenido en magnesio: absorción atómica.
- c) Cristalinidad: difracción de rayos X.
- d) Distribución de tamaños de partícula: granulometría de rayo láser.
- d) Morfología de los cristales: microscopía electrónica.
- f) Relación atómica Si/Al superficial: sistema de medida EDAX.
- g) Superficie específica, densidades química y de partícula: BET.
- h) Contenido en fósforo y silicio: análisis termogravimétrico.

El planteamiento de un experimento de acidez superficial se detalla en el apartado 4.3.3. de este capítulo. Las restantes propiedades aparecen el apartado 9.5 de los apéndices.

4.3. PROCEDIMIENTO

4.3.1. Planteamiento de una reacción de alquilación

En cada experimento se fijaron y midieron las siguientes variables:

Catalizador:

- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Método y condiciones de activación
- Porcentaje de aglomerante
- Método y condiciones de modificación
- Porcentaje de agente aglomerante

Condiciones de reacción:

- Temperatura, $T(^{\circ}\text{C})$
- Tiempo espacial, definido como cociente entre la masa total de catalizador y el caudal molar de tolueno alimentado, W/F_{To} (g.h/mol)
- Relación molar tolueno/metanol, Tol/MeOH
- Fracción molar de nitrógeno, x_{N_2}
- Tiempo de operación en los experimentos de desactivación del catalizador, $t(\text{h})$

4.3.2. Desarrollo de un experimento

Se distinguirá entre los experimentos de corta duración y los experimentos de desactivación del catalizador.

i) Experimentos de corta duración:

Una vez pesada la cantidad deseada de catalizador, libre de humedad, se introduce en el reactor, situándose éste, a su vez, dentro del horno. A continuación, se hace pasar una corriente de nitrógeno a través del lecho catalítico y se inicia la calefacción hasta que la temperatura alcanza el nivel deseado. Una vez que la temperatura se mantiene constante, se regula el caudal de nitrógeno en función de la composición de la mezcla alimento

que se quiere obtener y se empieza a introducir tolueno en el sistema de reacción.

El periodo de tiempo necesario para la estabilización de las condiciones fluidodinámicas en el reactor es inferior a 30 minutos, habiéndose comprobado que posteriormente los caudales y la composición de los gases efluentes se mantienen prácticamente constantes. Una vez alcanzadas las condiciones estacionarias se inicia el periodo de reacción propiamente dicho, de una hora de duración, tiempo suficiente para obtener una cantidad de muestra adecuada para realizar su análisis cromatográfico y comprobar el cumplimiento de los balances de materia.

En el transcurso de la reacción, se efectúan varias medidas del caudal de gas, realizándose un análisis de los mismos a la media hora de reacción. Asimismo, al finalizar la reacción, se recoge la fracción líquida, se pesa y se analiza por cromatografía de gases (apartado 9.2 del Apéndice)

Las variables que se miden en el transcurso de cada experimento son las siguientes:

- T_a , temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
- π , presión atmosférica (kPa)
- Q_g , caudal de gas efluente (l/h)
- M_l , caudal másico de productos líquidos (g/h)

Los cálculos realizados en cada experimento a partir de estos datos se detallan en el apartado 9.3 del Apéndice.

ii) Experimentos de desactivación del catalizador:

Las primeras etapas, hasta alcanzar el régimen estacionario son semejantes a las descritas en el apartado anterior. Una vez iniciada la reacción se toman cada hora muestras de los productos líquidos y gaseosos para análisis.

4.3.3. Planteamiento y desarrollo de un experimento de medida de acidez superficial

Las características ácidas de los catalizadores utilizados en esta investigación se han medido utilizando el método de valoración

potenciométrica que se describe en el apartado 9.3 del Apéndice.

Las variables de operación características de cada experimento son:

- Peso de catalizador, W , g.
- Normalidad de la disolución de *n*-butilamina en acetonitrilo utilizada.
- Temperatura, T , °C.

i) Desarrollo del experimento

Se pesa la muestra y se seca a 300°C con objeto de eliminar el agua existente en la misma.

La muestra seca se suspende en 50 ml de acetonitrilo y se introduce en el interior del vaso calorifugado, donde se encuentra el electrodo y la célula de medida de la temperatura.

Una vez alcanzado el equilibrio (lectura constante en el pH-metro) se añade a la suspensión una cantidad determinada de disolución de *n*-butilamina en acetonitrilo, efectuándose la medida del potencial una vez establecido el nuevo estado de equilibrio.

Se repite esta operación sucesivamente hasta que el potencial de electrodo resulte inferior al correspondiente al acetonitrilo puro, momento en que se considera que se ha alcanzado el punto final de la valoración.

Las variables que se miden en cada experimento son:

- V : Volumen de disolución de *n*-butilamina en acetonitrilo añadido, μl .
- E : Potencial de electrodo, mV.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5: RESULTADOS

5.1. ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL

En los apartados siguientes se exponen los resultados experimentales obtenidos. En cada experimento se indica el tipo y composición del catalizador, las condiciones de operación y la composición del efluente del reactor. Asimismo y para facilitar la interpretación de los resultados, se han evaluado los siguientes parámetros:

- Conversión (C):

$$C = \frac{\text{moles de tolueno reaccionados}}{\text{moles de tolueno alimentados}} \times 100 \quad [5.1]$$

- Selectividad hacia xilenos (S_x):

$$S_x = \frac{\text{moles de xileno formados}}{\text{moles de tolueno reaccionados}} \times 100 \quad [5.2]$$

- Selectividad hacia p-xileno o para-selectividad (P_s):

$$P_s = \frac{\text{moles de p-xileno formados}}{\text{moles de xileno formados}} \times 100 \quad [5.3]$$

- Rendimiento en xilenos (R_x):

$$R_x = \frac{\text{moles de xileno formados}}{\text{moles de tolueno alimentados}} \times 100 \quad [5.4]$$

5.1.1. Experimentos previos

Todos los experimentos previos que se describen a continuación se han realizado con un catalizador constituido por zeolita ZSM-5 de relación atómica Si/Al = 29.

i) Repetitividad de resultados

Se han realizado tres experimentos en las mismas condiciones de operación con objeto de comprobar el correcto funcionamiento de la instalación experimental. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1.

ii) Selección de las condiciones de operación- Temperatura

Se han realizado seis experimentos a temperatura comprendidas entre 400-525 °C, utilizando en todos los casos el mismo catalizador de zeolita ZSM-5. En la tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos junto con las condiciones de operación utilizadas.

- Tiempo espacial

Se han realizado seis experimentos variando el tiempo espacial entre 1.1 y 108.0 g.h/mol de tolueno, manteniendo constantes el resto de las condiciones de operación y las características del catalizador. En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos.

- Composición del alimento

Se han realizado cuatro experimentos variando la relación molar tolueno/metanol entre 1 y 4, y manteniendo el resto de condiciones de operación y características del catalizador constantes. En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos.

- Dilución con N₂

Se han realizado cuatro experimentos variando la fracción molar de N₂ entre 0 y 0.8 utilizando el mismo catalizador de los apartados anteriores y manteniendo el resto de condiciones de operación y características del catalizador constantes. En la tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos.

- Tiempo de reacción

Se ha realizado un experimento de desactivación de la zeolita ZSM-5 manteniendo constantes las condiciones de operación, y analizando el producto de reacción a diferentes intervalos de tiempo, con una duración total de 7h 30'. En la tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos.

5.1.2. Diseño del catalizador base

i) Influencia de la relación Si/Al

Se han realizado tres experimentos con zeolita ZSM-5 de diferentes relaciones Si/Al comprendidas entre 12 y 45, manteniendo constantes las condiciones de operación previamente seleccionadas.

En la tabla 5.7 se recogen los resultados alcanzados así como los valores de las variables de operación utilizadas y las propiedades de las zeolitas ZSM-5 empleadas como catalizadores.

ii) Influencia del método de activación

- Influencia del grado de intercambio

Se han realizado siete experimentos con catalizadores de zeolita ZSM-5 de relación Si/Al 29 previamente calcinada con diferentes grados de intercambio. En la tabla 5.8 se presentan los resultados obtenidos.

Asimismo, en la tabla 5.9 se presentan los resultados alcanzados en dos experimentos realizados en las mismas condiciones que los anteriores, pero en los que se utilizó por un lado zeolita ZSM-5 no calcinada previamente, intercambiada al 100%, y por otro el mismo catalizador tras un nuevo intercambio.

- Influencia de la concentración de HCl en la disolución de intercambio

En la tabla 5.10 se presentan los resultados obtenidos con zeolitas completamente intercambiadas, utilizando diferentes concentraciones iniciales de HCl en la disolución de intercambio.

- Influencia del método de activación mediante calcinación

Se han realizado dos experimentos utilizando dos zeolitas intercambiadas diferentes: una calcinada y otra no calcinada y manteniendo constantes las restantes condiciones de operación. En la tabla 5.11 se presentan los resultados obtenidos.

- Selección de las condiciones de calcinación

Con objeto de seleccionar las condiciones de calcinación óptimas se plantearon dos diseños factoriales de experimentos en los que se variaron la temperatura (480-600 °C) y el tiempo de calcinación (3-10 h), cuyos resultados se recogen en las tablas 5.12, 5.13 y 5.14.

Asimismo, se realizaron dos experimentos adicionales que mostraron la influencia del tiempo de calcinación a la temperatura seleccionada (600 °C). En la tabla 5.15 se presentan los resultados obtenidos.

5.1.3. Aglomeración del catalizador base

i) Selección del agente aglomerante

Se han realizado dos experimentos utilizando como catalizador dos tipos diferentes de montmorillonita previamente intercambiada con HCl. En la tabla 5.16 se presentan los resultados obtenidos.

ii) Influencia del porcentaje de aglomerante

Se han realizado cinco experimentos variando la proporción en peso de la montmorillonita tipo Gador gel utilizado como aglomerante en el intervalo 10-50%, manteniendo constantes las restantes condiciones de operación. En la tabla 5.17 se presentan los resultados obtenidos.

iii) Influencia del tiempo espacial

Se han realizado cuatro experimentos variando el tiempo espacial entre 2.7-21.6 g.h/mol, utilizando catalizador de zeolita aglomerado (porcentaje de aglomerante 35%). En la tabla 5.18 se presentan los resultados obtenidos.

iv) Influencia del tiempo de operación

En la tabla 5.19 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en un experimento de desactivación llevado a cabo durante 5h 30' de operación utilizando el catalizador de zeolita aglomerada.

5.1.4. Influencia de las etapas de transporte

Con objeto de estudiar la influencia de las etapas físicas de transporte se plantearon dos series de experimentos.

En una de ellas se varió el caudal de alimento entre 1.5 y 9.26 g/h, manteniendo constantes el resto de las condiciones de operación. En la tabla 5.20 se muestran los resultados obtenidos.

En la segunda se varió el tamaño de partícula del catalizador aglomerado entre 0.33-1.50 mm, manteniendo constantes el resto de las variables de operación. En la tabla 5.21 se muestran los resultados obtenidos.

5.1.5. Diseño del catalizador modificado

i) Modificación con magnesio

En la tabla 5.22 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos con catalizadores base aglomerados y modificados con diferentes cantidades de magnesio.

ii) Modificación con fósforo

Se han realizado cuatro experimentos variando la cantidad de fósforo utilizado como agente modificador del catalizador base. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.23.

iii) Modificación con silicio

Se han realizado cuatro experimentos variando la cantidad de silicio utilizado como agente modificador del catalizador base. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.24.

iv) Modificación con coque

En la tabla 5.25 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos con catalizadores coquizados con fenantreno en las condiciones seleccionadas.

v) Desaluminización

Los resultados recogidos en la tabla 5.26 reflejan la influencia que ejerce el grado de desaluminización del catalizador base no aglomerado con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (expresado como razón gramos de agente desaluminizante/gramos de catalizador, n) sobre los parámetros de reacción.

Asimismo en la tabla 5.27 aparecen los resultados obtenidos cuando se utilizó un catalizador de zeolita ZSM-5 aglomerada y desaluminizada en las condiciones seleccionadas.

5.1.6. Optimización de las condiciones de operación y del porcentaje de agente modificador*i) Primer diseño factorial*

Se han realizado veinte experimentos en los que se varió el contenido en magnesio en el catalizador (0.15-0.77 % en peso), el tiempo espacial (24.8-115.6 g.h/mol de tolueno) y la fracción molar de N_2 en el alimento (0.11-0.64).

Las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.28.

ii) Segundo diseño factorial

En este diseño factorial se han realizado un total de 11 experimentos variando el contenido en magnesio en el catalizador (0.46-1.09 % en peso), la temperatura de reacción (423-537 °C) y el tiempo espacial (8.0-32.4 g./h mol de tolueno). Los resultados obtenidos junto con las condiciones de operación utilizadas se presentan en la tabla 5.29.

Posteriormente, el segundo diseño factorial se completó con un diseño ampliado en estrella en el que se varió el contenido en magnesio en el catalizador (0.39-1.16 % peso), la temperatura de reacción (410-550 °C) y el tiempo espacial (5.4-35.0 g./h mol de tolueno), manteniendo constantes las restantes variables de operación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.30.

5.1.7. Estudio cinético y de desactivación del catalizador

Se han realizado un total de 24 experimentos con el catalizador seleccionado en la etapa anterior, variando la temperatura (460-540 °C), el tiempo espacial (5.4-21.6 g./h mol de tolueno) y la razón Tol/MeOH del alimento (Tol/MeOH: 1-4), con una duración total de cada experimento de 6h 30', analizándose el producto de reacción a diferentes tiempos de operación.

Los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación, se presentan en las tablas 5.30 a 5.54.

Por último, en la tabla 5.55 se representan los resultados obtenidos en un experimento adicional realizado en las mismas condiciones que el de la tabla 5.50, en el que se utilizó el catalizador regenerado en atmósfera de aire.

5.2. MEDIDA DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

En la tabla 5.56 se presentan los resultados alcanzados de medida de acidez de los catalizadores más significativos de la presente investigación utilizando el método de valoración potenciométrica con n-butilamina, mostrándose los volúmenes acumulados para cada uno de los intervalos de potencial registrados por el electrodo de vidrio.

Las condiciones de medida fueron:

- Temperatura, 15 °C.
- Normalidad de la disolución valorante de n-butilamina en acetonitrilo, 0.1 N.
- Volumen de disolución, 50 ml.
- Peso de catalizador, 0.1 g.

TABLA 5.1

EXPERIMENTOS PREVIOS: REPETITIVIDAD DE RESULTADOS

Experimento	EP:R-1	EP:R-2	EP:R-3
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T0} (g.h/mol)	108	108	108
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.16	0.81	0.90
Etileno	2.72	1.57	1.59
Etano	1.04	0.72	0.79
Propileno	0.00	0.00	0.00
Propano	2.64	2.17	2.49
Dimetiléter	0.00	0.00	0.10
Fracción C ₄	0.06	0.27	0.26
Metanol	0.00	0.00	0.90
Benceno	10.20	10.70	11.41
Tolueno	34.14	34.83	35.38
Etilbenceno	0.28	0.25	0.27
p-Xileno	3.66	4.05	3.64
m-Xileno	3.59	3.68	3.26
o-Xileno	3.58	3.87	3.62
Etiltolueno	0.53	0.50	0.03
Trimetilbenceno	0.86	0.59	0.51
Agua	30.56	30.76	29.55
PARAMETROS DE REACCION:			
C	44.14	44.23	42.64
S _x	57.07	57.71	55.84
P _s	23.15	24.18	23.44
R _x	25.91	26.72	25.16

TABLA 5.2

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DE LA TEMPERATURA

Experimento	EPT400	EPT425	EPT450
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	400	425	450
W/F _{T0} (g.h/mol)	108	108	108
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.43	0.60	1.16
Etileno	3.01	3.00	2.72
Etano	0.38	0.52	1.04
Propileno	0.00	0.00	0.00
Propano	1.96	1.85	2.64
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.08	0.07	0.06
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	5.83	7.13	10.20
Tolueno	42.13	37.36	34.14
Etilbenceno	0.33	0.28	0.28
p-Xileno	3.00	3.27	3.66
m-Xileno	7.05	7.60	8.59
o-Xileno	2.82	3.10	3.58
Etiltolueno	1.17	0.83	0.53
Trimetilbenceno	0.74	3.19	0.85
Agua	31.07	31.20	30.56
PARAMETROS DE REACCION:			
C	32.21	40.12	44.14
S _x	61.49	55.00	57.17
P _s	23.33	23.39	23.15
R _x	20.72	22.39	25.91

TABLA 5.2 (continuación)

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DE LA TEMPERATURA

Experimento	EPT475	EPT500	EPT525
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	475	500	525
W/F ₀ (g.h/mol)	108	108	108
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.66	2.98	3.46
Etileno	2.68	2.05	1.99
Etano	1.24	2.32	2.08
Propileno	0.00	0.00	0.14
Propano	1.97	2.08	1.33
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.04	0.04	0.04
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	9.73	15.42	17.47
Tolueno	37.53	30.78	29.80
Etilbenceno	0.25	0.30	0.31
p-Xileno	4.08	3.07	2.91
m-Xileno	7.12	7.19	6.75
o-Xileno	2.91	3.12	3.03
Etiltolueno	0.54	0.27	0.25
Trimetilbenceno	0.76	0.94	0.89
Agua	30.48	29.76	29.59
PARAMETROS DE REACCION:			
C	38.45	48.23	49.63
Sx	57.84	44.14	40.14
P _s	28.93	22.91	22.95
Rx	23.14	22.51	21.45

TABLA 5.3

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DEL TIEMPO ESPACIAL

Experimento	EPMA.01	EPMA.025	EPMA.05
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	1.1	2.7	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.49	0.56	0.45
Etileno	4.10	5.24	4.26
Etano	0.03	0.12	0.16
Propileno	0.31	0.51	0.29
Propano	0.09	0.52	0.68
Dimetiléter	0.08	0.01	0.00
Fracción C ₄	0.03	0.10	0.06
Metanol	18.66	1.07	0.70
Benceno	0.00	0.41	0.86
Tolueno	62.24	50.55	47.80
Etilbenceno	0.00	0.04	0.08
p-Xileno	0.55	5.98	6.00
m-Xileno	0.24	2.73	4.77
o-Xileno	0.26	1.05	1.67
Etiltolueno	0.00	0.81	1.00
Trimetilbenceno	0.08	0.55	0.69
Agua	12.84	29.77	30.52
PARAMETROS DE REACCION:			
C	1.45	18.06	23.45
Sx	93.22	84.37	82.55
P _s	52.69	61.28	48.21
Rx	1.66	15.81	19.92

TABLA 5.3 (continuación)

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DEL TIEMPO ESPACIAL

Experimento	EPMA.1	EPMA.4
Catalizador: HZSM-5		
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	10.8	43.1
Razón molar Tol/MeOH	3	3
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.48	1.71
Etileno	3.18	1.72
Etano	0.24	0.60
Propileno	0.12	0.60
Propano	0.97	1.50
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.06	0.04
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.92	4.01
Tolueno	45.44	39.50
Etilbenceno	0.16	0.21
p-Xileno	3.75	3.74
m-Xileno	7.15	8.00
o-Xileno	2.56	3.54
Etiltolueno	1.77	0.69
Trimetilbenceno	0.73	0.67
Agua	31.46	31.17
PARAMETROS DE REACCION:		
C	27.69	36.63
Sx	74.59	67.26
P _s	27.38	23.40
R _x	21.39	25.63

TABLA 5.4

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DE LA COMPOSICION DEL ALIMENTO

Experimento	EPTM1	EPTM3	EPTM4
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	6.2	5.1	5.0
Razón molar Tol/MeOH	1	3	4
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.49	0.48	0.38
Etileno	5.90	2.92	2.13
Etano	0.19	0.13	0.10
Propileno	1.03	0.23	0.13
Propano	1.62	0.54	0.38
Dimetiléter	0.02	0.05	0.00
Fracción C ₄	0.46	0.02	0.01
Metanol	0.47	0.00	0.00
Benceno	0.45	0.99	1.30
Tolueno	31.22	59.03	65.13
Etilbenceno	0.08	0.09	0.10
p-Xileno	6.25	5.80	5.35
m-Xileno	4.23	3.46	3.41
o-Xileno	1.49	1.17	1.06
Etiltolueno	1.39	0.94	0.93
Trimetilbenceno	0.49	0.37	0.28
Agua	14.21	23.78	19.32
PARAMETROS DE REACCION:			
C	30.17	17.42	15.73
Sx	83.22	81.41	78.98
P _s	52.21	55.62	54.49
R _x	26.79	14.60	12.70

TABLA 5.5

EXPERIMENTOS PREVIOS: SELECCION DE LA DILUCION CON N₂

Experimento	EPN2-1.8	EPN2- 6	EPN2-1.2
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Fracción molar N ₂	0.8	0.6	0.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.09	0.59	0.55
Etileno	4.54	4.03	3.73
Etano	0.00	0.05	0.09
Propileno	1.54	1.35	1.12
Propano	0.00	0.37	0.65
Dimetiléter	1.10	0.14	0.25
Fracción C ₄	0.22	0.50	0.30
Metanol	1.61	0.65	1.45
Benceno	0.00	0.33	0.49
Tolueno	54.19	52.02	51.91
Etilbenceno	0.01	0.04	0.05
p-Xileno	5.83	6.97	5.60
m-Xileno	0.85	1.33	2.49
o-Xileno	0.43	0.46	0.94
Etiltolueno	0.17	0.65	0.66
Trimetilbenceno	0.42	0.43	0.42
Agua	28.02	30.09	29.31
PARAMETROS DE REACCION:			
C	11.84	15.75	16.32
Sx	92.33	85.79	84.81
Ps	81.97	79.57	62.06
Rx	11.57	14.19	14.55

TABLA 5.6

EXPERIMENTOS PREVIOS: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Experimento	DESAC-1	DESAC-2	DESAC-3
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de reacción (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.46	0.44	0.50
Etileno	3.26	3.61	4.25
Etano	0.16	0.16	0.14
Propileno	0.62	0.34	0.31
Propano	1.12	0.80	0.61
Dimetiléter	0.09	0.04	0.00
Fracción C ₄	0.04	0.09	0.04
Metanol	0.00	0.56	0.94
Benceno	0.99	0.82	0.57
Tolueno	48.22	47.58	48.35
Etilbenceno	0.11	0.10	0.07
p-Xileno	6.16	6.39	6.58
m-Xileno	4.60	4.99	4.11
o-Xileno	1.51	1.67	1.45
Etiltolueno	1.13	1.23	1.13
Trimetilbenceno	0.36	0.43	0.64
Agua	31.16	30.76	30.30
PARAMETROS DE REACCION:			
C	22.87	24.15	22.63
Sx	82.56	83.51	83.40
Ps	50.22	48.99	54.20
Rx	19.63	20.80	19.42

TABLA 5.6 (continuación)

EXPERIMENTOS PREVIOS: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Experimento	DESAC-4	DESAC-5	DESAC-6
Catalizador: HZSM-5			
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de reacción (h)	3.00	4.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.53	0.59	0.64
Etileno	4.65	5.03	5.63
Etano	0.12	0.09	0.07
Propileno	0.36	0.51	0.56
Propano	0.45	0.30	0.20
Dimetiléter	0.01	0.02	0.05
Fracción C ₄	0.05	0.32	0.15
Metanol	1.55	2.24	2.82
Benceno	0.36	0.32	0.00
Tolueno	49.30	51.76	56.10
Etilbenceno	0.04	0.02	0.00
p-Xileno	6.78	5.57	3.01
m-Xileno	3.24	2.18	1.14
o-Xileno	1.25	1.09	0.98
Etiltolueno	0.93	0.52	0.11
Trimetilbenceno	0.79	0.79	0.51
Agua	29.60	28.66	20.94
PARAMETROS DE REACCION:			
C	20.90	16.29	8.94
S _x	84.15	84.31	87.59
P _s	60.17	62.99	58.68
R _x	18.08	14.30	8.32

TABLA 5.6 (continuación)

EXPERIMENTOS PREVIOS: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Experimento	DESAC-7	DESAC-8
Catalizador: HZSM-5		
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de reacción (h)	6.00	7.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.62	0.61
Etileno	5.90	5.57
Etano	0.05	0.03
Propileno	0.41	0.30
Propano	0.13	0.08
Dimetiléter	0.06	0.06
Fracción C ₄	0.09	0.02
Metanol	11.51	14.18
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	59.53	60.51
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.06	0.77
m-Xileno	0.53	0.41
o-Xileno	0.61	0.48
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.25	0.17
Agua	19.27	16.81
PARAMETROS DE REACCION:		
C	3.49	2.56
S _x	89.88	90.77
P _s	48.37	46.30
R _x	3.56	2.68

TABLA 5.7

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL CATALIZADOR

Experimento	CB-SIAL24	CB-SIAL54	CB-SIAL90
Catalizador: HZSM-5			
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	24	54	90
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.45	0.55	0.42
Etileno	3.00	3.87	4.53
Etano	0.33	0.17	0.05
Propileno	0.15	0.33	0.75
Propano	0.90	0.75	0.35
Dimetiléter	0.00	0.02	0.05
Fracción C ₄	0.35	0.07	0.11
Metanol	0.63	0.00	2.81
Benceno	1.68	0.74	0.35
Tolueno	45.94	47.82	50.60
Etilbenceno	0.11	0.10	0.04
p-Xileno	4.93	6.36	5.52
m-Xileno	6.62	4.57	3.19
o-Xileno	0.35	1.51	1.32
Etiltolueno	1.01	1.36	0.87
Trimetilbenceno	0.75	0.55	0.69
Agua	30.79	31.23	28.30
PARAMETROS DE REACCION:			
C	26.89	23.49	18.81
S _x	79.63	81.94	83.50
P _s	35.47	51.15	55.33
R _x	22.12	19.89	16.10

TABLA 5.8

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DEL GRADO DE INTERCAMBIO

Experimento	CB: 11-0	CB: 11-57	CB: 11-70
Catalizador: HZSM-5, calcinado previamente			
Grado de intercambio (%)	0.0	56.5	69.6
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.20	0.66	0.55
Etileno	0.57	5.62	4.75
Etano	0.00	0.12	0.11
Propileno	0.09	0.73	0.54
Propano	0.00	0.44	0.46
Dimetiléter	0.15	0.02	0.03
Fracción C ₄	0.12	0.09	0.08
Metanol	26.08	3.27	4.39
Benceno	0.00	0.26	0.37
Tolueno	65.50	53.74	52.52
Etilbenceno	0.00	0.02	0.04
p-Xileno	0.00	5.09	4.89
m-Xileno	0.00	1.23	2.69
o-Xileno	0.00	0.46	0.87
Etiltolueno	0.00	0.62	0.82
Trimetilbenceno	0.00	0.21	0.27
Agua	6.30	27.34	26.62
PARAMETROS DE REACCION:			
C	0.00	12.29	15.39
S _x	0.00	86.13	84.98
P _s	0.00	74.34	57.84
R _x	0.00	11.19	13.61

TABLA 5.8 (continuación)

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DEL GRADO DE INTERCAMBIO

Experimento	CE: II-80	CE: II-90
Catalizador: HZSM-5, calcinado previamente		
Grado de intercambio (%)	80.0	89.5
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.55	0.58
Etileno	4.71	4.73
Etano	0.14	0.16
Propileno	0.54	0.50
Propano	0.56	0.66
Dimetiléter	0.01	0.02
Fracción C ₄	0.09	0.08
Metanol	1.84	1.43
Benceno	0.43	0.50
Tolueno	50.86	50.30
Etilbenceno	0.06	0.07
p-Xileno	5.76	5.64
m-Xileno	2.89	3.06
o-Xileno	0.92	0.96
Etiltolueno	1.11	0.99
Trimetilbenceno	0.39	0.44
Agua	29.14	29.49
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.96	17.90
S _x	82.78	82.71
P _s	60.19	57.93
R _x	15.44	15.44

TABLA 5.8 (continuación)

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DEL GRADO DE INTERCAMBIO

Experimento	CE: II-100	CE: II-100(r)
Catalizador: HZSM-5, calcinado previamente		
Grado de intercambio (%)	100.0	100.0 (reint.)
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.57	0.60
Etileno	4.71	4.54
Etano	0.17	0.17
Propileno	0.40	0.37
Propano	0.77	0.75
Dimetiléter	0.02	0.01
Fracción C ₄	0.09	0.09
Metanol	1.39	1.16
Benceno	0.60	0.54
Tolueno	50.90	50.64
Etilbenceno	0.07	0.08
p-Xileno	5.24	5.75
m-Xileno	3.16	2.91
o-Xileno	1.01	0.99
Etiltolueno	0.95	1.17
Trimetilbenceno	0.42	0.41
Agua	29.51	29.81
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.69	18.27
S _x	82.10	81.48
P _s	55.67	59.56
R _x	15.21	15.58

TABLA 5.9

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DEL GRADO DE INTERCAMBIO

Experimento	CB: IN-50	CB: IN-50 (P)
Catalizador: HZSM-5, no calcinado previamente		
Grado de intercambio (%)	100	100 (reint)
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{Tc} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.52	0.53
Etileno	4.17	3.88
Etano	0.14	0.17
Propileno	0.35	0.32
Propano	0.59	0.67
Dimetiléter	0.01	0.01
Fracción C ₄	0.06	0.05
Metanol	1.02	1.42
Benceno	0.65	0.70
Tolueno	48.27	48.48
Etilbenceno	0.07	0.08
p-Xileno	5.25	5.42
m-Xileno	5.20	5.02
o-Xileno	1.70	1.66
Etiltolueno	1.22	1.20
Trimetilbenceno	0.53	0.50
Agua	30.32	29.88
PARAMETROS DE REACCION:		
C	22.77	22.57
S _x	83.12	82.99
P _s	43.15	44.81
R _x	19.48	19.33

TABLA 5.10

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl EN LA DISOLUCION DE INTERCAMBIO.

Experimento	CB: IN-1	CB: IN-2	CB: IN-5
Catalizador: HZSM-5, no calcinado previamente			
Normalidad HCl	0.12	0.25	0.50
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{Tc} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.77	0.54	0.63
Etileno	4.15	3.89	4.05
Etano	0.13	0.13	0.13
Propileno	0.59	0.33	0.38
Propano	0.48	0.53	0.53
Dimetiléter	0.00	0.01	0.01
Fracción C ₄	0.09	0.07	0.08
Metanol	0.00	1.33	1.40
Benceno	0.43	0.54	0.55
Tolueno	48.96	48.10	48.98
Etilbenceno	0.05	0.05	0.06
p-Xileno	5.53	5.78	4.99
m-Xileno	3.98	4.92	4.72
o-Xileno	1.72	1.93	1.78
Etiltolueno	1.27	1.29	1.23
Trimetilbenceno	0.74	0.53	0.63
Agua	31.10	30.04	29.83
PARAMETROS DE REACCION:			
C	21.30	23.34	21.64
S _x	81.83	83.96	82.28
P _s	49.28	45.76	43.40
R _x	18.05	20.13	18.38

TABLA 5.10 (continuación)

CATALIZADOR BASE: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl EN LA DISOLUCION DE INTERCAMBIO.

Experimento	CB: IN-1	CB: IN-2	CB: IN-3
Catalizador: HZSM-5, no calcinado previamente			
Normalidad HCl	1.0	2.0	4.0
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{T0} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.54	0.56	0.55
Etileno	3.50	4.13	3.89
Etano	0.14	0.14	0.15
Propileno	0.32	0.39	0.27
Propano	0.73	0.72	0.77
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.08	0.09	0.08
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.93	0.75	0.90
Tolueno	46.86	48.61	47.57
Etilbenceno	0.11	0.11	0.10
p-Xileno	4.54	5.08	5.12
m-Xileno	6.53	4.49	5.55
o-Xileno	2.06	1.52	1.72
Etiltolueno	1.74	1.60	1.54
Trimetilbenceno	0.53	0.65	0.53
Agua	31.41	31.16	31.27
PARAMETROS DE REACCION:			
C	25.41	22.01	23.93
S _x	79.90	78.15	80.15
P _s	34.57	45.77	41.32
R _x	20.90	17.81	19.81

TABLA 5.11

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. INFLUENCIA DEL METODO DE ACTIVACION

Experimento	CAL: NO	CAL: SI
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-tiempo (h)	—	550-16
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T0} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.68	0.73
Etileno	5.26	4.70
Etano	0.14	0.13
Propileno	0.60	0.54
Propano	0.42	0.42
Dimetiléter	0.01	0.04
Fracción C ₄	0.01	0.07
Metanol	4.17	3.53
Benceno	0.26	0.34
Tolueno	53.37	52.29
Etilbenceno	0.02	0.03
p-Xileno	4.20	3.85
m-Xileno	2.04	3.10
o-Xileno	1.11	1.48
Etiltolueno	0.64	0.78
Trimetilbenceno	0.42	0.56
Agua	26.65	27.42
PARAMETROS DE REACCION:		
C	13.45	15.65
S _x	84.53	83.12
P _s	57.05	45.71
R _x	11.92	13.59

TABLA 5.12

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	CDF1: -1-1	CDF1: +1-1
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	450-3	450-10
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.75	0.56
Etileno	3.70	3.69
Etano	0.13	0.14
Propileno	0.54	0.06
Propano	0.42	0.61
Dimetiléter	0.04	0.00
Fracción C ₂	0.10	0.11
Metanol	0.50	0.10
Benceno	0.34	0.70
Tolueno	52.09	47.49
Etilbenceno	0.03	0.03
p-Xileno	0.85	4.06
m-Xileno	0.10	5.37
o-Xileno	0.48	0.02
Etiltolueno	0.03	0.01
Trimetilbenceno	0.06	0.60
Agua	37.42	31.06
PARAMETROS DE REACCION:		
C	15.45	24.17
S _x	93.12	79.09
P _c	45.71	34.75
R _x	10.69	19.09

TABLA 5.12 (continuación)

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	CDF1: -1-1	CDF1: +1-1
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	600-3	600-10
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.49	0.53
Etileno	3.66	3.53
Etano	0.14	0.15
Propileno	0.29	0.29
Propano	0.65	0.69
Dimetiléter	0.01	0.01
Fracción C ₂	0.07	0.06
Metanol	0.68	0.00
Benceno	0.83	0.85
Tolueno	47.12	46.57
Etilbenceno	0.08	0.09
p-Xileno	5.11	5.55
m-Xileno	6.05	6.14
o-Xileno	2.09	1.97
Etiltolueno	1.49	1.54
Trimetilbenceno	0.50	0.60
Agua	30.73	31.42
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.02	25.92
S _x	82.04	81.62
P _s	38.57	40.64
R _x	21.09	21.74

TABLA 5.12 (continuación)

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. PRIMER DISEÑO FACTORIAL.

Experimento	CDF1:00-1	CDF1:00-2	CDF1:00-3
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:			
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	540-1.5	540-5.5	540-11.5
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.49	0.47	0.47
Etileno	3.43	3.70	3.30
Etano	0.16	0.15	0.16
Propileno	0.33	0.31	0.33
Propano	0.35	0.16	0.31
Dimetiléter	0.00	0.01	0.01
Fracción C ₄	0.09	0.09	0.05
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.43	0.41	0.35
Tolueno	47.27	47.06	47.04
Etilbenceno	0.11	0.09	0.09
p-Xileno	5.03	5.30	5.46
m-Xileno	5.59	4.93	5.10
o-Xileno	1.89	1.67	1.53
Etiltolueno	1.54	1.09	1.07
Trimetilbenceno	0.37	0.30	0.44
Agua	31.34	30.50	30.31
PARAMETROS DE REACCION:			
C	24.64	23.48	23.10
Sx	81.55	81.57	82.24
Ps	40.52	40.84	43.29
Rx	20.77	19.76	20.14

TABLA 5.13

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL.

Experimento	CDF2:-1-1	CDF2:-1+1
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	600-3	600-10
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.49	0.53
Etileno	3.66	3.53
Etano	0.14	0.15
Propileno	0.29	0.29
Propano	0.65	0.69
Dimetiléter	0.01	0.01
Fracción C ₄	0.07	0.06
Metanol	0.68	0.00
Benceno	0.63	0.85
Tolueno	47.12	46.57
Etilbenceno	0.08	0.09
p-Xileno	5.11	5.56
m-Xileno	5.05	6.14
o-Xileno	3.09	1.97
Etiltolueno	1.49	1.54
Trimetilbenceno	0.50	0.60
Agua	30.73	31.42
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.02	25.92
Sx	82.04	81.62
Ps	38.57	40.64
Rx	21.09	21.74

TABLA 5.13 (continuación)

CATALIZADOR BASE: CALCINACION SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Experimento	CDF2:0-1-1	CDF1:0-1-1	CDF2:0-1
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:			
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	750-3	750-10	675-10
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.59	0.54	0.49
Etileno	4.08	4.01	3.73
Etano	0.15	0.11	0.15
Propileno	0.40	0.46	0.38
Propano	0.81	0.89	0.78
Dimetiléter	0.02	0.03	0.02
Fracción C ₄	0.12	0.14	0.07
Metanol	1.58	1.11	1.02
Benceno	0.75	0.58	0.84
Tolueno	50.60	51.05	47.09
Etilbenceno	0.05	0.03	0.13
p-Xileno	5.06	5.03	5.01
m-Xileno	0.01	0.01	5.00
o-Xileno	1.07	1.05	1.57
Etiltolueno	0.94	1.04	1.55
Trimetilbenceno	0.53	0.48	0.43
Agua	39.42	39.65	31.10
PARAMETROS DE REACCION:			
C	18.39	17.40	34.41
S _x	30.74	31.02	79.07
P _x	54.51	56.46	45.89
R _x	15.55	14.77	19.95

TABLA 5.14

CATALIZADOR BASE: CALCINACION SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Experimento	CDF2:0-α	CDF1:0+α
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	675-3	675-10
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.56	0.60
Etileno	4.11	3.47
Etano	0.17	0.17
Propileno	0.36	0.34
Propano	0.84	0.93
Dimetiléter	0.01	0.00
Fracción C ₄	0.07	0.10
Metanol	0.62	0.00
Benceno	0.79	0.82
Tolueno	49.11	48.60
Etilbenceno	0.08	0.12
p-Xileno	4.95	5.20
m-Xileno	4.62	4.70
o-Xileno	1.53	1.43
Etiltolueno	1.17	1.64
Trimetilbenceno	0.52	0.62
Agua	30.49	31.27
PARAMETROS DE REACCION:		
C	21.09	22.29
S _x	31.02	78.02
P _x	44.61	45.89
R _x	19.84	18.11

TABLA 5.14 (continuación)

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Experimento	CD: 15h	CD: 40h
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	600-15	750-40
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.44	0.40
Etileno	0.61	0.40
Etano	0.16	0.12
Propileno	0.20	0.40
Propano	0.72	0.72
Dimetiléter	0.22	0.22
Fracción C ₄	0.19	0.18
Metanol	0.00	0.05
Benceno	0.59	0.62
Tolueno	47.26	50.26
Etilbenceno	0.19	0.08
p-Xileno	0.45	1.19
m-Xileno	0.35	0.39
o-Xileno	1.30	1.10
Etiltolueno	1.10	1.06
Trimetilbenceno	0.17	0.57
Agua	31.20	29.15
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.00	17.87
S _x	81.81	79.92
P _s	41.22	51.64
R _x	21.37	14.45

TABLA 5.15

CATALIZADOR BASE: CALCINACION. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALCINACION
TEMPERATURA DE CALCINACION: 600 °C) SOBRE EL CATALIZADOR BASE

Experimento	CD: 15h	CD: 40h
Catalizador: HZSM-5. Condiciones de calcinación:		
Temperatura (°C)-Tiempo (h)	600-15	600-40
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.48	0.62
Etileno	0.70	3.83
Etano	0.17	0.15
Propileno	0.27	0.34
Propano	0.83	0.68
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.06	0.09
Metanol	0.00	0.47
Benceno	0.88	0.67
Tolueno	47.26	48.35
Etilbenceno	0.10	0.09
p-Xileno	5.05	5.83
m-Xileno	6.09	4.63
o-Xileno	1.79	1.42
Etiltolueno	1.58	1.39
Trimetilbenceno	0.39	0.64
Agua	31.33	30.80
PARAMETROS DE REACCION:		
C	24.57	22.68
S _x	81.37	81.00
P _s	39.06	49.06
R _x	20.63	19.00

TABLA 5.16

CATALIZADOR BASE: AGLOMERACION. SELECCION DEL AGENTE AGLOMERANTE

Experimento	AG. BENT	AG. GEL
Catalizador	HZSM-5 aglomerado	
Agglomerante	BENIGNITA	GADOR GEL
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.83	1.46
Etileno	4.01	3.85
Etano	0.02	0.05
Propileno	0.03	0.04
Propano	0.10	0.00
Dimetiléter	0.00	0.07
Fracción C ₄	0.01	0.00
Metanol	17.13	20.26
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	59.88	64.30
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.19	1.03
m-Xileno	1.00	0.16
o-Xileno	1.14	0.00
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	14.58	8.07
PARAMETROS DE REACCION:		
C	5.86	5.16
S _x	100.00	100.00
P _s	30.00	30.60
R _x	8.21	1.10

TABLA 5.17

CATALIZADOR BASE: AGLOMERACION. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE AGLOMERANTE

Experimento	AG. 10%	AG. 18%	AG. 27%
Catalizador	HZSM-5 aglomerado		
Agglomerante (% peso)	10	18	27
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.52	0.80	0.50
Etileno	4.10	5.90	4.49
Etano	0.15	0.16	0.15
Propileno	0.05	0.72	0.41
Propano	0.69	0.55	0.71
Dimetiléter	0.02	0.04	0.02
Fracción C ₄	1.02	0.17	0.09
Metanol	1.47	2.25	0.627
Benceno	0.07	0.28	0.53
Tolueno	49.58	54.67	49.53
Etilbenceno	0.07	0.02	0.08
p-Xileno	9.57	0.98	6.74
m-Xileno	0.37	1.10	3.11
o-Xileno	1.00	0.55	0.85
Etiltolueno	1.00	0.39	1.32
Trimetilbenceno	0.43	0.02	0.38
Agua	29.71	28.09	30.42
PARAMETROS DE REACCION:			
C	20.55	10.04	20.27
S _x	82.37	84.80	81.95
P _s	60.04	70.55	62.97
R _x	17.54	9.28	17.22

TABLA 5.17 (continuación)

CATALIZADOR BASE: AGLOMERACION. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE AGLOMERANTE

Experimento	AG: 35%	AG: 50%
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
Aglomerante (% peso)	38	50
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.54	0.55
Etileno	4.59	4.15
Etano	0.15	0.15
Propileno	0.57	0.48
Propano	0.60	0.61
Dimetiléter	0.01	0.01
Fracción C ₂	0.09	0.09
Metanol	0.00	0.06
Benceno	0.44	0.45
Tolueno	49.31	50.24
Etilbenceno	0.07	0.07
p-Xileno	0.59	0.14
m-Xileno	2.59	1.19
o-Xileno	0.70	0.60
Etiltolueno	1.40	1.05
Trimetilbenceno	0.33	0.17
Agua	01.00	03.06
PARAMETROS DE REACCION:		
C	20.46	18.09
S _x	82.94	83.04
P _s	89.65	71.17
R _x	17.58	16.21

TABLA 5.18

CATALIZADOR BASE: AGLOMERACION. INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Experimento	AG: MA025	AG: MA050
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
Aglomerante (% peso)	35	35
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.50	0.51
Etileno	4.51	5.17
Etano	0.10	0.14
Propileno	0.69	0.55
Propano	0.32	0.51
Dimetiléter	0.03	0.03
Fracción C ₂	0.08	0.07
Metanol	0.02	0.60
Benceno	0.00	0.45
Tolueno	56.02	49.93
Etilbenceno	0.00	0.07
p-Xileno	3.67	7.21
m-Xileno	0.70	2.39
o-Xileno	0.31	0.61
Etiltolueno	0.28	1.33
Trimetilbenceno	0.14	0.27
Agua	24.85	30.29
PARAMETROS DE REACCION:		
C	7.82	19.18
S _x	91.77	82.61
P _s	79.39	71.30
R _x	7.67	16.37

TABLA 5.18 (continuación)

CATALIZADOR BASE: AGLOMERACION. INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Experimento	AG. MA100	AG. MA200
Catalizador: HZSM-5, aglomerado		
Aglomerante (% peso)	35	35
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{Tol} (g.h/mol)	10.5	10.5
Razón molar Tol/MeOH	1	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.81	0.57
Etileno	4.51	3.77
Etano	0.19	0.24
Propileno	0.28	0.40
Propano	0.74	1.01
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.08	0.13
Metanol	1.09	1.12
Benceno	1.96	2.11
Tolueno	45.16	48.33
Etilbenceno	1.14	1.37
p-Xileno	5.30	4.27
m-Xileno	0.87	0.87
o-Xileno	1.07	1.30
Etiltolueno	1.50	1.51
Trimetilbenceno	0.00	0.08
Agua	20.70	20.59
PARAMETROS DE REACCION:		
C	31.11	35.56
S _x	78.54	74.91
P _s	83.53	82.47
R _x	17.47	20.00

TABLA 5.19

AGLOMERACION: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE OPERACION

Experimento	AG. t025	AG. t100	AG. t200
Catalizador: HZSM-5 Aglomerado			
Aglomerante (% peso)	35	35	35
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{Tol} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.53	0.60	0.62
Etileno	3.84	5.25	6.22
Etano	0.16	0.15	0.10
Propileno	0.15	0.21	0.70
Propano	0.88	0.56	0.32
Dimetiléter	0.00	0.01	0.07
Fracción C ₄	0.18	0.11	0.07
Metanol	0.04	0.28	6.11
Benceno	0.61	0.41	0.00
Tolueno	50.33	50.86	56.60
Etilbenceno	0.10	0.06	0.00
p-Xileno	0.05	6.98	3.40
m-Xileno	0.02	1.72	0.76
o-Xileno	0.56	0.48	0.38
Etiltolueno	1.49	1.14	0.13
Trimetilbenceno	0.18	0.25	0.18
Agua	30.50	30.43	24.35
PARAMETROS DE REACCION:			
C	18.93	17.23	7.32
S _x	80.70	83.18	93.73
P _s	71.01	75.99	74.99
R _x	16.00	14.95	7.42

TABLA 5.19 (continuación)

AGLOMERACION: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE OPERACION

Experimento	AG. 1300	AG. 1400	AG. 1500
Catalizador: HZSM-5 Aglomerado			
Aglomerante (% peso)	35	35	35
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.50	0.54	0.56
Etileno	5.70	5.30	4.88
Etano	0.06	0.05	0.04
Propileno	0.43	0.37	0.33
Propano	0.16	0.11	0.08
Dimetiléter	0.11	0.10	0.10
Fracción C ₄	0.04	0.03	0.02
Metanol	12.71	14.53	14.33
Benceno	0.00	0.00	0.00
Tolueno	59.30	60.79	61.43
Etilbenceno	0.00	0.00	0.00
p-Xileno	1.35	1.04	1.56
m-Xileno	0.46	0.35	0.39
o-Xileno	0.01	0.04	0.00
Etiltolueno	0.00	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.07	0.05
Agua	18.14	16.37	14.80
PARAMETROS DE REACCION:			
C	3.25	3.34	3.36
S _x	95.44	96.13	96.49
P _s	64.55	63.47	64.10
R _x	0.49	0.63	0.75

TABLA 5.20

AGLOMERACION: INFLUENCIA DE LA ETAPA DE TRANSPORTE EXTERNO

Experimento	AG. DE-7	AG. DE-9
Catalizador: HZSM-5 aglomerado		
Diámetro de partícula (mm)	0.75	0.75
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4
Caudal masico (g/h)	1.54	3.35
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.55	0.65
Etileno	2.97	4.66
Etano	0.21	0.10
Propileno	0.46	0.22
Propano	0.21	0.14
Dimetiléter	0.69	0.00
Fracción C ₄	0.00	0.02
Metanol	0.00	0.00
Benceno	2.05	1.41
Tolueno	43.95	42.90
Etilbenceno	0.04	0.07
p-Xileno	10.04	10.96
m-Xileno	5.13	5.06
o-Xileno	1.66	1.62
Etiltolueno	0.22	0.34
Trimetilbenceno	0.19	0.52
Agua	30.63	31.30
PARAMETROS DE REACCION:		
C	29.35	31.48
S _x	67.09	68.31
P _s	59.66	62.13
R _x	26.86	28.18

TABLA 5.20 (continuación)

AGLOMERACION: INFLUENCIA DE LA ETAPA DE TRANSPORTE EXTERNO

Experimento	AG: D03	AG: D15
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
Diametro de partícula (mm)	0.75	1.50
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Caudal másico (g/h)	6.21	6.21
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.87	0.84
Etileno	4.39	4.61
Etano	0.20	0.23
Propileno	0.55	0.53
Propano	0.13	0.10
Dimetiléter	0.00	0.01
Fracción C ₄	0.09	0.07
Metanol	0.00	0.48
Benceno	2.00	2.17
Tolueno	44.01	43.74
Etilbenceno	0.04	0.03
p-Xileno	10.01	9.84
m-Xileno	4.17	4.03
o-Xileno	1.01	1.13
Etiltolueno	0.08	0.07
Trimetilbenceno	0.17	0.16
Agua	31.11	30.49
PARAMETROS DE REACCION:		
C	39.17	37.73
S _x	55.74	55.10
P _s	64.52	64.16
R _x	25.70	24.24

TABLA 5.21

AGLOMERACION: INFLUENCIA DE LA ETAPA DE TRANSPORTE INTERNO

Experimento	AG: D03	AG: D15
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
Diametro de partícula (mm)	0.75	1.50
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Caudal másico (g/h)	6.21	6.21
Razón molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.72	0.63
Etileno	4.55	3.94
Etano	0.29	0.25
Propileno	0.66	0.50
Propano	0.50	0.43
Dimetiléter	0.00	0.01
Fracción C ₄	0.10	0.10
Metanol	0.00	0.00
Benceno	2.22	2.05
Tolueno	45.25	43.28
Etilbenceno	0.07	0.10
p-Xileno	8.60	11.42
m-Xileno	4.42	4.58
o-Xileno	1.11	1.15
Etiltolueno	0.31	0.20
Trimetilbenceno	0.13	0.14
Agua	30.89	31.22
PARAMETROS DE REACCION:		
C	26.75	30.72
S _x	54.04	57.34
P _s	61.43	66.58
R _x	23.18	27.45

TABLA 5.22

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: Mg

Experimento	MO:MG1	MO:MG2	MO:MG3
Catalizador HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.05	0.26	0.49
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.63	0.64	0.67
Etileno	4.98	5.66	6.10
Etano	0.16	0.18	0.15
Propileno	0.53	0.50	0.59
Propano	0.59	0.50	0.49
Dimetiléter	0.00	0.04	0.01
Fracción C ₄	0.10	0.09	0.11
Metanol	0.00	0.01	0.01
Benceno	0.56	0.07	0.07
Tolueno	50.40	50.02	54.19
Etilbenceno	0.01	0.04	0.03
p-Xileno	7.39	6.55	6.55
m-Xileno	1.46	0.87	0.86
o-Xileno	0.43	0.17	0.09
Etiltolueno	1.44	0.64	0.62
Trimetilbenceno	0.10	0.07	0.00
Agua	30.80	27.07	29.19
PARAMETROS DE REACCION:			
C	18.19	11.92	10.80
S _x	80.98	85.50	80.87
P _s	79.86	88.50	74.47
R _x	15.41	10.81	10.53

TABLA 5.22 (continuación)

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: Mg

Experimento	MO:MG4	MO:MG5	MO:MG6
Catalizador HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.87	0.87	1.07
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F _{cat} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.67	0.64	0.62
Etileno	5.97	5.61	5.60
Etano	0.14	0.18	0.17
Propileno	0.95	0.93	1.08
Propano	0.53	0.67	0.65
Dimetiléter	0.01	0.00	0.01
Fracción C ₄	0.12	0.12	0.16
Metanol	0.00	0.06	0.12
Benceno	0.19	0.33	0.02
Tolueno	53.49	53.02	54.45
Etilbenceno	0.03	0.04	0.03
p-Xileno	6.38	6.43	5.58
m-Xileno	0.26	0.21	0.18
o-Xileno	0.08	0.06	0.04
Etiltolueno	0.66	0.86	0.64
Trimetilbenceno	0.05	0.03	0.00
Agua	29.05	30.09	29.18
PARAMETROS DE REACCION:			
C	11.98	12.16	10.17
S _x	86.70	84.05	85.92
P _s	84.87	95.96	96.13
R _x	11.06	11.04	9.58

TABLA 5.23

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: P

Experimento	MO: P1	MO: P2
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
% peso de fósforo, w_p	0.09	0.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.81	0.82
Etileno	4.98	5.78
Etano	0.17	0.13
Propileno	0.82	0.81
Propano	0.73	0.59
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.10	0.15
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.49	0.00
Tolueno	50.88	50.84
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	0.06	5.99
m-Xileno	0.81	0.87
o-Xileno	0.82	0.08
Etiltolueno	0.01	0.89
Trimetilbenceno	0.06	0.00
Agua	00.48	00.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.68	11.71
S _x	85.02	80.00
P _s	75.92	86.06
R _x	15.76	11.44

TABLA 5.23 (continuacion)

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: P

Experimento	MO: P3	MO: P4
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
% peso de fósforo, w_p	0.65	0.92
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.79	0.82
Etileno	6.03	6.48
Etano	0.08	0.05
Propileno	0.99	1.60
Propano	0.06	0.22
Dimetiléter	0.02	0.02
Fracción C ₄	0.13	0.11
Metanol	1.86	0.96
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	53.96	54.68
Etilbenceno	0.02	0.00
p-Xileno	5.91	4.81
m-Xileno	0.53	0.37
o-Xileno	0.22	0.15
Etiltolueno	0.51	0.29
Trimetilbenceno	0.09	0.31
Agua	28.52	29.13
PARAMETROS DE REACCION:		
C	11.24	9.19
S _x	91.54	89.86
P _s	88.83	90.30
R _x	10.95	8.85

TABLA 5.24

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: SI

Experimento	MO:SI1	MO:SI7
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
% peso de silicio, w_{Si}	0.88	1.21
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.1	5.1
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.31	1.51
Etileno	5.62	4.15
Etano	0.14	0.12
Propileno	0.62	1.16
Propano	0.63	1.55
Dimetiléter	0.02	0.01
Fracción C ₄	0.15	1.05
Metanol	1.31	0.39
Benceno	0.00	1.00
Tolueno	50.17	57.35
Etilbenceno	0.04	0.00
p-Xileno	0.18	0.46
m-Xileno	0.00	0.19
o-Xileno	0.00	0.07
Etiltolueno	0.46	0.18
Trimetilbenceno	0.11	0.05
Agua	32.18	39.35
PARAMETROS DE REACCION:		
C	12.91	0.61
Sx	86.31	92.32
P-	95.47	90.19
Rx	11.73	4.59

TABLA 5.24 (continuación)

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: SI

Experimento	MO:SI3	MO:SI4
Catalizador HZSM-5 aglomerado		
% peso de silicio, w_{Si}	1.75	2.44
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.35	1.29
Etileno	7.11	6.96
Etano	0.07	0.08
Propileno	0.93	0.89
Propano	0.23	0.33
Dimetiléter	0.11	0.03
Fracción C ₄	0.15	0.17
Metanol	2.14	1.55
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	56.96	56.41
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	0.91	3.42
m-Xileno	0.22	0.22
o-Xileno	0.12	0.10
Etiltolueno	0.12	0.23
Trimetilbenceno	0.07	0.00
Agua	27.60	28.30
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.61	5.62
Sx	94.35	94.27
P-	98.96	91.28
Rx	5.29	6.28

TABLA 5.25

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: Fenantreno

Experimento	MO:Da0	MO:Da3	MO:Da5
Catalizador	HZSM-5 aglomerado. Tratamiento con fenantreno:		
Temperatura(°C)-Tiempo(h)	450-1	450-1	450-2
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.56	0.53	0.68
Etileno	4.37	4.37	4.00
Etano	0.18	0.17	0.19
Propileno	0.66	0.66	0.75
Propano	0.65	0.65	0.77
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.10	0.10	0.14
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.74	0.74	0.74
Tolueno	49.51	48.37	49.42
Etilbenceno	0.05	0.02	0.06
p-Xileno	0.39	0.34	0.38
m-Xileno	1.95	2.10	1.71
o-Xileno	0.57	0.59	0.48
Etiltolueno	1.30	1.30	1.33
Trimetilbenceno	0.16	0.05	0.14
Agua	30.80	30.86	30.75
PARAMETROS DE REACCION:			
C	19.10	20.64	19.65
Sx	80.70	79.14	79.57
Px	74.03	74.05	77.14
Rx	16.13	16.93	15.56

TABLA 5.26

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: Desaluminación

Experimento	MO:Da0	MO:Da1	MO:Da2
Catalizador	HZSM-5		
n (g (NH ₄) ₂ SiF ₆ /g catal.)	0.00	0.14	0.40
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	450	450	450
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.45	0.41	0.47
Etileno	3.14	4.08	4.65
Etano	0.18	0.15	0.18
Propileno	0.39	0.47	0.41
Propano	0.97	0.68	0.71
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.07	0.07	0.08
Metanol	0.00	1.03	0.96
Benceno	1.09	0.77	0.67
Tolueno	47.03	48.56	49.63
Etilbenceno	0.12	0.09	0.09
p-Xileno	3.40	5.85	7.77
m-Xileno	7.06	4.30	1.98
o-Xileno	2.40	1.74	0.83
Etiltolueno	1.37	1.15	1.25
Trimetilbenceno	0.49	0.45	0.27
Agua	21.46	29.91	30.05
PARAMETROS DE REACCION:			
C	25.26	22.29	19.98
Sx	78.28	82.93	82.28
Px	26.44	49.15	73.49
Rx	20.44	19.04	17.05

TABLA 5.26 (continuación)

MODIFICACION: INFLUENCIA DEL AGENTE MODIFICADOR: DEDICIMINGSTEN

Experimento	MD: DaS	MD: DaN
Catalizador HZSM-5		
n [g (NH ₄) ₂ SiF ₆ /g catal.]	0.70	1.00
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	450	450
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.51	3.60
Etileno	4.02	4.39
Etano	0.01	0.21
Propileno	0.42	0.46
Propano	0.93	0.91
Dimetiléter	0.01	0.00
Fracción C ₄	0.10	0.08
Metanol	0.26	0.16
Benceno	0.65	0.78
Tolueno	51.75	49.09
Etilbenceno	0.07	0.09
p-Xileno	5.95	5.62
m-Xileno	3.60	3.73
o-Xileno	1.35	1.48
Etiltolueno	1.90	1.10
Trimetilbenceno	0.00	0.06
Agua	29.86	30.37
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.37	20.40
S _x	82.78	82.05
P _z	60.73	51.66
R _x	15.05	17.55

TABLA 5.27

MODIFICACION: SELECCION DEL AGENTE MODIFICADOR

Experimento	MD: DaAg
Catalizador HZSM-5 aglomerado	
n [g (NH ₄) ₂ SiF ₆ /g catal.]	0.4
CONDICIONES DE OPERACION:	
Temperatura (°C)	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)	
Metano	0.73
Etileno	6.05
Etano	0.12
Propileno	1.06
Propano	0.44
Dimetiléter	0.02
Fracción C ₄	0.13
Metanol	1.85
Benceno	0.00
Tolueno	54.62
Etilbenceno	0.00
p-Xileno	5.13
m-Xileno	0.50
o-Xileno	0.05
Etiltolueno	0.33
Trimetilbenceno	0.20
Agua	28.46
PARAMETROS DE REACCION:	
C	9.97
S _x	91.80
P _z	85.82
R _x	9.86

TABLA 5.28

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF1:----	DF1:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.15	0.15	0.15
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	410	480	410
W/F _{T₂} (g.h/mol)	24.8	24.8	115.6
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Fracción molar N ₂	0.64	0.64	0.64
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.39	0.78	0.47
Etileno	2.29	3.40	1.39
Etano	0.13	0.18	0.00
Propileno	0.94	1.34	0.34
Propano	1.20	0.70	0.05
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	1.80	2.07	0.49
Metanol	0.00	1.00	0.00
Benceno	0.49	0.99	1.58
Tolueno	51.58	49.44	51.75
Etilbenceno	0.11	0.04	0.17
p-Xileno	6.85	7.48	1.78
m-Xileno	1.98	0.35	4.37
o-Xileno	0.55	0.94	1.35
Etiltolueno	1.52	7.43	1.49
Trimetilbenceno	0.18	0.15	0.05
Agua	31.27	30.39	31.35
PARAMETROS DE REACCION:			
C	17.52	20.23	17.46
S _x	82.28	89.36	71.33
P _s	72.29	60.59	34.68
R _x	15.00	18.89	13.73

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF1:----	DF1:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.15	0.15	0.15
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	480	410	480
W/F _{T₂} (g.h/mol)	115.6	24.8	24.8
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Fracción molar N ₂	0.64	0.11	0.11
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.91	0.40	0.68
Etileno	0.16	1.70	2.42
Etano	0.40	0.19	0.58
Propileno	0.54	0.34	0.41
Propano	1.42	1.81	1.25
Dimetiléter	0.00	0.00	0.01
Fracción C ₄	0.13	0.27	0.13
Metanol	0.00	0.27	0.00
Benceno	0.39	0.86	1.78
Tolueno	45.18	51.18	46.79
Etilbenceno	0.13	0.22	0.11
p-Xileno	3.99	5.37	5.97
m-Xileno	7.30	2.91	6.13
o-Xileno	2.43	0.87	1.72
Etiltolueno	0.50	2.15	0.67
Trimetilbenceno	0.30	0.26	0.26
Agua	31.16	31.20	31.30
PARAMETROS DE REACCION:			
C	27.51	18.69	25.29
S _x	76.11	72.33	83.08
P _s	28.96	58.73	43.19
R _x	22.08	14.53	22.06

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF1:----	DF1:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.15	0.15	0.15
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	410	480	410
W/F _o (g.h/mol)	115.6	115.6	115.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Fracción molar N ₂	0.64	0.64	0.64
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.42	0.67	0.36
Etileno	1.20	2.46	2.42
Etano	0.31	0.43	0.39
Propileno	0.05	0.57	1.84
Propano	0.74	0.55	0.76
Dimetiléter	0.01	0.02	0.00
Fracción C ₄	0.02	0.35	1.81
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	3.15	6.11	0.36
Tolueno	49.08	40.87	52.00
Etilbenceno	0.33	0.17	0.08
p-Xileno	2.47	3.17	2.15
m-Xileno	5.26	5.17	0.72
o-Xileno	1.93	0.17	0.21
Etiltolueno	1.39	0.41	1.65
Trimetilbenceno	0.27	0.09	0.09
Agua	31.27	31.03	31.10
PARAMETROS DE REACCION:			
C	21.56	34.19	16.08
S _x	65.69	68.34	79.00
P _s	25.61	24.51	36.90
R _x	15.43	04.40	13.46

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF1:----	DF1:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.77	0.77	0.77
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	480	410	480
W/F _o (g.h/mol)	24.8	115.6	115.6
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Fracción molar N ₂	0.64	0.64	0.64
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.76	0.46	0.77
Etileno	3.65	1.58	2.65
Etano	0.15	0.17	0.36
Propileno	1.08	0.65	0.81
Propano	0.48	1.86	1.20
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.26	0.57	0.34
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.67	1.05	2.29
Tolueno	48.18	52.57	48.15
Etilbenceno	0.04	0.18	0.10
p-Xileno	10.81	5.07	5.67
m-Xileno	1.65	2.31	4.65
o-Xileno	0.48	0.70	1.39
Etiltolueno	0.35	1.39	0.40
Trimetilbenceno	0.13	0.22	0.23
Agua	31.03	31.24	31.01
PARAMETROS DE REACCION:			
C	21.89	15.87	22.35
S _x	91.66	73.97	79.50
P _s	63.53	62.82	48.42
R _x	20.85	12.93	18.88

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF2:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.77	0.77
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	410	480
W/F _o (g.h/mol)	24.8	24.8
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Fracción molar N ₂	0.11	0.11
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.10	0.88
Etileno	2.21	3.39
Etano	0.19	0.35
Propileno	0.88	0.54
Propano	1.75	1.11
Dimetiléter	0.00	0.02
Fracción C ₁	0.19	1.11
Metanol	0.22	1.00
Benceno	0.83	1.30
Tolueno	52.19	49.87
Etilbenceno	0.19	0.10
p-Xileno	5.08	5.87
m-Xileno	1.16	1.85
o-Xileno	0.04	0.16
Etiltolueno	2.04	0.85
Trimetilbenceno	0.00	0.16
Agua	31.01	30.89
PARAMETROS DE REACCION:		
C	15.48	19.80
S _x	71.00	83.87
P _s	91.21	80.94
R _x	11.98	17.73

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:----	DF2:----
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.77	0.77
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	410	480
W/F _o (g.h/mol)	115.6	115.6
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Fracción molar N ₂	0.11	0.11
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.45	1.56
Etileno	1.16	1.98
Etano	0.32	1.02
Propileno	0.06	2.86
Propano	2.83	0.03
Dimetiléter	0.01	0.15
Fracción C ₁	0.27	0.13
Metanol	0.00	0.00
Benceno	2.07	5.89
Tolueno	52.04	43.53
Etilbenceno	0.24	0.23
p-Xileno	3.44	5.08
m-Xileno	3.23	5.05
o-Xileno	1.05	1.49
Etiltolueno	1.39	0.38
Trimetilbenceno	0.24	0.27
Agua	31.21	30.36
PARAMETROS DE REACCION:		
C	16.64	28.68
S _x	66.19	63.21
P _s	44.59	43.72
R _x	12.36	19.05

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:0-1	DF1:0-2
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.46	0.46
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	445	445
W/F _{T₀} (g.h/mol)	76.2	76.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Fracción molar N ₂	0.37	0.37
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.75	0.72
Etileno	1.69	1.53
Etano	0.37	0.29
Propileno	0.41	0.42
Propano	2.01	1.76
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.14	0.04
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.92	1.76
Tolueno	49.68	49.48
Etilbenceno	0.19	0.20
p-Xileno	6.66	6.73
m-Xileno	3.49	3.21
o-Xileno	0.69	0.97
Etiltolueno	0.30	1.00
Trimetilbenceno	0.03	0.07
Agua	31.19	31.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	20.36	20.99
S _x	76.56	77.04
P _s	63.15	61.71
R _x	16.90	17.42

TABLA 5.28 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF1:0-3	DF1:0-4
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.46	0.46
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	445	445
W/F _{T₀} (g.h/mol)	76.2	76.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Fracción molar N ₂	0.37	0.37
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.67	0.67
Etileno	1.65	1.60
Etano	0.31	0.32
Propileno	0.44	0.38
Propano	1.83	1.80
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.30	0.28
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.78	1.99
Tolueno	49.56	48.81
Etilbenceno	0.17	0.20
p-Xileno	6.48	6.82
m-Xileno	3.43	3.53
o-Xileno	1.00	1.05
Etiltolueno	0.87	0.97
Trimetilbenceno	0.24	0.26
Agua	31.26	31.31
PARAMETROS DE REACCION:		
C	20.73	22.06
S _x	78.12	76.93
P _s	59.37	59.82
R _x	17.47	18.21

TABLA 5.29

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF2: ---	DF2: ---	DF2: ---
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.46	0.46	0.46
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	423	537	423
W/F ₀ (g.h/mol)	8.0	8.0	32.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.53	1.42	0.45
Etileno	4.52	4.32	3.71
Etano	0.14	0.21	0.04
Propileno	0.88	1.72	0.03
Propano	0.91	0.03	1.57
Dimetileter	0.00	0.01	0.00
Fracción C ₄	0.18	0.07	0.17
Metanol	0.00	0.09	0.00
Benceno	0.01	0.04	1.01
Tolueno	52.45	48.56	50.13
Etilbenceno	0.06	0.07	0.04
p-Xileno	6.86	10.19	6.72
m-Xileno	0.44	0.44	0.31
o-Xileno	0.15	0.44	0.36
Etiltolueno	1.70	0.15	1.73
Trimetilbenceno	0.11	0.16	0.13
Agua	30.76	30.05	31.15
PARAMETROS DE REACCION:			
C	14.73	23.63	19.60
S _x	77.28	90.17	73.78
P _s	92.17	84.45	70.13
R _x	12.10	19.61	15.40

TABLA 5.29 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF2: ---	DF2: ---	DF2: ---
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.46	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	537	423	537
W/F ₀ (g.h/mol)	32.4	8.0	8.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.07	0.54	1.26
Etileno	3.71	4.97	4.73
Etano	0.60	0.14	0.22
Propileno	0.41	0.96	0.58
Propano	0.76	0.86	0.28
Dimetileter	0.00	0.01	0.00
Fracción C ₄	0.06	0.18	0.06
Metanol	0.00	0.85	0.00
Benceno	1.56	0.30	0.76
Tolueno	43.06	53.60	48.22
Etilbenceno	0.13	0.05	0.02
p-Xileno	7.74	6.08	11.33
m-Xileno	4.84	0.32	1.15
o-Xileno	1.47	0.10	0.34
Etiltolueno	0.20	1.22	0.15
Trimetilbenceno	0.09	0.08	0.15
Agua	30.72	29.74	30.76
PARAMETROS DE REACCION:			
C	29.95	12.40	21.62
S _x	73.25	79.69	92.24
P _s	54.74	93.60	88.41
R _x	23.01	10.62	20.82

TABLA 5.29 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF2:+++	DF3:+++
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w _{Mg}	1.09	1.19
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	425	537
W/F ₁₀ (g.h/mol)	32.4	32.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.54	1.37
Etileno	2.75	4.02
Etano	0.25	0.55
Propileno	0.27	0.43
Propano	1.55	0.68
Dimetiléter	0.05	0.01
Fracción C ₄	0.14	0.06
Metanol	0.71	0.00
Benceno	1.12	1.00
Tolueno	50.82	44.11
Etilbenceno	0.02	0.12
p-Xileno	7.04	5.26
m-Xileno	1.72	4.07
o-Xileno	0.52	1.19
Etiltolueno	1.60	0.02
Trimetilbenceno	0.04	0.04
Agua	30.45	30.57
PARAMETROS DE REACCION:		
C	18.61	18.11
S _x	74.46	74.71
P _s	76.07	61.07
R _x	14.53	22.05

TABLA 5.29 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Experimento	DF2:0-1	DF2:0-2	DF2:0-3
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w _{Mg}	0.77	0.77	0.77
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	480	480	480
W/F ₁₀ (g.h/mol)	20.2	20.2	20.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.60	0.60	0.61
Etileno	3.73	3.77	3.67
Etano	0.25	0.25	0.22
Propileno	0.46	0.45	0.44
Propano	0.84	0.80	0.77
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.10	0.09	0.09
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	1.08	1.15	1.32
Tolueno	47.48	47.06	46.47
Etilbenceno	0.10	0.10	0.12
p-Xileno	9.68	9.94	10.00
m-Xileno	2.76	2.80	3.04
o-Xileno	0.80	0.82	0.89
Etiltolueno	0.80	0.79	0.90
Trimetilbenceno	0.13	0.22	0.25
Agua	31.13	31.16	31.22
PARAMETROS DE REACCION:			
C	23.73	24.48	25.57
S _x	86.23	85.73	84.37
P _s	73.12	73.35	71.80
R _x	21.26	21.75	22.31

TABLA 5.30

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Experimento	DF2: -a00	DF2: +a00	DF2: 0-a0
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.77	0.77	0.77
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	410	550	480
W/F _{T0} (g.h/mol)	20.2	20.2	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.24	1.76	0.60
Etileno	0.99	3.46	1.59
Etano	0.09	0.28	0.09
Propileno	0.53	0.41	1.85
Propano	0.78	0.45	1.08
Dimetiléter	0.01	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.14	0.06	1.10
Metanol	2.93	0.00	1.69
Benceno	0.64	2.00	0.33
Tolueno	50.31	46.63	48.66
Etilbenceno	0.22	0.17	0.03
p-Xileno	7.92	5.49	11.50
m-Xileno	1.19	0.26	0.75
o-Xileno	0.37	1.01	0.24
Etiltolueno	0.74	0.84	1.74
Trimetilbenceno	0.25	0.00	0.14
Agua	28.67	30.91	30.33
PARAMETROS DE REACCION:			
C	20.43	24.49	21.57
Sx	71.13	79.90	91.04
Ps	53.59	66.58	92.10
Rx	14.98	20.64	20.17

TABLA 5.30 (continuación)

OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DE LA CANTIDAD DE MAGNESIO EN EL CATALIZADOR: SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Experimento	DF2: 0+a00	DF2: 00-a	DF2: 00+a
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	0.77	0.39	1.16
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	480	480	480
W/F _{T0} (g.h/mol)	35.0	20.2	20.2
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.62	0.66	0.74
Etileno	3.10	3.57	3.51
Etano	0.30	0.33	0.29
Propileno	0.31	0.35	0.42
Propano	0.90	1.03	0.89
Dimetiléter	0.02	0.00	0.01
Fracción C ₄	0.07	0.10	0.10
Metanol	0.67	0.00	0.00
Benceno	2.16	1.64	1.50
Tolueno	45.01	46.85	47.05
Etilbenceno	0.15	0.15	0.13
p-Xileno	8.62	10.09	10.12
m-Xileno	4.85	2.78	2.39
o-Xileno	1.51	0.80	0.72
Etiltolueno	0.84	0.32	0.79
Trimetilbenceno	0.19	0.24	0.23
Agua	30.67	31.09	31.12
PARAMETROS DE REACCION:			
C	28.25	24.65	24.44
Sx	91.76	85.29	83.36
Ps	57.52	73.83	76.51
Rx	23.89	21.97	21.24

TABLA 5.31
MODELO CINETICO

Experimento	MC:1a	MC:1b	MC:1c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F _{to} (g.h/mol)	18.6	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1	1
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	0.25
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.73	0.86	1.13
Etileno	5.51	6.95	8.22
Etano	0.33	0.20	0.11
Propileno	1.37	1.59	0.08
Propano	1.59	1.02	0.00
Dimetiléter	0.29	0.03	0.04
Fracción C ₄	0.40	0.29	0.01
Metanol	0.00	0.00	0.77
Benceno	0.68	0.43	0.00
Tolueno	31.51	11.52	33.10
Etilbenceno	0.16	0.15	0.04
p-Xileno	9.39	9.36	8.16
m-Xileno	1.21	1.35	0.97
o-Xileno	0.39	0.45	0.48
Etiltolueno	1.24	1.35	0.91
Trimetilbenceno	0.25	0.29	0.35
Agua	44.24	44.06	42.74
PARAMETROS DE REACCION:			
C	29.01	28.53	23.97
Sx	83.28	83.48	86.09
Ps	86.17	83.33	84.91
Rx	26.03	25.03	22.14

TABLA 5.31 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC:1d	MC:1e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{to} (g.h/mol)	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.00	0.86
Etileno	9.14	8.69
Etano	0.05	0.03
Propileno	2.22	1.89
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.30	0.53
Fracción C ₄	0.23	0.15
Metanol	5.92	10.61
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	37.57	39.48
Etilbenceno	0.03	0.00
p-Xileno	4.40	3.28
m-Xileno	0.69	0.62
o-Xileno	0.48	0.52
Etiltolueno	0.18	0.09
Trimetilbenceno	0.53	0.36
Agua	37.25	32.87
PARAMETROS DE REACCION:		
C	13.57	10.30
Sx	88.25	90.74
Ps	78.98	74.19
Rx	12.83	10.06

TABLA 5.31 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:1f	MC:1g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio. W_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{T₀} (g.h/mol)	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.77	0.76
Etileno	9.37	8.09
Etano	0.02	0.02
Propileno	1.66	1.51
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.63	0.72
Fracción C ₄	0.12	0.11
Metanol	10.51	15.46
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	40.66	41.48
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	0.46	2.16
m-Xileno	0.58	1.51
o-Xileno	0.57	0.49
Etiltolueno	0.09	0.03
Trimetilbenceno	0.01	0.03
Agua	30.02	28.40
PARAMETROS DE REACCION:		
C	9.07	7.00
S _x	90.15	92.17
P _s	68.06	68.56
R _x	6.16	7.07

TABLA 5.32

MODELO CINETICO

Experimento	MC:2a	MC:2b	MC:2c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio. W_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	18.6	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1	1
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.89	1.45	2.03
Etileno	6.11	5.60	6.89
Etano	0.08	0.22	0.13
Propileno	1.30	1.76	2.05
Propano	1.20	0.64	0.00
Dimetiléter	0.06	0.02	0.03
Fracción C ₄	0.28	0.21	0.24
Metanol	0.00	0.00	1.11
Benceno	1.03	0.63	0.00
Tolueno	28.74	28.24	30.96
Etilbenceno	0.13	0.11	0.04
p-Xileno	11.99	11.45	10.25
m-Xileno	1.95	2.42	1.52
o-Xileno	0.54	0.93	0.67
Etiltolueno	0.97	1.16	0.44
Trimetilbenceno	0.00	0.52	0.53
Agua	44.40	44.62	42.80
PARAMETROS DE REACCION:			
C	35.38	36.74	29.53
S _x	87.14	85.96	90.43
P _s	82.79	77.37	82.39
R _x	32.58	33.17	28.32

TABLA 5.32 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MD: 2d	MD: 2e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T0} (g.h/mol)	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.18	1.75
Etileno	7.01	6.66
Etano	0.06	0.04
Propileno	1.56	1.09
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.37	0.62
Fracción C ₄	0.18	0.09
Metanol	8.10	15.05
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	37.67	40.62
Etilbenceno	0.03	0.00
p-Xileno	4.98	2.97
m-Xileno	0.88	0.71
o-Xileno	0.65	0.65
Etiltolueno	0.02	0.10
Trimetilbenceno	0.66	0.45
Agua	35.63	29.30
PARAMETROS DE REACCION:		
C	14.57	9.47
Sx	90.17	88.87
Ps	76.46	68.52
Rx	14.77	9.65

TABLA 5.32 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MD: 2f	MD: 2g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T0} (g.h/mol)	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.54	1.28
Etileno	6.31	5.78
Etano	0.03	0.03
Propileno	0.81	0.55
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.64	0.53
Fracción C ₄	0.07	0.03
Metanol	19.83	23.59
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	42.41	43.17
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	2.21	1.74
m-Xileno	0.63	0.59
o-Xileno	0.63	0.60
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.28
Agua	24.87	21.82
PARAMETROS DE REACCION:		
C	6.46	6.03
Sx	100.00	91.26
Ps	63.71	59.35
Rx	7.66	6.39

TABLA 5.33
MODELO CINETICO

Experimento	MC:3a	MC:3b	MC:3c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F ₁₀ (g.h/mol)	18.6	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1	1
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.65	3.03	4.16
Etileno	6.04	5.18	5.10
Etano	0.52	0.31	0.14
Propileno	1.31	1.45	1.17
Propano	0.46	0.47	0.10
Dimetiléter	0.00	0.00	0.06
Fracción C ₄	0.26	0.19	0.01
Metanol	0.00	0.00	2.42
Benceno	1.54	0.89	0.20
Tolueno	29.12	29.63	30.46
Etilbenceno	0.10	0.04	0.04
p-Xileno	10.72	10.31	8.54
m-Xileno	3.29	3.49	1.23
o-Xileno	0.65	0.63	0.74
Etiltolueno	0.44	0.17	0.14
Trimetilbenceno	0.31	0.49	0.84
Agua	44.08	44.03	41.45
PARAMETROS DE REACCION:			
C	33.93	32.05	23.85
S _x	85.09	89.70	88.96
P _s	78.47	75.94	80.51
R _v	31.31	21.42	24.16

TABLA 5.33 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC:3d	MC:3e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₁₀ (g.h/mol)	18.6	18.6
Razón molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.34	2.92
Etileno	4.85	4.65
Etano	0.07	0.07
Propileno	0.76	0.48
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.77	0.82
Fracción C ₄	0.09	0.06
Metanol	13.10	19.11
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	40.44	42.82
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	3.22	1.85
m-Xileno	0.89	0.71
o-Xileno	0.80	0.72
Etiltolueno	0.07	0.00
Trimetilbenceno	0.59	0.36
Agua	30.99	25.55
PARAMETROS DE REACCION:		
C	9.84	5.86
S _x	88.11	90.20
P _s	65.57	56.38
R _v	10.95	7.22

TABLA 5.33 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 3f	MC: 3g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F_{P_2} (g.h/mol)	18.6	18.6
Razon molar Tol/MeOH	1	1
Tiempo de operación (h)	5.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.50	2.11
Etileno	4.45	4.09
Etano	0.04	0.04
Propileno	0.34	0.26
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.70	0.58
Fracción C_4	0.03	0.03
Metanol	23.59	26.19
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	43.99	44.64
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	0.33	0.11
m-Xileno	0.60	0.55
o-Xileno	0.63	0.58
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.26	0.20
Agua	21.73	19.60
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.41	3.71
Sx	90.91	91.92
P _s	51.96	49.39
R _x	5.57	4.55

TABLA 5.34

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 4a	MC: 4b	MC: 4c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F_{P_2} (g.h/mol)	15.4	15.4	15.4
Razon molar Tol/MeOH	3	3	3
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.31	0.34	0.35
Etileno	2.11	3.07	2.96
Etano	0.10	0.10	0.08
Propileno	0.29	0.16	0.14
Propano	0.46	0.32	0.25
Dimetiléter	0.39	0.03	0.02
Fracción C_4	0.01	0.03	0.03
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	1.56	1.38	1.15
Tolueno	56.20	56.18	56.59
Etilbenceno	0.14	0.00	0.25
p-Xileno	11.61	11.04	10.13
m-Xileno	1.57	2.02	2.05
o-Xileno	0.43	0.62	0.60
Etiltolueno	1.09	0.80	1.44
Trimetilbenceno	0.00	0.00	0.00
Agua	23.72	23.90	23.98
PARAMETROS DE REACCION:			
C	22.30	21.75	21.39
Sx	83.00	86.27	81.83
P _s	85.32	80.69	79.28
R _x	18.82	19.06	17.75

TABLA 5.34 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 4d	MC: 4e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{T0} (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.55	0.57
Etileno	3.30	3.26
Etano	0.08	0.07
Propileno	0.17	0.17
Propano	0.23	0.19
Dimetiléter	0.01	0.01
Fracción C ₄	0.02	0.03
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.97	0.84
Tolueno	57.54	57.96
Etilbenceno	0.09	0.12
p-Xileno	9.44	8.96
m-Xileno	2.08	2.00
o-Xileno	0.74	0.66
Etiltolueno	0.93	1.30
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	23.93	23.85
PARAMETROS DE REACCION:		
C	19.55	19.03
S _x	86.22	83.68
P _s	76.25	77.10
R _x	17.15	16.24

TABLA 5.34 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 4f	MC: 4g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{T0} (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.74	0.42
Etileno	3.20	2.46
Etano	0.08	0.04
Propileno	0.21	0.12
Propano	0.21	0.10
Dimetiléter	0.02	0.01
Fracción C ₄	0.02	0.01
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.74	0.68
Tolueno	58.58	57.28
Etilbenceno	0.06	0.07
p-Xileno	8.64	9.23
m-Xileno	1.95	1.95
o-Xileno	0.66	0.71
Etiltolueno	1.11	2.47
Trimetilbenceno	0.00	0.29
Agua	23.78	24.16
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.96	21.00
S _x	85.50	77.24
P _s	76.80	77.62
R _x	15.75	16.40

TABLA 5.35
MODELO CINETICO

Experimento	MC:5a	MC:5b	MC:5c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F _{to} (g.h/mol)	15.4	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3	3
Tiempo de operación (h)	0.35	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.71	0.61	0.76
Etileno	2.37	2.56	2.88
Etano	0.20	0.16	0.13
Propileno	0.37	0.20	0.19
Propano	0.50	0.31	0.25
Dimetiléter	0.09	0.11	0.01
Fracción C ₄	0.00	0.03	0.02
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	2.05	1.23	1.58
Tolueno	56.69	55.54	55.66
Etilbenceno	0.11	0.15	0.13
p-Xileno	10.11	10.10	9.17
m-Xileno	1.69	1.61	2.52
o-Xileno	0.45	0.75	0.76
Etiltolueno	0.47	0.10	0.70
Trimetilbenceno	0.48	0.15	0.21
Agua	23.77	23.56	23.65
PARAMETROS DE REACCION:			
C	20.79	22.15	20.95
Sx	80.05	83.78	83.03
Ps	82.50	79.02	74.00
Rx	17.13	19.11	17.82

TABLA 5.35 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC:5d	MC:5e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{to} (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.95	1.16
Etileno	2.84	2.74
Etano	0.11	0.09
Propileno	0.20	0.23
Propano	0.20	0.15
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.02	0.02
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.28	1.05
Tolueno	57.57	58.17
Etilbenceno	0.08	0.06
p-Xileno	8.86	8.72
m-Xileno	2.26	2.05
o-Xileno	0.72	0.79
Etiltolueno	0.64	0.68
Trimetilbenceno	0.43	0.28
Agua	23.91	23.78
PARAMETROS DE REACCION:		
C	19.42	18.48
Sx	82.91	84.78
Ps	74.83	75.43
Rx	16.57	16.21

TABLA 5.35 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:5f	MC:5g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.00	1.43
Etileno	2.73	2.77
Etano	0.08	0.07
Propileno	0.26	0.36
Propano	0.12	0.09
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.07	0.03
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.31	0.66
Tolueno	58.57	59.62
Etilbenceno	0.03	0.01
p-Xileno	8.65	8.05
m-Xileno	1.77	1.42
o-Xileno	0.70	0.68
Etiltolueno	0.54	0.42
Trimetilbenceno	0.05	0.40
Agua	23.74	23.68
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.36	14.71
S _x	86.54	79.93
P _s	77.74	87.47
R _x	15.62	14.71

TABLA 5.36

MODELO CINETICO

Experimento	MC:6a	MC:6b	MC:6c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	15.4	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3	3
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.97	0.97	1.45
Etileno	2.99	2.91	2.53
Etano	0.26	0.22	0.17
Propileno	0.41	0.21	0.19
Propano	0.34	0.22	0.15
Dimetiléter	0.15	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.00	0.01	0.02
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	4.26	3.73	2.71
Tolueno	53.03	52.69	54.97
Etilbenceno	0.09	0.09	0.10
p-Xileno	10.82	10.92	9.94
m-Xileno	2.29	2.90	2.76
o-Xileno	0.65	0.87	0.85
Etiltolueno	0.25	0.30	0.19
Trimetilbenceno	0.00	0.21	0.23
Agua	23.48	23.75	23.73
PARAMETROS DE REACCION:			
C	25.20	26.07	22.79
S _x	74.92	77.22	80.75
P _s	78.69	74.35	73.34
R _x	19.40	20.61	19.05

TABLA 5.36 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:6d	MC:6e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.78	3.17
Etileno	2.18	1.74
Etano	3.12	0.09
Propileno	0.30	0.20
Propano	0.11	0.06
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.10	0.02
Metanol	0.10	0.00
Benceno	2.00	1.35
Tolueno	56.85	58.44
Etilbenceno	0.11	0.00
p-Xileno	8.17	8.85
m-Xileno	1.05	1.21
o-Xileno	0.65	0.72
Etiltolueno	0.11	0.15
Trimetilbenceno	0.07	0.40
Agua	13.77	13.69
PARAMETROS DE REACCION:		
C	20.84	17.77
Sx	88.81	85.73
Ps	74.77	77.11
Rx	17.01	16.15

TABLA 5.36 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:6f	MC:6g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	15.4	15.4
Razón molar Tol/MeOH	3	3
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.47	2.43
Etileno	1.80	1.90
Etano	0.08	0.06
Propileno	0.22	0.23
Propano	0.04	0.00
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.03	0.02
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.80	0.40
Tolueno	59.73	60.75
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	8.82	8.01
m-Xileno	1.58	1.24
o-Xileno	0.72	0.74
Etiltolueno	0.08	0.02
Trimetilbenceno	0.00	0.56
Agua	23.63	23.63
PARAMETROS DE REACCION:		
C	15.73	14.32
Sx	92.61	91.08
Ps	79.32	80.18
Rx	15.69	14.09

TABLA 5.37
MODELO CINETICO

Experimento	MC. 7a	MC. 7b	MC. 7c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F _{to} (g.h/mol)	15.0	15.0	15.0
Razon molar Tol/MeOH	4	4	4
Tiempo de operación (h)	0.85	1.00	0.80
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.31	0.38	0.42
Etileno	1.49	2.09	2.15
Etano	0.09	0.08	0.07
Propileno	0.24	0.13	0.11
Propano	0.31	0.04	0.20
Dimetiléter	0.09	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.00	0.00	0.01
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	1.35	1.06	1.10
Tolueno	60.81	64.20	64.04
Etilbenceno	0.08	0.08	0.08
p-Xileno	6.70	6.18	6.04
m-Xileno	2.17	2.17	2.24
o-Xileno	0.97	1.41	0.97
Etiltolueno	1.09	0.81	1.01
Trimetilbenceno	0.00	0.00	0.00
Agua	19.05	19.00	19.00
PARAMETROS DE REACCION:			
C	17.94	17.13	17.08
S _x	51.50	50.03	50.22
P _s	75.43	75.19	73.91
R _x	14.45	14.91	14.09

TABLA 5.37 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC. 7d	MC. 7e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{to} (g.h/mol)	15.0	15.0
Razon molar Tol/MeOH	4	4
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.47	0.54
Etileno	2.29	2.44
Etano	0.06	0.06
Propileno	0.11	0.11
Propano	0.18	0.15
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.01	0.01
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.00	0.94
Tolueno	64.96	65.32
Etilbenceno	0.07	0.06
p-Xileno	7.74	7.52
m-Xileno	2.03	1.88
o-Xileno	0.62	0.58
Etiltolueno	0.97	0.98
Trimetilbenceno	0.16	0.11
Agua	19.33	19.29
PARAMETROS DE REACCION:		
C	16.00	15.35
S _x	82.49	82.66
P _s	74.50	75.33
R _x	13.44	12.94

TABLA 5.38 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 8d	MC: 8e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F ₀ (g.h/mol)	15.0	15.0
Razón molar Tol/MeOH	4	4
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.53	0.55
Etileno	0.31	1.31
Etano	0.10	0.07
Propileno	0.10	0.07
Propano	0.12	0.05
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.01	0.00
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.82	1.78
Tolueno	62.53	62.25
Etilbenceno	0.06	0.07
p-Xileno	9.04	9.92
m-Xileno	1.10	1.57
o-Xileno	0.71	0.84
Etiltolueno	1.51	0.81
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	19.36	19.34
PARAMETROS DE REACCION:		
C	19.05	19.05
S _x	83.24	81.93
P _s	73.24	73.05
R _x	15.11	15.81

TABLA 5.38 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 8f	MC: 8g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F ₀ (g.h/mol)	15.0	15.0
Razón molar Tol/MeOH	4	4
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.76	0.85
Etileno	1.88	1.80
Etano	0.08	0.07
Propileno	0.09	0.09
Propano	0.09	0.08
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.01	0.01
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.69	1.54
Tolueno	62.92	63.23
Etilbenceno	0.09	0.06
p-Xileno	9.04	8.97
m-Xileno	2.48	2.57
o-Xileno	0.87	0.83
Etiltolueno	0.47	0.22
Trimetilbenceno	0.18	0.34
Agua	19.36	19.36
PARAMETROS DE REACCION:		
C	18.76	18.33
S _x	83.59	85.19
P _s	72.98	72.55
R _x	15.99	15.97

TABLA 5.39
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 9a	MC: 9b	MC: 9c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F_{T_0} (g.h/mol)	15.0	15.0	15.0
Razon molar Tol/MeOH	4	4	4
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.16	3.62	0.31
Etileno	1.58	2.09	2.14
Etano	0.12	0.16	0.15
Propileno	0.26	0.14	0.12
Propano	0.18	0.14	0.11
Dimetiléter	0.26	0.00	0.00
Fracción C_4	0.00	0.10	0.02
Metanol	0.00	0.13	0.00
Benceno	5.17	4.55	5.50
Tolueno	57.90	57.57	59.53
Etilbenceno	0.10	0.10	0.05
p-Xileno	10.34	10.10	9.32
m-Xileno	2.44	2.45	2.36
o-Xileno	0.67	0.54	0.36
Etiltolueno	0.00	0.00	0.07
Trimetilbenceno	0.00	0.10	0.13
Agua	18.33	18.33	19.33
PARAMETROS DE REACCION:			
C	24.57	25.10	22.55
S_x	72.75	70.48	75.20
P_s	77.36	73.84	71.39
R_x	18.51	18.76	17.70

TABLA 5.39 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 9d	MC: 9e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F_{T_0} (g.h/mol)	15.0	15.0
Razon molar Tol/MeOH	4	4
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.26	1.51
Etileno	1.75	1.54
Etano	0.11	0.09
Propileno	0.09	0.10
Propano	0.07	0.06
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C_4	0.01	0.01
Metanol	0.00	0.00
Benceno	3.25	2.48
Tolueno	60.92	62.76
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	9.22	8.59
m-Xileno	2.73	2.38
o-Xileno	0.86	0.77
Etiltolueno	0.00	0.25
Trimetilbenceno	0.46	0.23
Agua	19.25	19.23
PARAMETROS DE REACCION:		
C	20.88	18.42
S_x	77.50	79.86
P_s	71.99	73.20
R_x	16.64	15.96

TABLA 5.39 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 9f	MC: 9g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	15.00	15.00
Razon molar Tol/MeOH	4	4
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.58	1.31
Etileno	1.40	1.32
Etano	0.07	0.06
Propileno	0.10	0.11
Propano	0.04	0.04
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.01	0.01
Metanol	0.10	0.00
Benceno	1.95	1.51
Tolueno	63.30	64.31
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	5.07	0.31
m-Xileno	0.14	1.39
o-Xileno	0.10	0.04
Etiltolueno	0.04	0.04
Trimetilbenceno	0.04	0.03
Agua	19.05	19.00
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.00	15.63
S _x	90.00	94.07
P _s	73.06	74.00
R _x	11.00	10.85

TABLA 5.40

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 10a	MC: 10b	MC: 10c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.72	0.04	0.85
Etileno	5.36	9.47	6.38
Etano	0.14	0.01	0.04
Propileno	1.16	0.88	0.67
Propano	0.58	0.03	0.00
Dimetiléter	0.17	0.01	0.18
Fracción C ₄	0.00	0.00	0.04
Metanol	0.00	1.73	9.53
Benceno	0.31	0.00	0.00
Tolueno	50.97	53.78	58.93
Etilbenceno	0.07	0.00	0.00
p-Xileno	9.57	5.23	1.99
m-Xileno	0.41	0.30	0.22
o-Xileno	0.12	0.15	0.17
Etiltolueno	0.07	0.26	0.14
Trimetilbenceno	0.00	0.00	0.00
Agua	30.36	28.10	20.86
PARAMETROS DE REACCION:			
C	16.52	9.92	3.61
S _x	95.74	95.60	94.55
P _s	94.74	92.16	83.71
R _x	16.54	9.51	3.89

TABLA 5.40 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 10d	MC: 10e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	160	160
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.58	0.62
Etileno	5.33	5.13
Etano	0.02	0.02
Propileno	0.46	0.34
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.12	0.14
Fracción C ₄	0.03	0.02
Metanol	19.31	15.01
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	60.32	60.30
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.77	1.52
m-Xileno	0.07	0.15
o-Xileno	0.15	0.10
Etiltolueno	0.05	0.03
Trimetilbenceno	0.00	0.10
Agua	18.46	18.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	0.05	2.58
S _x	87.43	89.26
P _z	50.39	44.71
R _x	3.71	3.39

TABLA 5.40 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 10f	MC: 10g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.68	0.63
Etileno	5.07	4.86
Etano	0.01	0.01
Propileno	0.32	0.28
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.18	0.16
Fracción C ₄	0.02	0.01
Metanol	15.37	16.70
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	60.90	61.32
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.25	1.28
m-Xileno	0.17	0.16
o-Xileno	0.18	0.12
Etiltolueno	0.18	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	15.67	14.47
PARAMETROS DE REACCION:		
C	0.47	2.15
S _x	89.66	100.00
P _z	78.37	81.89
R _x	2.56	2.49

TABLA 5.41
MODELO CINETICO

Experimento	MC:11a	MC:11b	MC:11c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F_{T_0} (g.h/mol)	10.8	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.52	0.53	0.73
Etileno	3.55	4.45	5.57
Etano	0.14	0.09	0.07
Propileno	0.57	0.55	0.84
Propano	0.65	0.38	0.25
Dimetiléter	0.01	0.00	0.00
Fracción C_4	0.13	0.07	0.07
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.73	0.60	0.35
Tolueno	47.64	47.64	49.72
Etilbenceno	0.11	0.60	0.04
p-Xileno	10.79	10.44	9.42
m-Xileno	1.32	1.07	0.33
O-Xileno	0.38	0.42	0.09
Etiltolueno	1.65	1.12	0.23
Trimetilbenceno	0.47	0.54	0.15
Agua	31.32	31.19	30.88
PARAMETROS DE REACCION:			
C	33.97	23.65	18.96
Sx	30.56	30.37	37.30
Ps	36.57	36.10	39.37
Rx	19.30	19.44	17.19

TABLA 5.41 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC:11d	MC:11e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.00	0.69
Etileno	6.75	6.27
Etano	0.04	0.02
Propileno	1.11	0.60
Propano	0.07	0.00
Dimetiléter	0.06	0.15
Fracción C_4	0.08	0.04
Metanol	2.36	9.60
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	55.10	58.08
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	4.59	2.68
m-Xileno	0.46	0.36
O-Xileno	0.28	0.27
Etiltolueno	0.17	0.00
Trimetilbenceno	0.16	0.28
Agua	27.26	20.97
PARAMETROS DE REACCION:		
C	8.73	5.44
Sx	94.16	92.19
Ps	86.08	81.00
Rx	8.83	5.38

TABLA 5.41 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:11f	MC:11g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.81	0.47
Etileno	6.09	5.44
Etano	0.31	0.31
Propileno	0.80	0.34
Propano	0.30	0.63
Dimetiléter	0.16	0.10
Fracción C_4	0.33	0.32
Metanol	11.46	14.65
Benceno	0.30	0.30
Tolueno	56.26	59.38
Etilbenceno	1.30	2.10
p-Xileno	0.31	1.31
m-Xileno	0.33	0.30
o-Xileno	0.33	0.24
Etiltolueno	0.10	0.30
Trimetilbenceno	0.18	0.11
Agua	19.00	16.10
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.43	3.84
Sx	33.75	35.76
P _s	76.01	77.91
Rx	4.48	3.98

TABLA 5.42

MODELO CINETICO

Experimento	MC:12a	MC:12b	MC:12c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F_{T_0} (g h/mol)	16.2	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.44	0.59	0.75
Etileno	3.03	4.42	4.69
Etano	0.14	0.15	0.11
Propileno	0.80	0.35	0.55
Propano	0.63	0.64	0.49
Dimetiléter	0.30	0.00	0.00
Fracción C_4	0.36	0.07	0.07
Metanol	0.54	0.00	0.18
Benceno	1.08	0.85	0.59
Tolueno	48.24	47.91	48.97
Etilbenceno	0.16	0.15	0.11
p-Xileno	9.97	9.43	9.12
m-Xileno	1.92	1.98	1.64
o-Xileno	0.53	0.59	0.55
Etiltolueno	1.32	1.49	1.51
Trimetilbenceno	0.00	0.28	0.00
Agua	30.52	31.10	30.78
PARAMETROS DE REACCION:			
C	23.10	22.97	21.07
Sx	32.91	31.30	33.67
P _s	80.24	78.60	80.68
Rx	19.92	19.28	18.25

TABLA 5.42 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 12d	MC: 12e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g h/mol)	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	1	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.96	1.05
Etileno	4.36	5.80
Etano	0.08	0.05
Propileno	0.70	1.14
Propano	0.01	0.00
Dimetiléter	0.03	0.01
Fracción C_4	0.07	0.05
Metanol	0.04	0.51
Benceno	0.41	0.00
Tolueno	49.49	51.49
Etilbenceno	0.05	0.00
p-Xileno	8.07	7.70
m-Xileno	0.03	0.35
o-Xileno	0.05	0.09
Etiltolueno	0.11	0.10
Trimetilbenceno	0.03	0.00
Agua	20.00	19.05
PARAMETROS DE REACCION:		
C	19.01	15.60
S_x	93.09	90.07
P_x	83.17	86.08
R_x	17.05	14.95

TABLA 5.42 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 12f	MC: 12g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g h/mol)	16.2	16.2
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.29	0.96
Etileno	7.01	6.41
Etano	0.01	0.03
Propileno	0.70	0.84
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.02	0.16
Fracción C_4	0.02	0.05
Metanol	9.74	6.54
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	55.95	56.93
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	4.26	3.01
m-Xileno	0.57	0.56
o-Xileno	0.41	0.46
Etiltolueno	0.13	0.05
Trimetilbenceno	0.38	0.23
Agua	21.18	23.75
PARAMETROS DE REACCION:		
C	9.49	6.53
S_x	91.08	93.28
P_x	81.26	74.69
R_x	8.47	6.62

TABLA 5.43
MODELO CINETICO

Experimento	MC:13a	MC:13b	MC:13c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F ₀ (g.h/mol)	21.6	21.6	21.6
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.43	0.39	0.69
Etileno	3.11	4.15	4.60
Etano	0.20	0.13	0.14
Propileno	0.45	0.10	0.00
Propano	0.76	0.61	0.18
Dimetiléter	0.06	0.10	0.46
Fracción C ₄	0.05	0.15	0.00
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	1.30	1.41	1.10
Tolueno	44.37	44.41	45.81
Etilbenceno	0.00	0.00	0.16
p-Xileno	10.16	10.41	10.16
m-Xileno	0.07	0.09	0.06
o-Xileno	0.09	0.02	0.95
Etiltolueno	0.58	1.49	1.62
Trimetilbenceno	0.06	0.15	0.10
Agua	31.45	31.11	30.35
PARAMETROS DE REACCION:			
C	29.07	29.11	27.19
Sx	79.70	50.70	57.16
Px	71.05	71.05	71.00
Rx	24.15	21.05	20.78

TABLA 5.43 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC:13d	MC:13e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F ₀ (g.h/mol)	21.6	21.6
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.52	0.77
Etileno	4.21	4.35
Etano	0.07	0.07
Propileno	0.39	0.55
Propano	0.29	0.28
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.04	0.06
Metanol	0.31	0.00
Benceno	0.79	0.58
Tolueno	46.40	47.57
Etilbenceno	0.11	0.11
p-Xileno	9.63	9.54
m-Xileno	2.53	2.00
o-Xileno	0.91	0.71
Etiltolueno	2.32	1.82
Trimetilbenceno	0.37	0.40
Agua	31.08	31.18
PARAMETROS DE REACCION:		
C	26.10	23.72
Sx	78.41	80.81
Px	73.65	77.84
Rx	20.82	19.65

TABLA 5.43 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 13f	MC: 13g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F _{T₀} (g.h/mol)	21.9	21.9
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.80	3.72
Etileno	4.43	5.32
Etano	0.06	0.06
Propileno	0.65	1.09
Propano	0.19	0.00
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.08	0.07
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.42	0.10
Tolueno	18.13	50.14
Etilbenceno	0.07	0.00
p-Xileno	3.06	3.45
m-Xileno	1.09	1.01
o-Xileno	0.43	0.89
Etiltolueno	1.09	0.75
Trimetilbenceno	0.07	0.06
Agua	21.04	21.04
PARAMETROS DE REACCION:		
C	22.13	17.13
S _x	79.73	80.15
P ₅	31.85	13.22
R _x	16.61	16.57

TABLA 5.44

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 14a	MC: 14b	MC: 14c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	460	460	460
W/F _{T₀} (g.h/mol)	27.0	27.0	27.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.41	0.33	0.43
Etileno	2.90	4.09	4.08
Etano	0.18	0.11	0.10
Propileno	0.40	0.21	0.22
Propano	0.81	0.46	0.37
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.14	0.04	0.03
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	1.97	1.69	1.27
Tolueno	44.11	43.51	44.27
Etilbenceno	0.23	0.22	0.19
p-Xileno	10.69	10.52	10.10
m-Xileno	3.65	3.88	3.78
o-Xileno	1.09	1.20	1.28
Etiltolueno	1.48	1.73	1.94
Trimetilbenceno	0.38	0.52	0.45
Agua	31.56	31.50	31.50
PARAMETROS DE REACCION:			
C	30.11	30.92	29.73
S _x	79.18	78.96	79.79
P ₅	69.35	67.40	66.61
R _x	24.45	24.77	24.07

TABLA 5.44 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 14d	MC: 14e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g.h/mol)	27.0	27.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.54	0.72
Etileno	4.19	4.28
Etano	0.09	0.09
Propileno	0.30	0.43
Propano	0.26	0.33
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C_4	0.04	0.04
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.02	0.04
Tolueno	45.11	46.00
Etilbenceno	0.11	0.11
p-Xileno	0.19	0.05
m-Xileno	0.00	0.00
O-Xileno	0.00	0.00
Etiltolueno	0.03	0.04
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	11.11	11.05
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.70	26.06
S_x	81.00	83.37
P_x	98.74	71.25
R_x	12.18	12.15

TABLA 5.44 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 14f	MC: 14g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	460	460
W/F_{T_0} (g.h/mol)	27.0	27.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.75	0.86
Etileno	4.22	4.47
Etano	0.07	0.06
Propileno	0.52	0.61
Propano	0.26	0.21
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C_4	0.05	0.05
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.65	0.47
Tolueno	46.57	47.59
Etilbenceno	0.21	0.07
p-Xileno	9.95	9.64
m-Xileno	2.57	2.15
O-Xileno	0.95	0.86
Etiltolueno	1.68	1.43
Trimetilbenceno	0.29	0.42
Agua	31.26	31.12
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.52	23.54
S_x	82.67	84.14
P_x	73.83	76.25
R_x	21.56	20.31

TABLA 5.45
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 15a	MC: 15b	MC: 15c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOh	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.45	1.11	0.57
Etileno	4.38	6.07	7.61
Etano	0.12	0.07	0.02
Propileno	0.90	0.38	0.03
Propano	0.32	0.00	0.00
Dimetiléter	0.00	0.10	0.05
Fracción C ₄	0.16	0.07	0.12
Metanol	0.38	1.07	8.35
Benceno	2.53	0.00	0.00
Tolueno	47.96	51.31	57.33
Etilbenceno	0.03	0.10	0.10
p-Xileno	12.44	4.40	2.61
m-Xileno	0.31	0.16	0.10
o-Xileno	0.00	0.01	0.10
Etiltolueno	1.81	1.06	0.16
Trimetilbenceno	0.04	0.10	0.10
Agua	10.00	10.05	11.45
PARAMETROS DE REACCION:			
C	12.34	14.54	8.05
Sx	92.03	95.98	95.19
P _s	92.04	92.10	90.16
Rx	11.67	14.40	8.11

TABLA 5.45 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 15d	MC: 15e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOh	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.87	0.83
Etileno	4.30	4.09
Etano	0.02	0.01
Propileno	0.26	0.20
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.12	0.11
Fracción C ₄	0.02	0.01
Metanol	16.51	17.62
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	60.92	61.29
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.92	1.71
m-Xileno	0.18	0.20
o-Xileno	0.12	0.13
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	14.79	13.81
PARAMETROS DE REACCION:		
C	3.04	2.79
Sx	100.00	100.00
P _s	86.72	83.74
Rx	3.52	3.23

TABLA 5.45 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:15f	MC:15g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F_{T_0} (g. h/mol)	5.4	5.4
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	0.88	0.79
Etileno	3.79	3.51
Etano	0.01	0.01
Propileno	0.17	0.13
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.11	0.08
Fracción C_4	0.21	0.00
Metanol	18.07	19.59
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	21.63	22.13
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.47	1.26
m-Xileno	3.32	3.15
o-Xileno	1.21	0.11
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	13.14	11.73
PARAMETROS DE REACCION:		
C	2.83	2.13
S_x	100.10	100.10
P_s	77.17	84.11
R_x	0.01	0.01

TABLA 5.46

MODELO CINETICO

Experimento	MC:16a	MC:16b	MC:16c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F_{T_0} (g. h/mol)	10.8	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.66	0.15	1.16
Etileno	4.46	7.15	4.50
Etano	0.22	0.03	0.09
Propileno	0.71	0.37	0.62
Propano	0.48	0.06	0.16
Dimetiléter	0.00	0.00	0.01
Fracción C_4	0.17	0.01	0.06
Metanol	0.00	0.00	2.29
Benceno	1.03	0.69	0.42
Tolueno	47.46	46.76	49.94
Etilbenceno	0.06	0.06	0.00
p-Xileno	11.29	10.81	9.71
m-Xileno	1.66	1.60	1.19
o-Xileno	0.45	0.53	0.45
Etiltolueno	0.42	0.98	0.38
Trimetilbenceno	0.00	0.18	0.36
Agua	30.94	30.72	28.68
PARAMETROS DE REACCION:			
C	23.30	23.91	19.39
S_x	89.92	87.72	90.81
P_s	94.23	83.56	85.63
R_x	21.66	21.06	18.31

TABLA 5.46 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 16d	MC: 16e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.05	1.48
Etileno	5.75	4.67
Etano	0.06	0.03
Propileno	0.73	0.42
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.12	0.16
Fracción C ₄	0.07	0.03
Metanol	0.67	0.75
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	54.16	57.86
Etilbenceno	0.70	0.00
p-Xileno	0.50	0.10
m-Xileno	0.59	0.52
o-Xileno	0.04	0.41
Etiltolueno	0.11	0.10
Trimetilbenceno	0.06	0.10
Agua	23.31	21.05
PARAMETROS DE REACCION:		
C	10.43	6.54
Sx	74.11	39.14
Ps	85.03	77.14
Rx	10.10	6.56

TABLA 5.46 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 16f	MC: 16g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.43	1.14
Etileno	4.48	4.18
Etano	0.02	0.02
Propileno	0.33	0.24
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.18	0.16
Fracción C ₄	0.02	0.01
Metanol	12.11	15.15
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	59.28	60.21
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	2.29	2.05
m-Xileno	0.42	0.43
o-Xileno	0.37	0.38
Etiltolueno	0.03	0.00
Trimetilbenceno	0.26	0.00
Agua	18.78	16.03
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.62	3.95
Sx	91.35	100.00
Ps	74.41	71.67
Rx	4.94	4.57

TABLA 5.47
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 17a	MC: 17b	MC: 17c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F ₀ (g.h/mol)	16.2	16.2	16.2
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	3.00	3.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.65	0.69	1.04
Etileno	3.78	4.11	4.36
Etano	0.23	0.15	0.13
Propileno	0.57	0.29	0.43
Propano	0.54	0.37	0.24
Dimetiléter	0.00	0.00	0.10
Fracción C ₄	0.10	0.04	0.15
Metanol	0.00	0.00	0.10
Benceno	1.34	1.12	0.82
Tolueno	44.55	44.17	47.39
Etilbenceno	0.12	0.19	0.15
p-Xileno	12.11	12.13	10.51
m-Xileno	1.87	0.33	0.10
O-Xileno	0.14	0.39	0.10
Etiltolueno	0.98	0.10	0.80
Trimetilbenceno	0.00	0.03	0.13
Agua	31.31	31.32	30.47
PARAMETROS DE REACCION:			
C	29.87	39.47	33.30
Sx	35.10	35.19	37.43
P ₀	76.04	75.91	79.19
R _x	75.10	76.40	71.09

TABLA 5.47 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 17d	MC: 17e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F ₀ (g.h/mol)	16.2	16.2
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.72	1.93
Etileno	4.27	4.34
Etano	0.10	0.05
Propileno	0.67	0.79
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.00	0.04
Fracción C ₄	0.06	0.06
Metanol	0.00	1.55
Benceno	0.47	0.00
Tolueno	48.60	52.38
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	10.28	6.93
m-Xileno	1.37	0.88
O-Xileno	0.53	0.57
Etiltolueno	0.61	0.22
Trimetilbenceno	0.47	1.14
Agua	30.85	29.13
PARAMETROS DE REACCION:		
C	21.24	14.75
Sx	38.72	36.04
P ₀	84.46	82.80
R _x	19.72	13.63

TABLA 5.47 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 17f	MC: 17g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.10	1.49
Etileno	4.34	4.57
Etano	0.34	0.03
Propileno	0.67	0.08
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.19	0.19
Fracción C ₄	0.06	0.02
Metanol	5.02	10.11
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	56.50	58.06
Etilbenceno	0.10	0.00
p-Xileno	0.89	0.67
m-Xileno	0.17	0.62
O-Xileno	0.67	0.56
Etiltolueno	0.04	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.01
Agua	24.44	10.10
PARAMETROS DE REACCION:		
C	7.03	5.68
S _x	29.10	12.19
P _s	75.81	49.11
R _x	3.10	5.00

TABLA 5.48

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 18a	MC: 18b	MC: 18c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	21.6	21.6	21.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.49	0.63	0.75
Etileno	3.31	3.92	3.80
Etano	0.18	0.16	0.10
Propileno	0.36	0.25	0.33
Propano	0.43	0.39	0.23
Dimetiléter	0.10	0.00	0.00
Fracción C ₄	0.35	0.04	0.03
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	2.48	2.09	1.42
Tolueno	42.65	42.45	43.25
Etilbenceno	0.17	0.00	0.19
p-Xileno	12.30	12.31	12.39
m-Xileno	3.69	3.91	3.46
o-Xileno	1.04	1.16	1.07
Etiltolueno	0.83	0.78	0.98
Trimetilbenceno	0.26	0.50	0.54
Agua	31.38	31.41	31.47
PARAMETROS DE REACCION:			
C	32.26	32.42	31.29
S _x	82.03	83.75	84.44
P _s	72.20	70.84	73.25
R _x	27.05	27.66	26.88

TABLA 5.48 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:18d	MC:18e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F_{T_0} (g.h/mol)	21.6	21.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.75	1.61
Etileno	3.75	4.08
Etano	0.10	0.08
Propileno	0.04	0.57
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C_4	0.04	0.04
Metanol	0.00	0.00
Benceno	0.27	0.58
Tolueno	45.04	47.06
Etilbenceno	0.06	0.00
p-Xileno	11.09	11.08
m-Xileno	2.79	1.93
o-Xileno	0.00	0.75
Etiltolueno	0.55	0.43
Trimetilbenceno	0.55	0.48
Agua	21.07	21.00
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.47	14.15
Sx	85.15	90.14
P _s	26.43	31.00
R _x	25.18	22.85

TABLA 5.48 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:18f	MC:18g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F_{T_0} (g.h/mol)	21.6	21.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.96	2.12
Etileno	4.25	4.62
Etano	0.06	0.05
Propileno	0.67	0.63
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.02	0.10
Fracción C_4	0.06	0.06
Metanol	1.29	3.62
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	51.08	54.42
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	8.39	5.24
m-Xileno	1.26	0.94
o-Xileno	0.77	0.75
Etiltolueno	0.22	0.07
Trimetilbenceno	0.51	0.51
Agua	29.46	26.88
PARAMETROS DE REACCION:		
C	17.00	11.08
Sx	93.47	92.25
P _s	80.53	75.57
R _x	16.99	11.32

TABLA 5.49
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 19a	MC: 19b	MC: 19c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	500	500	500
W/F_{T_0} (g.h/mol)	27.0	27.0	27.0
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.77	1.37	1.19
Etileno	3.81	4.19	3.86
Etano	0.30	0.21	0.16
Propileno	0.51	0.28	0.29
Propano	0.66	0.19	0.07
Dimetiléter	0.00	0.00	0.00
Fracción C_4	0.05	0.14	0.14
Metanol	0.00	0.00	0.00
Benceno	2.82	0.08	1.57
Tolueno	44.71	44.28	45.10
Etilbenceno	0.19	0.00	0.08
p-Xileno	10.55	11.45	10.19
m-Xileno	3.58	4.00	3.85
o-Xileno	1.02	0.00	1.18
Etiltolueno	0.55	0.00	0.80
Trimetilbenceno	0.00	0.00	0.07
Agua	31.11	31.11	31.18
PARAMETROS DE REACCION:			
C	29.27	27.18	27.97
S_x	80.84	70.18	84.11
P_x	69.70	66.14	67.30
R_x	11.11	5.17	11.18

TABLA 5.49 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 19d	MC: 19e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F_{T_0} (g.h/mol)	27.0	27.0
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.52	1.79
Etileno	3.56	3.72
Etano	0.14	0.12
Propileno	0.37	0.40
Propano	0.30	0.20
Dimetiléter	0.00	0.00
Fracción C_4	0.05	0.06
Metanol	0.00	0.00
Benceno	1.21	0.83
Tolueno	46.27	47.49
Etilbenceno	0.07	0.00
p-Xileno	10.01	9.79
m-Xileno	3.07	2.62
o-Xileno	1.10	0.94
Etiltolueno	0.77	0.53
Trimetilbenceno	0.43	0.54
Agua	31.13	31.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	25.69	23.44
S_x	85.16	87.58
P_x	70.59	73.38
R_x	22.77	21.51

TABLA 5.49 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC:19f	MC:19g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	500	500
W/F _{T₀} (g.h/mol)	27.0	27.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.17	2.11
Etileno	3.84	4.02
Etano	0.10	0.08
Propileno	0.59	0.68
Propano	0.11	0.00
Dimetiléter	0.01	0.03
Fracción C ₄	0.06	0.09
Metanol	0.10	0.15
Benceno	0.53	0.37
Tolueno	49.16	51.17
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	3.19	1.53
m-Xileno	0.99	0.53
o-Xileno	0.51	0.16
Etiltolueno	2.09	0.02
Trimetilbenceno	0.13	0.81
Agua	10.14	19.35
PARAMETROS DE REACCION:		
C	19.61	16.46
Sx	59.59	62.85
P ₁	15.42	78.09
Rx	18.11	15.02

TABLA 5.50

MODELO CINETICO

Experimento	MC:20a	MC:20b	MC:20c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	5.4	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	1.12	2.08	2.32
Etileno	5.30	4.87	3.86
Etano	0.16	0.10	0.06
Propileno	0.99	0.66	0.36
Propano	0.00	0.00	0.00
Dimetiléter	0.29	0.03	0.14
Fracción C ₄	0.13	0.09	0.03
Metanol	0.00	2.69	9.44
Benceno	0.16	0.32	0.00
Toluenc	49.16	53.28	58.85
Etilbenceno	0.04	0.00	0.00
p-Xileno	10.42	7.14	2.69
m-Xileno	0.76	0.44	0.27
o-Xileno	0.21	0.15	0.20
Etiltolueno	0.18	0.18	0.28
Trimetilbenceno	0.17	0.21	0.21
Agua	30.33	27.76	21.28
PARAMETROS DE REACCION:			
C	19.73	12.61	4.63
Sx	90.81	91.66	86.58
P ₁	91.53	92.36	85.10
Rx	18.58	12.68	5.13

TABLA 5.50 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 20d	MC: 20e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.61	1.03
Etileno	3.06	2.97
Etano	0.03	0.02
Propileno	3.29	3.13
Propano	0.30	0.30
Dimetiléter	0.13	0.09
Fracción C ₄	0.02	0.01
Metanol	16.65	10.11
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	61.00	62.12
Etilbenceno	0.10	0.00
p-Xileno	0.79	0.16
m-Xileno	0.26	0.04
o-Xileno	0.22	0.05
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.04
Agua	14.70	11.69
PARAMETROS DE REACCION:		
C	0.00	0.58
S _x	100.00	48.14
P _s	75.00	75.00
R _x	0.00	0.15

TABLA 5.50 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 20f	MC: 20g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F ₀ (g.h/mol)	5.4	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	1.40	1.35
Etileno	2.76	2.50
Etano	0.02	0.01
Propileno	0.11	0.09
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.11	0.10
Fracción C ₄	0.00	0.00
Metanol	19.37	20.49
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	62.42	62.83
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.20	1.21
m-Xileno	0.15	0.14
o-Xileno	0.19	0.00
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	12.62	11.28
PARAMETROS DE REACCION:		
C	1.68	1.41
S _x	100.00	100.00
P _s	77.68	89.53
R _x	2.42	2.12

TABLA 5.51
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 21a	MC: 21b	MC: 21c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	10.8	10.8	10.8
Razon molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	3.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.97	1.56	3.02
Etileno	4.63	4.53	3.94
Etano	0.05	0.17	0.09
Propileno	0.73	0.50	0.37
Propano	0.34	0.20	0.00
Dimetiléter	0.02	0.00	0.05
Fracción C ₄	0.13	0.06	0.05
Metanol	0.00	0.00	1.33
Benceno	1.04	0.82	0.32
Tolueno	47.75	40.82	53.12
Etilbenceno	0.07	0.00	0.00
p-Xileno	11.12	10.00	6.16
m-Xileno	1.26	1.21	0.62
o-Xileno	0.35	0.17	0.02
Etiltolueno	0.19	0.18	0.01
Trimetilbenceno	0.03	0.05	0.17
Agua	30.16	37.45	25.35
PARAMETROS DE REACCION:			
C	10.14	10.06	10.10
S _x	88.43	77.09	89.01
P _s	87.10	86.14	88.15
R _x	20.07	18.71	18.38

TABLA 5.51 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 21d	MC: 21e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razon molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.44	2.42
Etileno	3.64	3.23
Etano	0.07	0.04
Propileno	0.46	0.25
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.16	0.17
Fracción C ₄	0.04	0.02
Metanol	5.26	11.95
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	57.87	59.94
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	3.05	2.16
m-Xileno	0.40	0.36
o-Xileno	0.28	0.28
Etiltolueno	0.06	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.22
Agua	24.97	18.96
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.79	3.55
S _x	98.44	92.79
P _s	83.19	76.99
R _x	6.63	4.52

TABLA 5.51 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 21f	MC: 21g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	10.8	10.8
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	2.31	2.04
Etileno	3.04	3.12
Etano	0.03	0.03
Propileno	0.13	0.17
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.19	0.01
Fracción C ₄	0.11	0.01
Metanol	14.05	15.10
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	60.46	61.33
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	1.70	1.05
m-Xileno	0.05	0.09
o-Xileno	0.05	0.04
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	17.01	16.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	21.30	21.10
Sx	32.04	34.07
Ps	70.09	71.92
Rx	1.70	0.90

TABLA 5.52

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 22a	MC: 22b	MC: 22c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	16.2	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.64	1.50	2.18
Etileno	5.66	4.91	3.94
Etano	0.18	0.25	0.15
Propileno	0.96	0.46	0.40
Propano	0.30	0.29	0.13
Dimetiléter	0.10	0.02	0.02
Fracción C ₄	0.13	0.05	0.04
Metanol	0.62	0.00	0.00
Benceno	1.75	1.38	0.71
Tolueno	47.17	47.55	48.73
Etilbenceno	0.07	0.02	0.03
p-Xileno	10.37	10.77	10.47
m-Xileno	1.72	1.71	1.35
o-Xileno	0.51	0.49	0.43
Etiltolueno	0.19	0.00	0.23
Trimetilbenceno	0.12	0.00	0.42
Agua	30.03	30.60	30.76
PARAMETROS DE REACCION:			
C	23.30	22.36	20.83
Sx	35.56	90.28	89.83
Ps	82.29	83.05	85.42
Rx	20.49	21.18	19.90

TABLA 5.52 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 22d	MC: 22e
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.56	3.07
Etileno	3.42	3.12
Etano	0.10	0.09
Propileno	0.48	0.40
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	1.06	0.14
Fracción C ₄	0.17	0.04
Metanol	0.17	4.93
Benceno	0.03	0.00
Tolueno	53.30	56.48
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	0.16	4.07
m-Xileno	0.15	1.55
o-Xileno	0.09	1.04
Etiltolueno	0.10	0.10
Trimetilbenceno	0.14	0.10
Agua	12.41	15.51
PARAMETROS DE REACCION:		
C	12.05	0.11
S _x	91.16	92.17
P ₀	56.71	52.15
R _x	13.11	3.40

TABLA 5.52 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 22f	MC: 22g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F _{T₀} (g.h/mol)	16.2	16.2
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	3.14	2.18
Etileno	2.98	2.57
Etano	0.07	0.04
Propileno	0.26	0.18
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.19	0.15
Fracción C ₄	0.05	0.01
Metanol	9.07	14.92
Benceno	0.00	0.00
Tolueno	59.12	60.77
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	2.77	1.86
m-Xileno	0.48	0.41
o-Xileno	0.33	0.34
Etiltolueno	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.21
Agua	21.55	16.35
PARAMETROS DE REACCION:		
C	4.06	3.32
S _x	100.00	92.44
P ₀	77.26	71.16
R _x	5.81	4.16

TABLA 5.53
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 23a	MC: 23b	MC: 23c
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	21.6	21.6	21.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	0.25	1.00	2.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	0.99	1.41	1.57
Etileno	4.20	4.06	5.31
Etano	0.45	0.32	0.14
Propileno	0.52	0.41	0.27
Propano	0.60	0.38	0.13
Dimetiléter	0.16	0.22	0.01
Fracción C ₃	0.05	0.05	0.03
Metanol	0.63	1.03	0.00
Benceno	2.49	1.93	1.11
Tolueno	46.30	46.63	47.08
Etilbenceno	0.12	0.06	0.00
p-Xileno	10.01	10.09	9.41
m-Xileno	2.45	2.14	1.54
o-Xileno	0.70	0.74	0.64
Etiltolueno	0.60	0.18	0.07
Trimetilbenceno	0.00	0.00	0.04
Agua	30.32	29.54	30.54
PARAMETROS DE REACCION:			
C	24.86	21.31	21.72
Sx	93.72	86.13	85.43
Ps	76.09	76.74	79.15
Rx	21.70	12.14	19.40

TABLA 5.53 (continuación)
MODELO CINETICO

Experimento	MC: 23d	MC: 23e	MC: 23f
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado			
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:			
Temperatura (°C)	540	540	540
W/F _{To} (g.h/mol)	21.6	21.6	21.6
Razón molar Tol/MeOH	2	2	2
Tiempo de operación (h)	3.00	4.00	5.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)			
Metano	3.24	3.67	3.88
Etileno	3.01	3.00	3.13
Etano	0.15	0.12	0.11
Propileno	0.42	0.46	0.32
Propano	0.09	0.00	0.00
Dimetiléter	0.01	0.04	0.15
Fracción C ₃	0.05	0.04	0.04
Metanol	0.00	0.86	3.15
Benceno	0.58	0.00	0.00
Tolueno	50.73	53.45	56.50
Etilbenceno	0.00	0.00	0.00
p-Xileno	8.63	6.97	3.96
m-Xileno	1.30	0.95	0.71
o-Xileno	0.48	0.51	0.45
Etiltolueno	0.21	0.00	0.00
Trimetilbenceno	0.48	0.45	0.51
Agua	30.62	29.58	27.10
PARAMETROS DE REACCION:			
C	17.18	13.33	7.07
Sx	89.12	94.85	91.01
Ps	82.97	82.48	77.35
Rx	17.00	13.66	8.43

TABLA 5.54 (continuación)

MODELO CINETICO

Experimento	MC: 24f	MC: 24g
Catalizador Mg/HZSM-5 aglomerado		
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:		
Temperatura (°C)	540	540
W/F_{T_0} (g.h/mol)	27.0	27.0
Razón molar Tol/MeOH	2	2
Tiempo de operación (h)	5.00	6.00
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)		
Metano	4.13	4.11
Etileno	2.97	2.97
Etano	0.13	0.11
Propileno	0.06	0.06
Propano	0.00	0.00
Dimetiléter	0.07	0.17
Fracción C_4	0.16	0.04
Metanol	0.13	0.15
Benceno	0.02	0.00
Tolueno	54.27	56.06
Etilbenceno	0.00	0.00
p-Xileno	5.23	3.92
m-Xileno	0.71	0.55
o-Xileno	0.03	0.03
Etiltolueno	0.06	0.00
Trimetilbenceno	0.00	0.00
Agua	29.14	17.01
PARAMETROS DE REACCION:		
C	10.41	8.12
S_x	39.15	43.67
P_0	35.05	31.74
R_x	11.51	7.30

TABLA 5.55

REGENERABILIDAD DEL CATALIZADOR SELECCIONADO

Experimento	REG
Catalizador definitivo: HZSM-5 aglomerado	
% peso de magnesio, w_{Mg}	1.09
CONDICIONES DE OPERACION:	
Temperatura (°C)	540
W/F_{T_0} (g.h/mol)	5.4
Razón molar Tol/MeOH	2
COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS (% moles)	
Metano	0.95
Etileno	5.33
Etano	0.20
Propileno	0.82
Propano	0.32
Dimetiléter	0.00
Fracción C_4	0.07
Metanol	0.00
Benceno	0.68
Tolueno	49.11
Etilbenceno	0.00
p-Xileno	11.13
m-Xileno	0.45
o-Xileno	0.12
Etiltolueno	0.21
Trimetilbenceno	0.00
Agua	30.61
PARAMETROS DE REACCION:	
C	19.77
S_x	92.91
P_0	95.12
R_x	19.12

TABLA 5.56

Resultados de las medidas de acidez de los catalizadores más significativos

Catalizador del experimento:	Tabla	Volumen (μl) de n-butilamina 0.1 N				
		> 420 (mv)	420-280 (mv)	280-140 (mv)	140-0 (mv)	0-(-140) (mv)
CB-SIAL12	5.7	300	100	25	25	350
CB-SIAL29	5.7	250	-	50	50	200
CB-SIAL37	5.7	50	50	-	50	100
CB: II-0	5.8	-	-	-	-	-
CB: II-57	5.8	50	50	50	-	100
CB: II-70	5.8	150	50	-	50	100
CB: II-80	5.8	200	50	-	50	100
CB: II-90	5.8	150	50	-	100	150
CB: II-100	5.8	250	50	50	-	100
CB: II-100r	5.8	250	50	-	50	100
CB: IN-1	5.10	300	-	50	50	150
CB: IN-3	5.10	300	-	50	50	250
CB: IN-5	5.10	200	-	-	50	250
CB: IN-1	5.10	150	50	-	50	100
CB: IN-2	5.10	150	50	-	50	200
CB: IN-4	5.10	200	50	-	50	250
CAL: NC	5.11	300	50	-	50	100
PDF2: -1-1	5.14	250	50	-	50	100
PDF2: -x 0	5.14	250	50	-	50	100

TABLA 5.56 (continuación)

Resultados de las medidas de acidez de los catalizadores más significativos

Catalizador del experimento:	Tabla	Volumen (μl) de n-butilamina 0.1 N				
		> 420 (mv)	420-280 (mv)	280-140 (mv)	140-0 (mv)	0-(-140) (mv)
PDF2: -1-1	5.13	250	50	-	50	100
CD: 15h	5.15	250	50	-	50	200
CD: 40h	5.15	250	50	-	50	200
AG: BENT	5.16	-	-	-	-	50
AG: GEL	5.16	-	-	-	-	100
AG: 38%	5.17	-	100	50	100	200
MO: MG1	5.22	-	-	50	50	200
MO: MG2	5.22	-	-	50	50	200
MO: MG3	5.22	-	-	-	100	350
MO: MG4	5.22	-	-	-	50	350
MO: MG6	5.22	-	-	-	50	200
MO: P1	5.23	-	50	50	100	300
MO: P4	5.23	-	-	50	-	400
MO: S11	5.24	-	50	-	50	450
MO: S11	5.24	-	50	-	50	450
MO: Da1	5.26	350	50	-	50	250
MO: Da2	5.26	300	50	-	50	200
MO: Da3	5.26	300	50	50	-	250
MO: Da4	5.26	300	50	-	50	250

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objetivo fundamental de los experimentos previos fue determinar la influencia de las variables de operación del proceso (temperatura, tiempo espacial, composición del alimento y tiempo de operación), sobre la distribución de productos y los parámetros característicos de la reacción de alquilación de tolueno con metanol (conversión, selectividad hacia xilenos, paraselectividad, rendimiento en xilenos), a fin de seleccionar los valores más adecuados de aquéllas para estudiar el efecto de la composición y condiciones de preparación del catalizador (intercambio iónico, calcinación, aglomeración y modificación), y la cinética del proceso y de la desactivación de áquel. Asimismo con estos experimentos previos, se comprobó el buen funcionamiento de la instalación, determinándose el error del procedimiento experimental utilizado.

Como catalizador inicial, se ha utilizado una zeolita ZSM-5 en polvo, de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$, sintetizada en nuestros laboratorios y cuyas características fundamentales se resumen en el apartado 9.5 de los Apéndices. La forma activa de la zeolita se ha obtenido por intercambio iónico con HCl 0,6 N, y calcinación posterior ($T=540^\circ\text{C}$ y 16 h de tratamiento), siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 4.2.

En la figura 6.1 se representa la medida de la acidez de la zeolita así preparada, realizada mediante valoración con n-butilamina a 15°C (Guerra, 1990). La valoración de los centros ácidos más fuertes consume 0.3 meq/g de n-butilamina, necesitándose 0.58 meq/g para neutralizar la totalidad de centros ácidos, valor cercano al calculado teóricamente a partir de la composición de la zeolita ($n=0.53$).

6.1.1. Repetitividad de experimentos

Con objeto de comprobar la repetitividad de los experimentos y el buen funcionamiento de la instalación se seleccionaron las siguientes condiciones de operación: $T= 450^\circ\text{C}$; $W/F_{T_0} = \text{g.h/mol}$ y razón Tol/MeOH= 2, a partir de los valores utilizados por otros autores (Kaeding y col, 1981a; Prasada Rao y col., 1989).

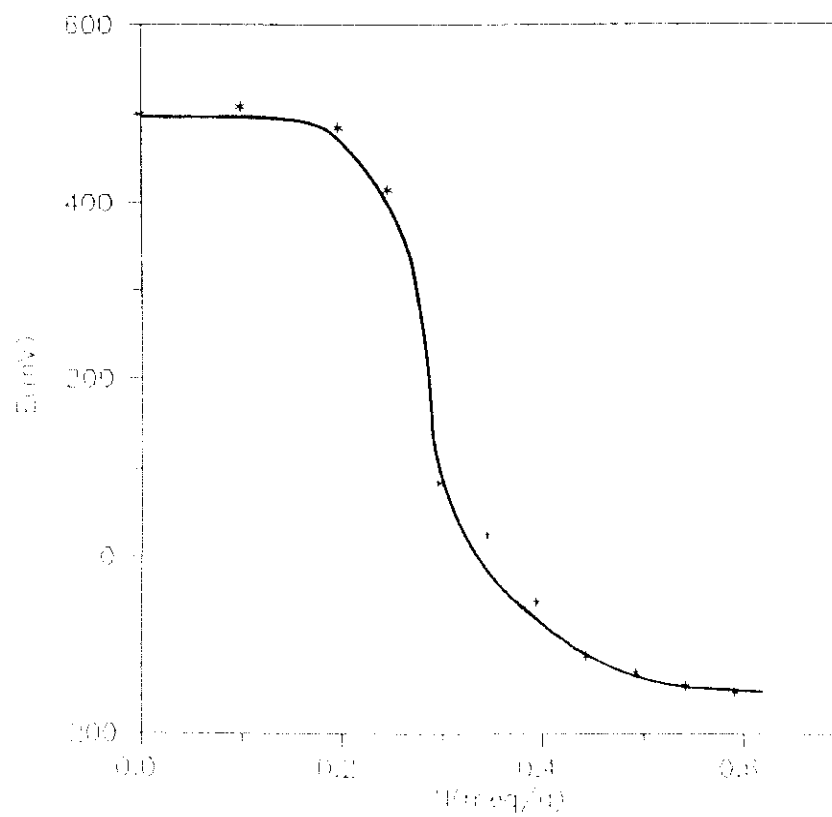


Figura 6.1. Curva de valoración potenciométrica del catalizador utilizado en los experimentos previos

La composición del efluente y los parámetros de reacción obtenidos en tres experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones anteriores (tabla 5.1.), se representan en las figuras 6.2a y b. Asimismo en la tabla 6.1 se resumen los valores medios de los parámetros de reacción y el error relativo medio de cada uno de ellos

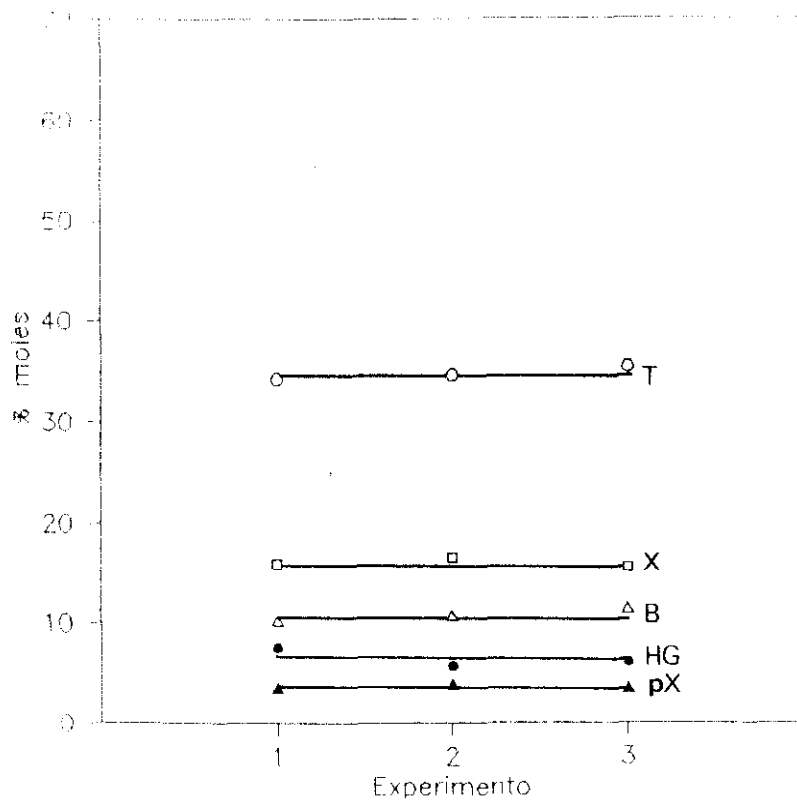
Tabla 6.1. Repetitividad de los experimentos

Parámetros	Valor medio %	Error relativo medio %
C	43.67	2.2
S _x	56.94	2.2
P _s	23.59	1.3
R _x	25.93	1.9

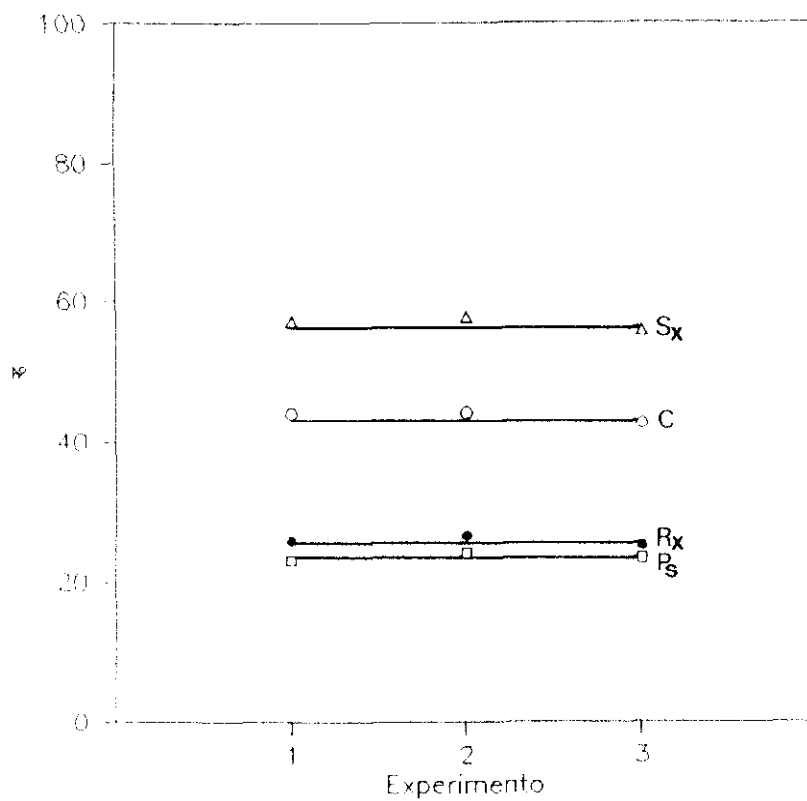
Las diferencias máximas observadas son del orden del 2%, que pueden considerarse dentro del margen de error propio del método de análisis utilizado, lo que pone de manifiesto la corrección del procedimiento experimental seguido en la presente investigación.

Los resultados de estos experimentos permiten ya observar algunas características de la reacción. Así, en los productos no se encuentra metanol en concentración apreciable, lo que parece indicar que este reactivo se descompone a través de reacciones irreversibles muy rápidas, que probablemente originan olefinas y parafinas gaseosas.

La zeolita, una vez llevada a cabo la reacción, presenta un aspecto grisáceo más acusado en la porción de catalizador situada junto a la entrada de reaccionantes, lo que sugiere que se produce una desactivación del mismo por deposición de coque y que éste se origina tanto a partir del tolueno, presente en toda la extensión del lecho del catalizador, como del metanol, que según lo indicado anteriormente, debe transformarse rápidamente una vez en contacto con el catalizador. Asimismo se observó



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.2. Experimentos previos. Repetitividad de experimentos

que la zeolita posee gran actividad sobre la reacción de isomerización del xileno.

6.1.2. Selección de las condiciones de operación

i) Temperatura

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos realizados a temperaturas comprendidas entre 400 y 525 °C (tabla 5.2) se han representado gráficamente en las figuras 6.3a y b.

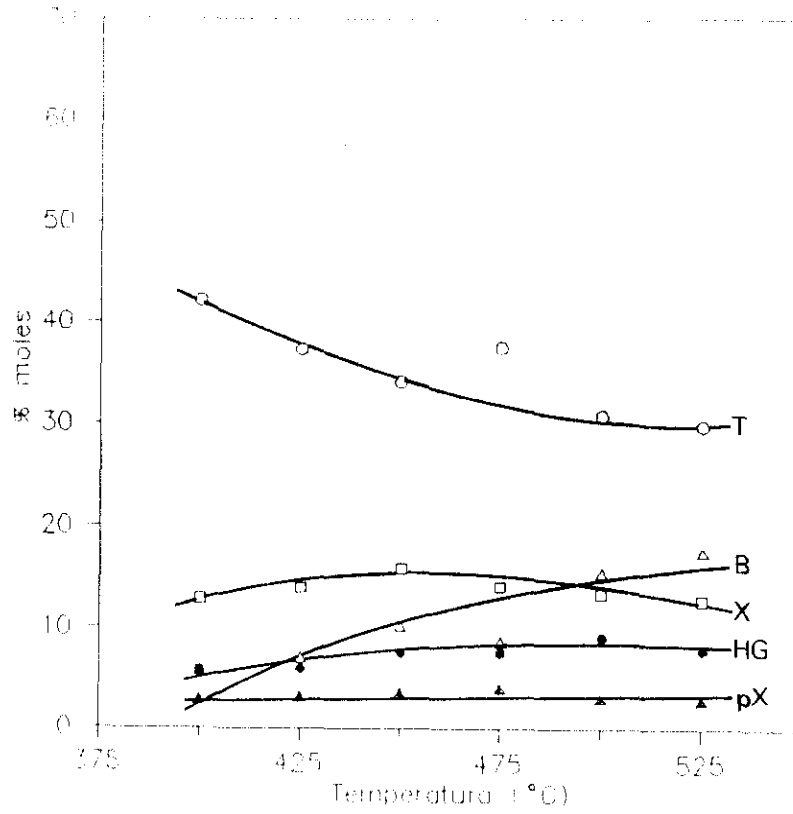
Al aumentar esta variable, se produce un incremento en la conversión y una disminución de la selectividad hacia la formación de xilenos. Como consecuencia de ello, el rendimiento en xilenos presenta un máximo alrededor de 450 °C. También se aprecia un crecimiento de la concentración de benceno y que la conversión de metanol es total en todos los casos. Esto parece indicar que el xileno es un compuesto intermedio para la formación de tolueno por desmetilación, lo que justificaría el ligero aumento de la concentración de hidrocarburos gaseosos que tiene lugar. Por otra parte, en estos experimentos no se observó ningún cambio en la paraselectividad.

Teniendo en cuenta todo ello, se ha seleccionado una temperatura de 450 °C para la realización del diseño del catalizador base, a la cual se alcanza una concentración de xileno máxima.

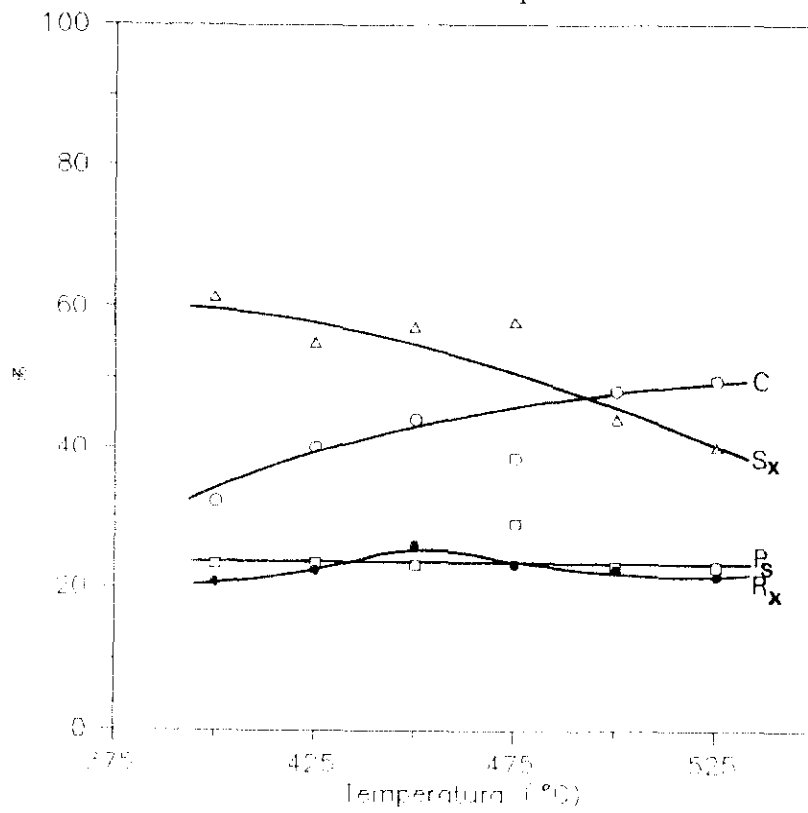
ii) Tiempo espacial

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos realizados variando el tiempo espacial, W/F_{T_0} , entre 2.7 y 108.0 g.h/mol (tabla 5.3) se han representado en las figuras 6.4a y 6.4b.

La conversión y el rendimiento en xileno aumentan con esta variable, tendiendo a valores asintóticos para tiempos espaciales superiores a 100 g.h/mol, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Prasada Rao y col. (1989) con zeolita HZSM-8. También se aprecia un aumento de la paraselectividad conforme disminuye el tiempo espacial, a partir de valores inferiores a 20 g.h/mol. Esto es debido a que reducidos tiempos de contacto impiden que pueda alcanzarse el equilibrio de distribución de los xilenos.

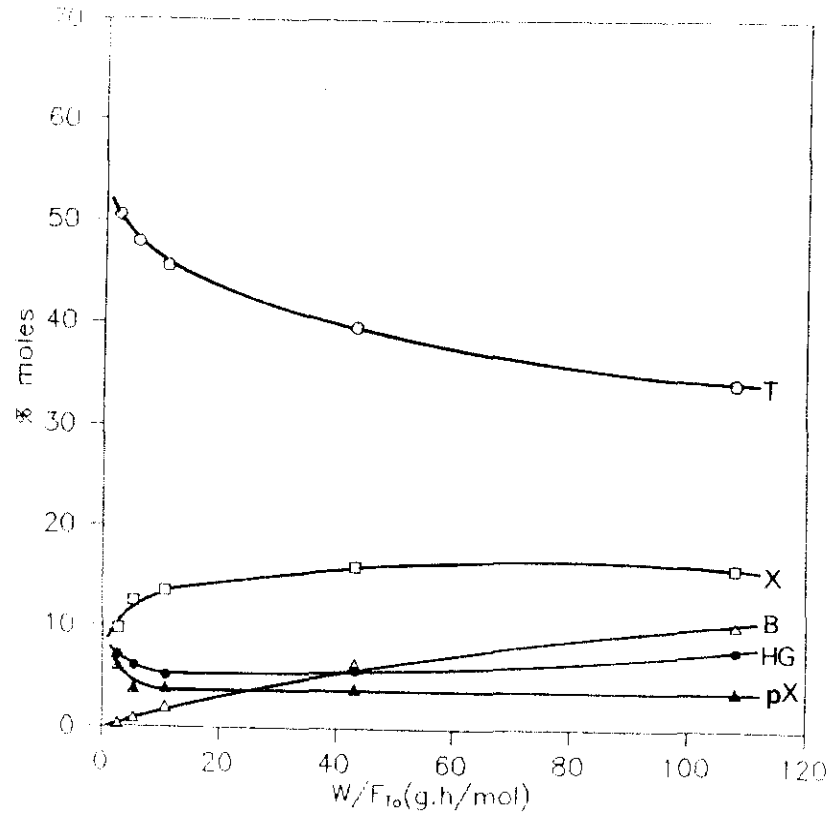


a) Distribución de productos

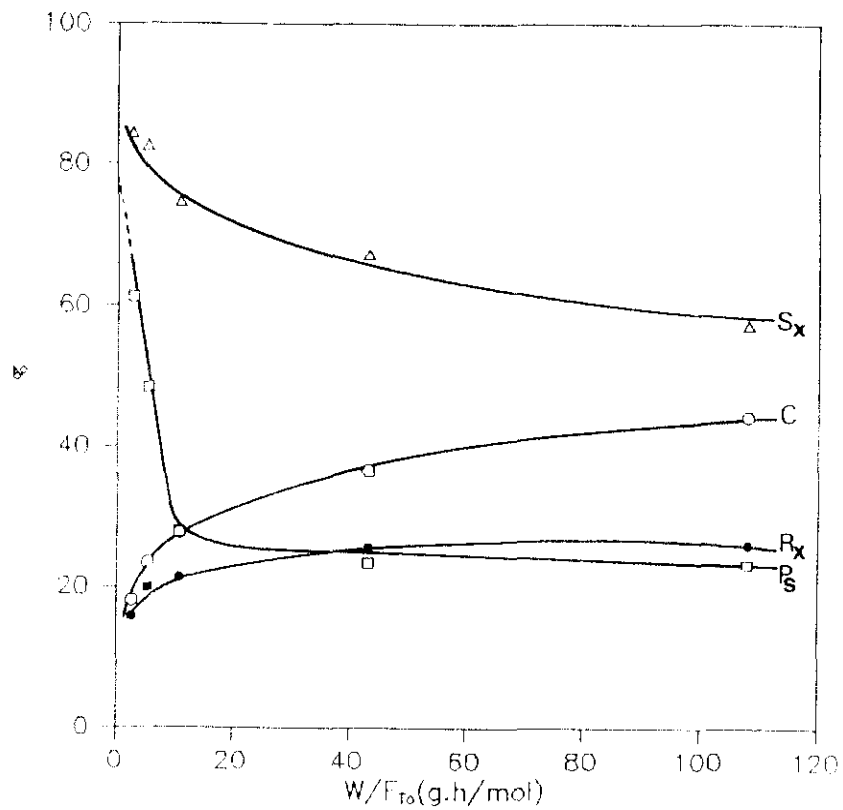


b) Parámetros de reacción

Figura 6.3. Experimentos previos. Selección de la temperatura de operación



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.4. Experimentos previos. Selección del tiempo espacial

La extrapolación a tiempo espacial cero muestra que la paraselectividad no tiende a 100%, sino hacia un valor inferior situado alrededor de 80%. Esto está de acuerdo con otros autores (Weisz, 1980; Haag y col., 1982; Wei, 1982; Olson y Haag, 1984) y confirma que en la red cristalina de la zeolita ZSM-5 no modificada pueden difundirse los tres isómeros del xileno, aunque sea el isómero para el que posea mayor facilidad para ello.

La selectividad hacia xilenos disminuye al aumentar el tiempo espacial, ya que se favorecen otras reacciones secundarias como la desproporción de tolueno, lo que se pone de manifiesto por un aumento en la aparición de subproductos como etilbenceno, etiltolueno, trimetilbenceno y, en especial, benceno.

A la vista de estos resultados se ha seleccionado un tiempo espacial de 5.4 g.h/mol, para el que la conversión y selectividad hacia xilenos son elevadas y la paraselectividad es superior a la del equilibrio (46.1%).

iii) Composición del alimento. Razón Tol/MeOH

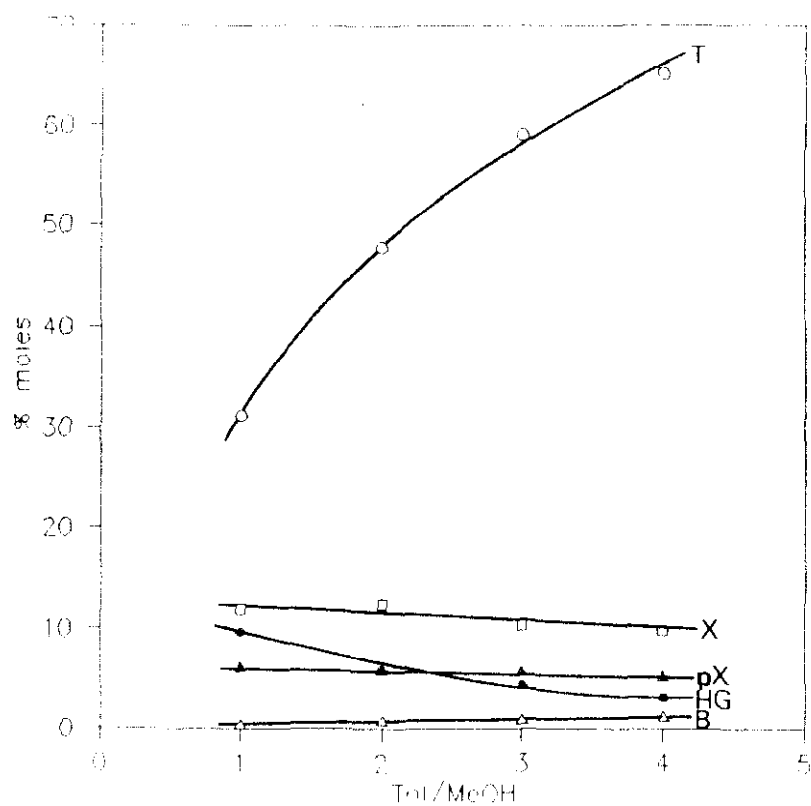
La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos realizados variando la razón Tol/MeOH entre 1 y 4 (tabla 5.4) se han representado en las figuras 6.5a y b.

Se aprecia que conforme aumenta esta relación disminuye la conversión y el rendimiento en xilenos, lo que indica una menor capacidad alquilante de la mezcla de reacción.

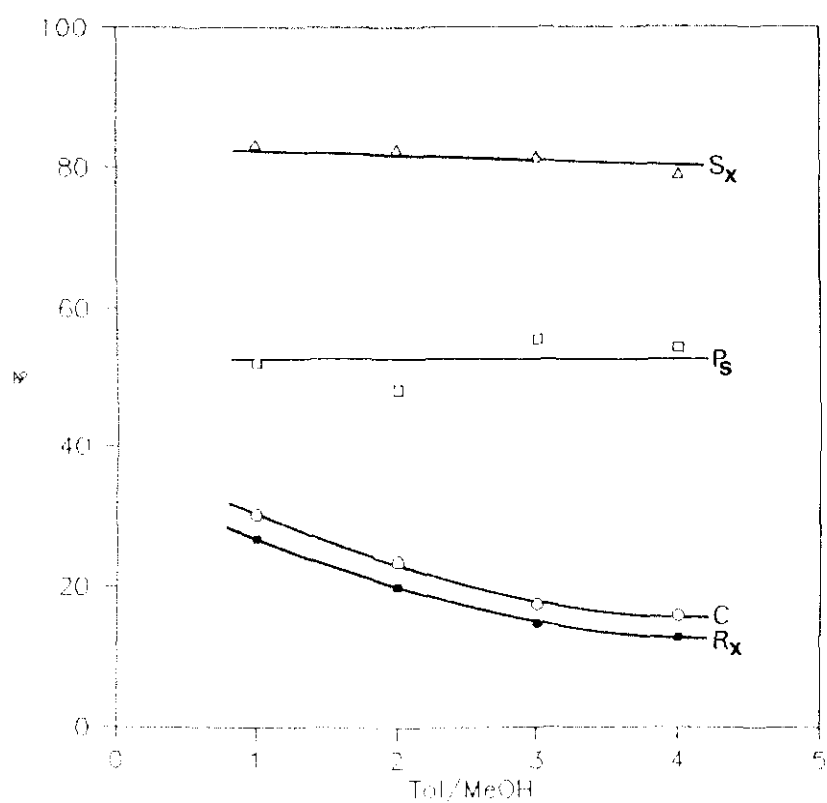
Respecto al resto de parámetros, la paraselectividad no sufre variación, pero la selectividad hacia xilenos decrece, debido al aumento de la concentración de benceno en el producto, formado a partir de la desproporción de tolueno, resultados acordes con lo observado por Kaeding y col. (1981a).

Conforme disminuye la razón Tol/MeOH la concentración de hidrocarburos gaseosos aumenta, llegando a representar un 10% del total de productos para un valor Tol/MeOH=1.

El pequeño aumento de la conversión de tolueno conforme disminuye esta razón, se debe a que el aumento de concentración de metanol no sólo



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.5. Experimentos previos. Selección de la razón molar Tol/MeOH

favorece a la reacción principal de alquilación sino que también favorece las reacciones de formación de olefinas y parafinas. El aumento de concentración de hidrocarburos gaseoso que se produce al disminuir la razón Tol/MeOH es mayor para razones menores que 2, lo que está de acuerdo con los trabajos de Kaeding y col. (1981a), Fraenkel y Levy (1989) y Fraenkel (1990).

La realización del experimento de razón Tol/MeOH=1 presentó una serie de dificultades derivadas de la rápida desactivación del catalizador a elevadas concentraciones de metanol, como más adelante se discutirá. Por ello se repitió el experimento, reduciendo el periodo inicial de reacción necesario para alcanzar el régimen estacionario, de 30' a 10', y el periodo de reacción, de 1h a 30'. En las condiciones del primer experimento, la conversión fue de 2 % mientras en el segundo se llega a un 30%.

La desactivación tan rápida que aparece cuando la razón Tol/MeOH es inferior a 2, puede ser la causa de las anomalías presentadas por Yashima y col. (1970) en el estudio de la influencia de esta variable, utilizando zeolita Y como catalizador. Estos mismos autores seleccionaron el valor 2 de razón Tol/MeOH, como valor óptimo.

Asimismo se observó como las zeolitas extraídas del reactor al finalizar la reacción, presentaban una mayor deposición de coque conforme mayor había sido la concentración de metanol en la mezcla alimento, por lo que se puede deducir que existe una relación directa entre ésta y el grado de desactivación del catalizador.

Teniendo en cuenta estos experimentos se seleccionó una relación Tol/MeOH igual a 2, ya que con ella se obtienen unos valores de los parámetros de reacción adecuados, en unas condiciones de operación en las que no es importante la formación de subproductos a partir del metanol (parafinas, olefinas y coque).

iv) Dilución con N_2

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos realizados variando la fracción molar de N_2 , entre 0 y

0.8 (tabla 5.5) se han representado en las figuras 6.6a y 6.6b.

El aumento de la fracción molar de N_2 , o lo que es lo mismo, de la dilución de la mezcla reaccionante, provoca una disminución de la conversión y del rendimiento en xilenos como consecuencia de la disminución de la velocidad de la reacción de alquilación de tolueno por la menor presión parcial de los reactivos. Esta disminución de la presión parcial también afecta a las reacciones secundarias, lo que justifica el aumento de la selectividad hacia xilenos y el aumento de paraselectividad.

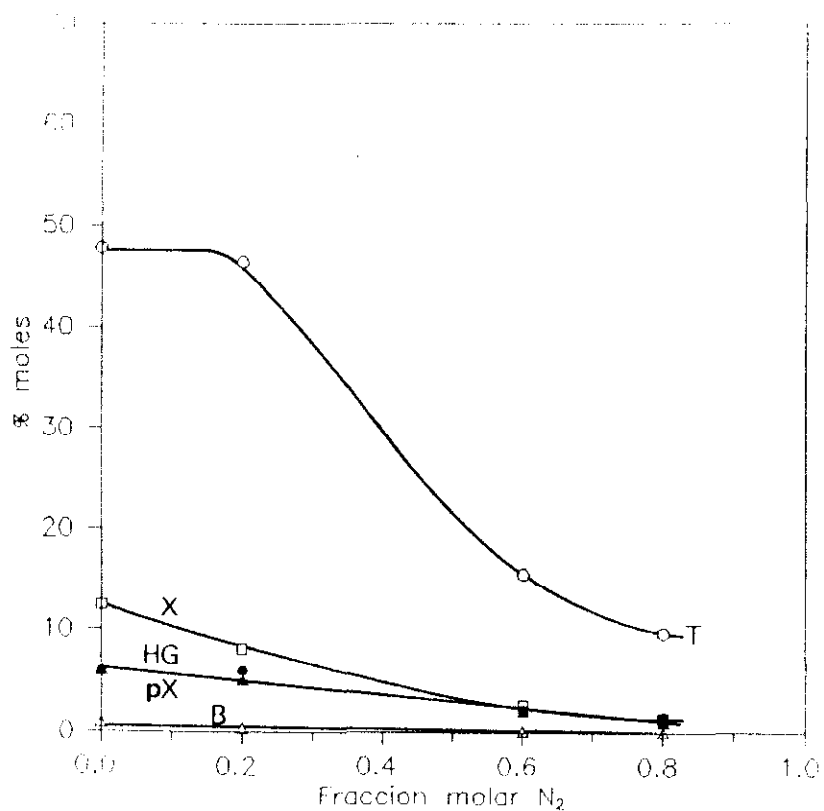
Del mismo modo que al modificar el tiempo espacial, la paraselectividad tiende a un valor inferior al 100%, aproximadamente un 82%, que debe corresponder a la composición del producto primario efluente de los canales de la zeolita. A partir de estos resultados se deduce que si se desea alcanzar paraselectividades cercanas al 100%, es necesario, por una parte, reducir el tamaño de los poros de la zeolita y, por otra, anular la actividad catalítica de los centros ácidos situados en la superficie externa del cristal de la misma. Estas conclusiones coinciden con lo apuntado por otros autores (Kaeding y col., 1981a; Olson y Haag, 1984 y Fraenkel, 1990).

A la vista de estos resultados, se decidió no utilizar nitrógeno como diluyente a fin de reducir el número de variables en el estudio posterior de selección del catalizador base.

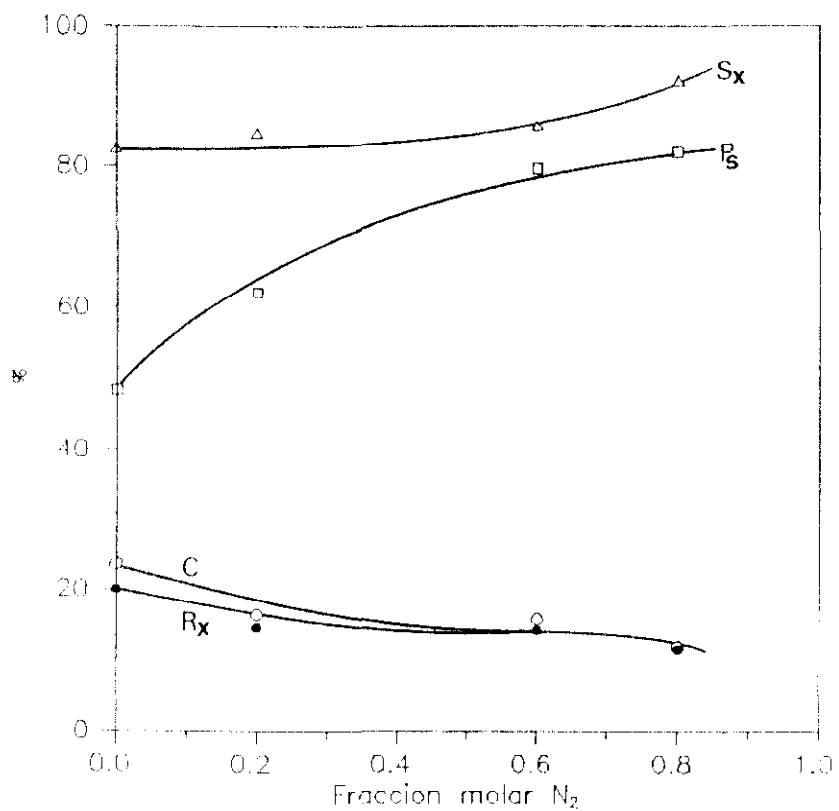
v) *Tiempo de operación*

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en el experimento realizado variando el tiempo de reacción entre 0.25 y 7 h (tabla 5.6) se han representado en las figuras 6.7a y 6.7b.

A partir de las dos primeras horas de reacción se inicia una pérdida de actividad producida por la deposición de coque sobre el catalizador, que se traduce en una reducción de la conversión de tolueno y de metanol de metanol, como se observa en la figura 6.7b. Paralelamente tiene lugar un aumento de la selectividad hacia la formación de xilenos, confirmando los resultados de otros autores (Kaeding y col., 1981a; Ducarme y Védrine, 1985), y de la selectividad hacia la formación de trimetilbencenos (tabla 6.2).

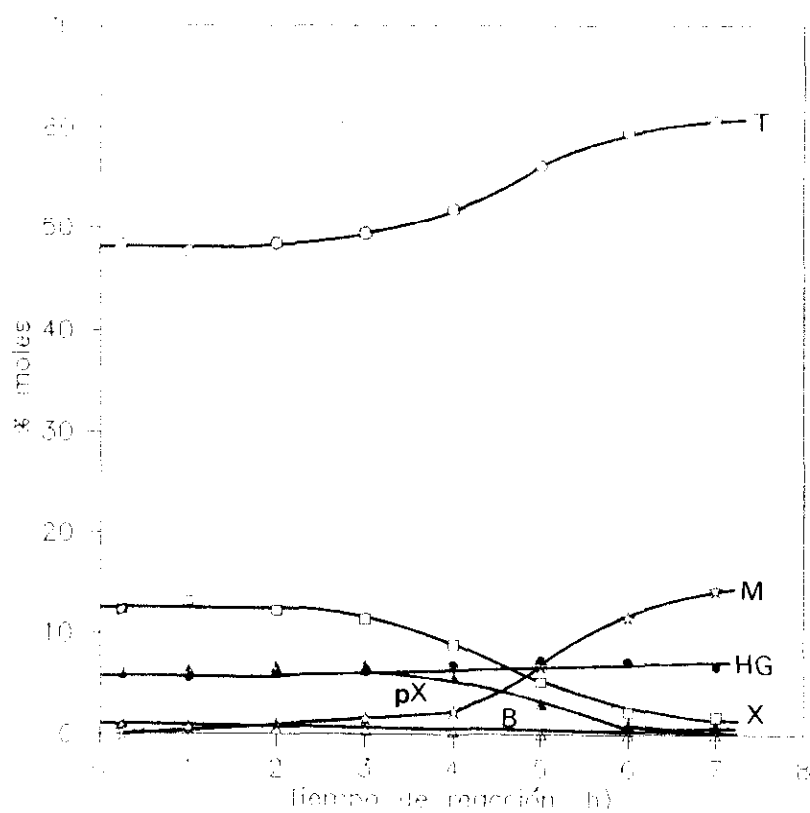


a) Distribución de productos

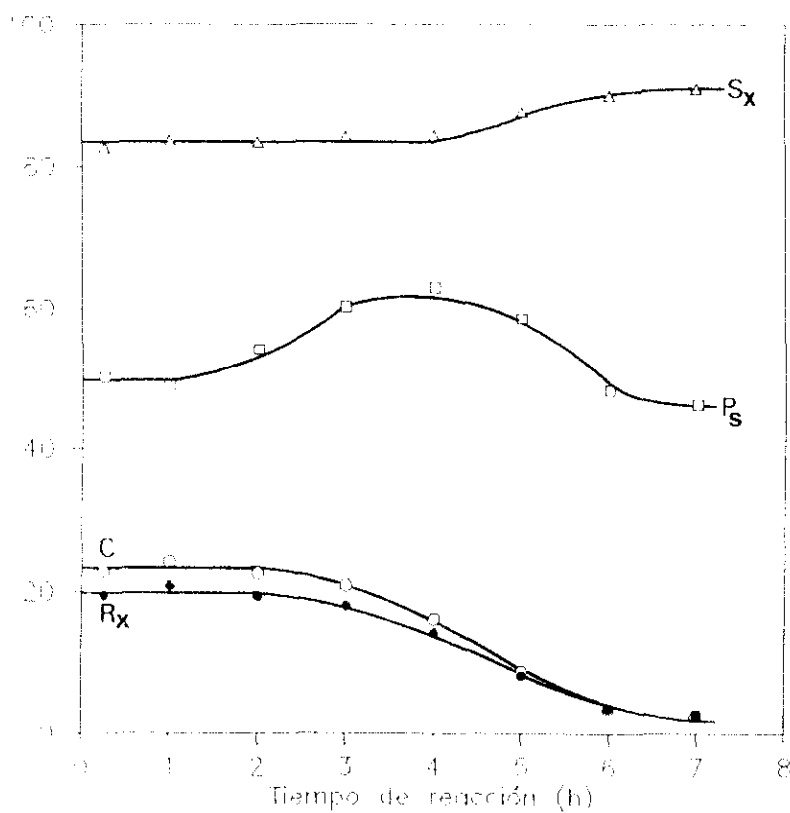


b) Parámetros de reacción

Figura 6.6. Experimentos previos. Selección de la fracción molar de N₂ en el alimento.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.7. Experimentos previos. Selección del tiempo de operación

Tabla 6.2. Selectividad hacia la formación de trimetilbencenos y o-xileno

t (h)	Selectividad trimetilbenceno	Selectividad o-xileno
0.25	2.44	12.31
1	2.77	12.78
2	4.41	11.97
3	5.88	11.05
4	7.53	12.37
5	10.48	19.15
6	10.11	27.60
7	9.23	29.05

De acuerdo con Csicsery (1969) y Cavallaro y col. (1987), estos resultados pueden atribuirse a que el aumento de la concentración de metanol cambia el mecanismo por el que transcurre la reacción de alquilación de tolueno con metanol, pasando a ser de tipo paralelo (apartado 2.5 de la Introducción), en el que se favorece la formación de trimetilbencenos.

Este cambio de mecanismo explica el aumento de la selectividad hacia la formación de o-xileno (tabla 6.2), también observado por Ducarme y Védrine (1985).

Son muy significativos el aumento de paraselectividad que se observa al aumentar el tiempo de reacción (Kaeding, 1981a; Ducarme y Védrine, 1985) así como el máximo que aparece alrededor de cuatro horas de operación, resultados que pueden justificarse considerando la forma en que el coque se deposita sobre el catalizador, que se tratará más adelante.

Teniendo en cuenta estos resultados se seleccionó como tiempo de operación 1 hora, durante el que la actividad del catalizador permanece constante.

6.2. DISEÑO DEL CATALIZADOR BASE

6.2.1. Influencia de la relación Si/Al

Para estudiar la influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 sobre la reacción de alquilación de tolueno con metanol se han utilizado tres zeolitas con relación Si/Al: 12, 29 y 45, obtenidas en nuestros laboratorios variando las condiciones de síntesis (Ruiz, 1991). Su activación se ha realizado por intercambio iónico y posterior calcinación como se indica en el apartado 9.5 del Apéndice.

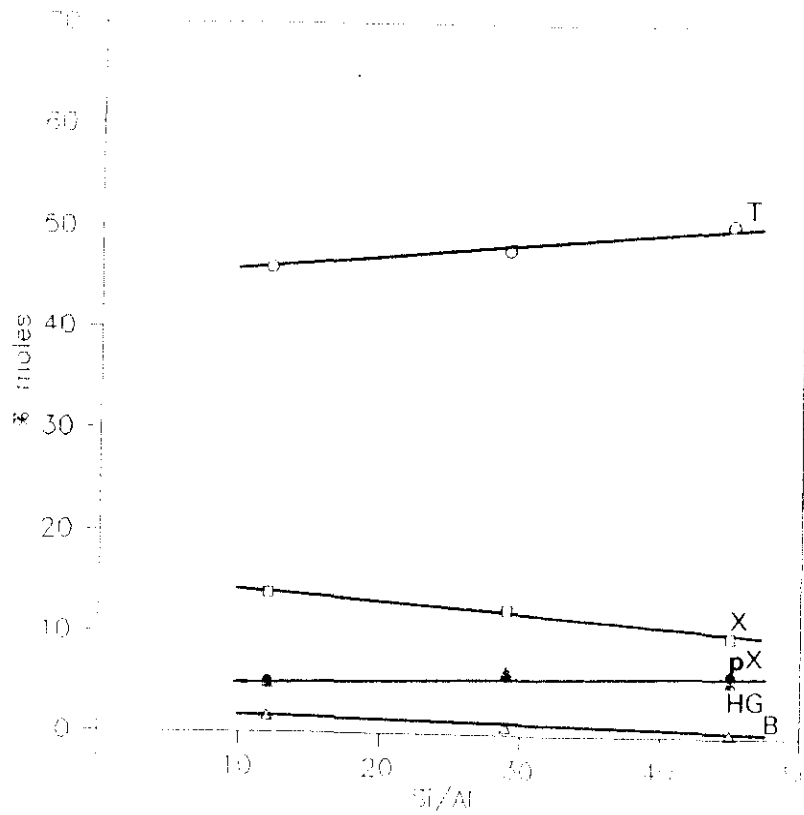
En las figuras 6.8a y 6.8b se representan la distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos llevados a cabo. Asimismo en la figura 6.9, se muestran las curvas de valoración potenciométrica, de cada uno de los catalizadores estudiados.

Al decrecer el porcentaje de aluminio en la zeolita, disminuyen tanto la conversión como el rendimiento en xileno. Por el contrario, aumenta ligeramente la selectividad hacia xilenos y de modo más acusado la paraselectividad.

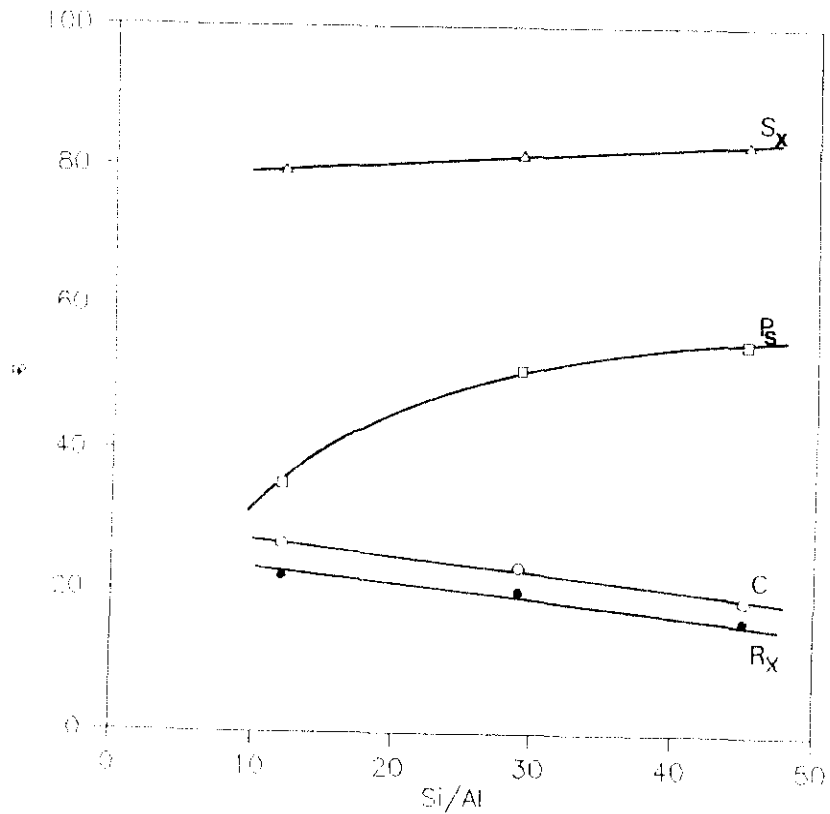
La pequeña reducción que se observa en la conversión observada a pesar de la gran diferencia en el contenido de aluminio en la celdilla unidad (6.0, 3.2, y 2.5, respectivamente), indica que la etapa controlante del proceso no debe ser la etapa química sino la difusional (Weisz, 1980).

De acuerdo con la figura 6.9, al disminuir la proporción de silicio se observa un descenso de la cantidad total de centros ácidos, lo que justifica la ligera disminución de conversión observada. Por otra parte, esta reducción que afecta a toda la superficie, desfavorece la consecución de reacciones secundarias y, en especial, la de isomerización sobre la superficie externa, justificándose el aumento de paraselectividad observado (Bezauhanova y col., 1986).

Si se representa gráficamente la variación del potencial de electrodo, E , frente a la cantidad de *n*-butilamina referida a 1 meq de H^+ en la zeolita, figura 6.10, puede observarse que las zeolitas de relación Si/Al 12 y 45, se ajustan a la misma curva, mientras que la zeolita de relación Si/Al intermedia presenta una mayor acidez relativa. Este resultado, ob-



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.8. Diseño del catalizador base. Influencia de la relación Si/Al

tenido también en otros trabajos de nuestro Departamento, no tiene una explicación concluyente, aunque puede estar relacionado con las condiciones de síntesis (Calles, 1991).

A la vista de los resultados se ha seleccionado para el resto de la investigación la zeolita ZSM-5 de relación Si/Al= 29, debido a que presenta una conversión semejante a la muestra más activa, pero proporciona una parasselectividad más elevada.

6.2.2. Influencia del método de activación

6.2.2.1. Intercambio iónico

A partir del estudio bibliográfico previo se seleccionó como agente de intercambio iónico el ácido clorhídrico, por la facilidad con que se realiza la operación, comprobada en trabajos anteriores de nuestro Departamento (Serrano, 1990). El procedimiento operativo se muestra en el apartado 4.2. Los catalizadores obtenidos se calcinaron después del intercambio a 550 °C durante 16 h.

Para realizar el estudio de la etapa de intercambio iónico, primeramente se determinó la influencia que ejerce el grado de intercambio sobre los parámetros característicos de la reacción de alquilación de tolueno con metanol y sobre la acidez de los catalizadores preparados. A continuación se observó el efecto de la concentración del ácido clorhídrico utilizado en el intercambio.

i) Influencia del grado de intercambio

Se realizaron experimentos utilizando zeolitas ZSM-5, previamente calcinadas a 550 °C durante 10 h, con diferentes grados de intercambio 0, 56.5, 69.6, 80.6, 89.5, 100 y 100% reintercambiada, preparadas utilizando una disolución de HCl 0.118 N, de acuerdo con el método descrito por Chu y Dwyer (1982) (Apartado 9.5), representándose los resultados alcanzados en las figuras 6.11a y b. La última muestra se preparó con objeto de comprobar la influencia del intercambio de los iones Na⁺ remanentes en la estructura cristalina sobre la actividad catalítica.

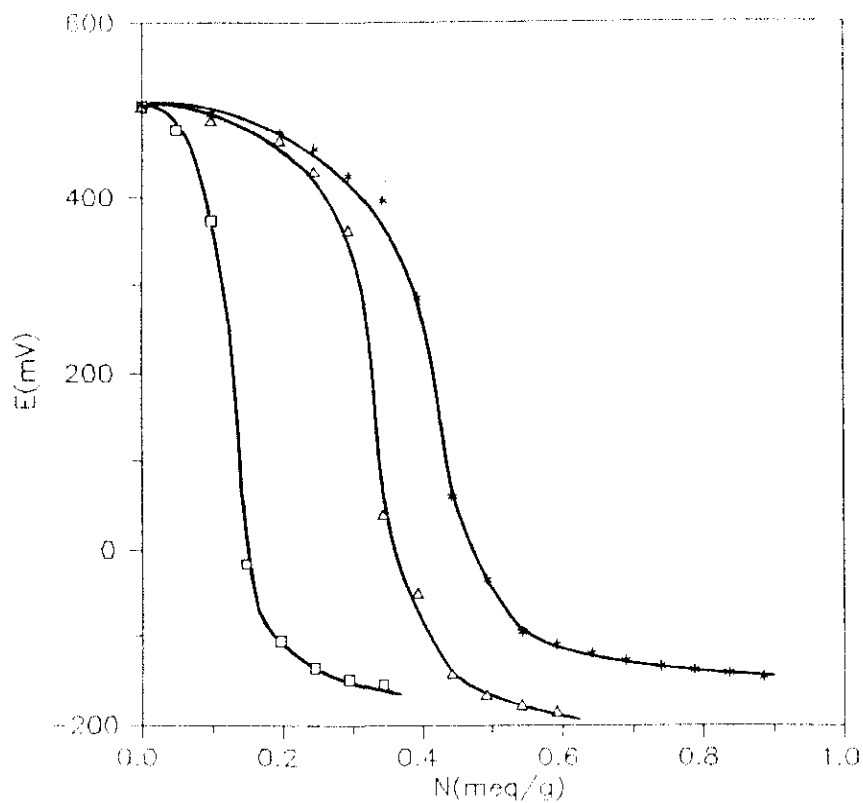


Figura 6.9. Curvas de valoración potenciométrica de los tres catalizadores de diferente relación Si/Al utilizados: * Si/Al = 12; Δ Si/Al = 29; \square Si/Al = 45

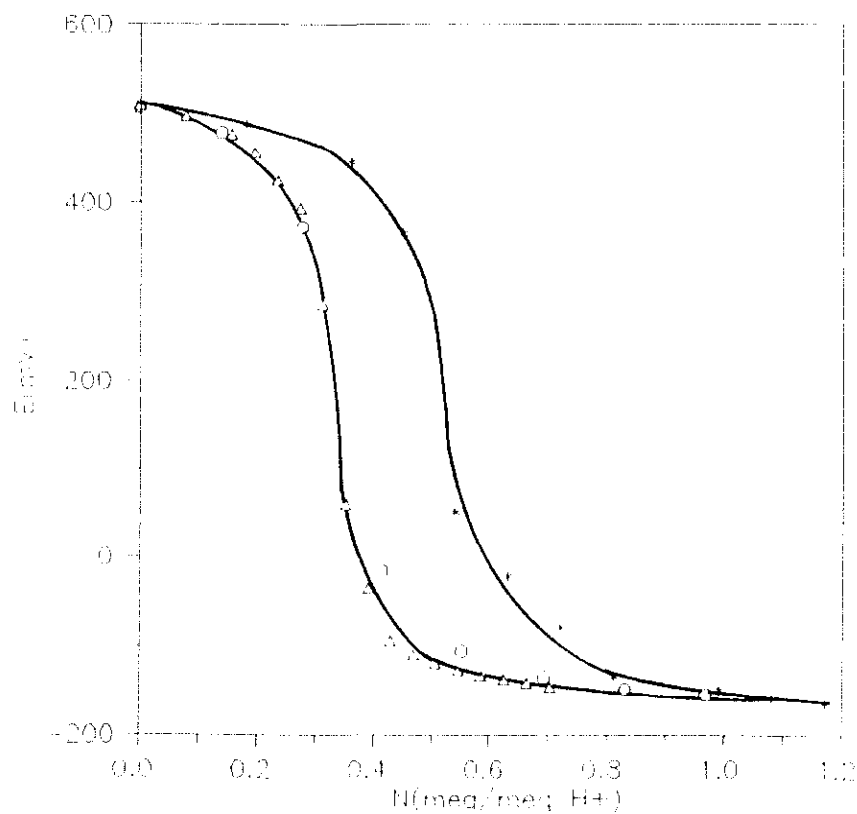
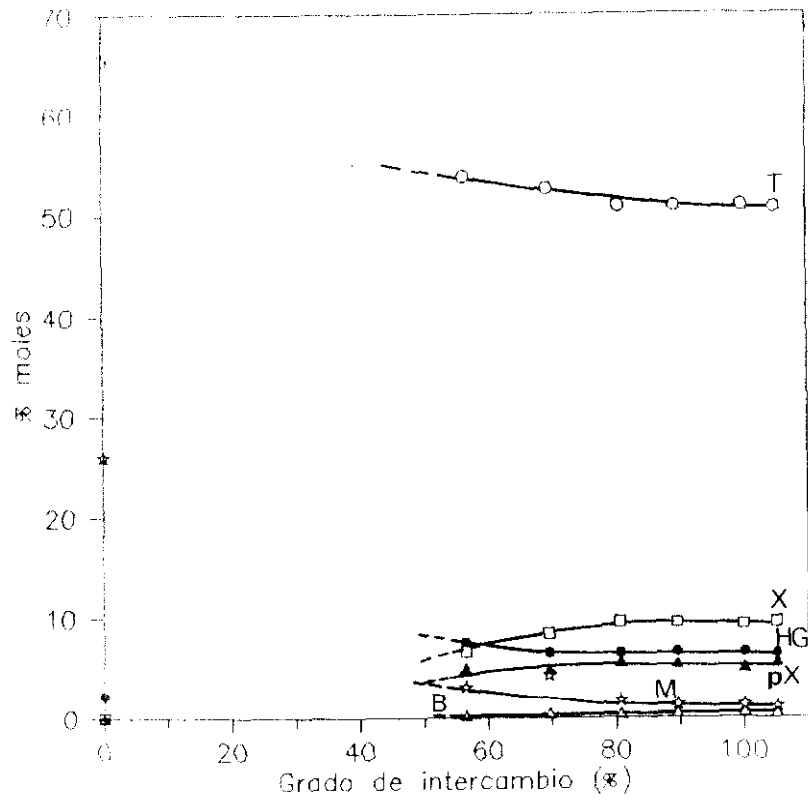
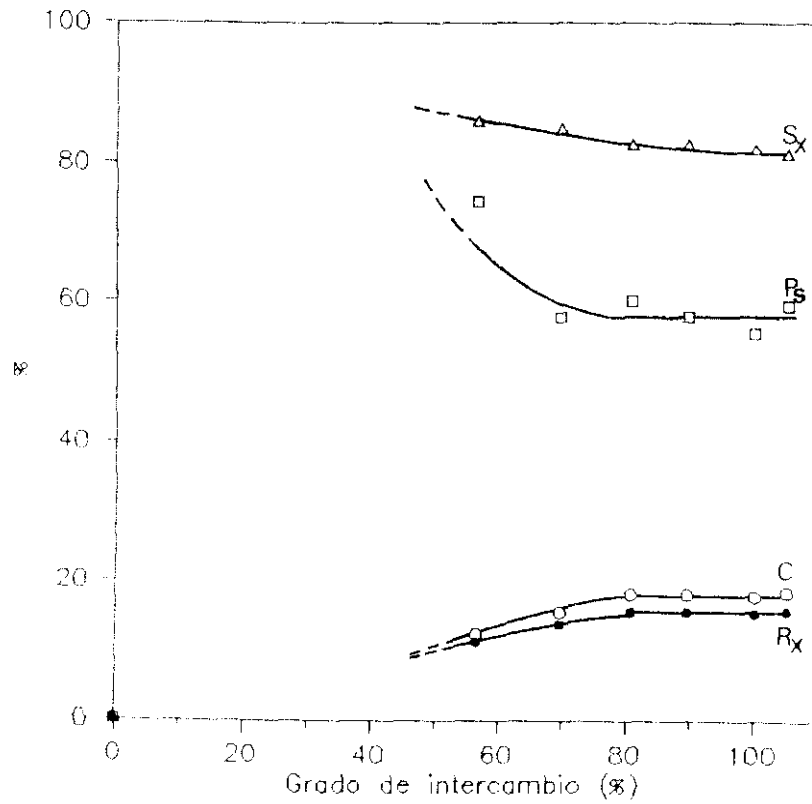


Figura 6.10. Curvas de valoración potenciométrica de los tres catalizadores de diferente relación Si/Al utilizados referidas a los miliequivalentes de protones en la zeolita: Δ Si/Al = 12; \circ Si/Al = 29; * Si/Al = 45



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.11. Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación sobre el grado de intercambio

Asimismo en las figuras 6.12 y 6.13 se representan las curvas de valoración de la acidez y de distribución de fuerza ácida por los mismos.

Sólo existe una variación importante en los parámetros de reacción para un grado de intercambio inferior al 80%, siendo de destacar el aumento de paraselectividad que se produce para grados de intercambio más bajos, lo que puede explicarse por la disminución de la concentración de centros ácidos en toda la superficie de la zeolita, tanto interna como externa.

Con la zeolita no intercambiada sólo se aprecia una ligera actividad catalítica para la reacción de formación de olefinas y parafinas gaseosas a partir del metanol.

La escasa influencia que ejerce el grado de intercambio sobre los parámetros de reacción indica que la etapa controlante del proceso no debe ser la etapa química sino la difusional (Weisz, 1980), como ya se dedujo anteriormente durante el estudio de la composición del catalizador. En cierta manera, la reducción de la acidez, bien mediante intercambio parcial, bien, aumentando la relación Si/Al de la zeolita, influyen de igual modo sobre los parámetros de la reacción.

Esta observación puede comprobarse también a partir de los valores obtenidos para la acidez de los catalizadores intercambiados. En las curvas de valoración sólo se aprecia una pequeña variación del número de centros ácidos (casi imperceptible para grados de intercambio superiores al 89.5%) siendo constante su fuerza ácida. La curva de distribución de fuerza ácida ($-dN/dE$), corrobora este punto, pues todos los catalizadores se ajustan a una sola curva.

Datka y col. (1988) obtuvieron resultados similares al estudiar la alquilación de tolueno con metanol a 320 °C, utilizando zeolitas con diferentes grados de intercambio, deduciendo que existía un valor de éste situado entre el 15 y el 40% por encima del cual la fuerza ácida de los grupos OH^- , no influye sobre la actividad catalítica de la zeolita. Este límite podría estar relacionado con restricciones difusionales.

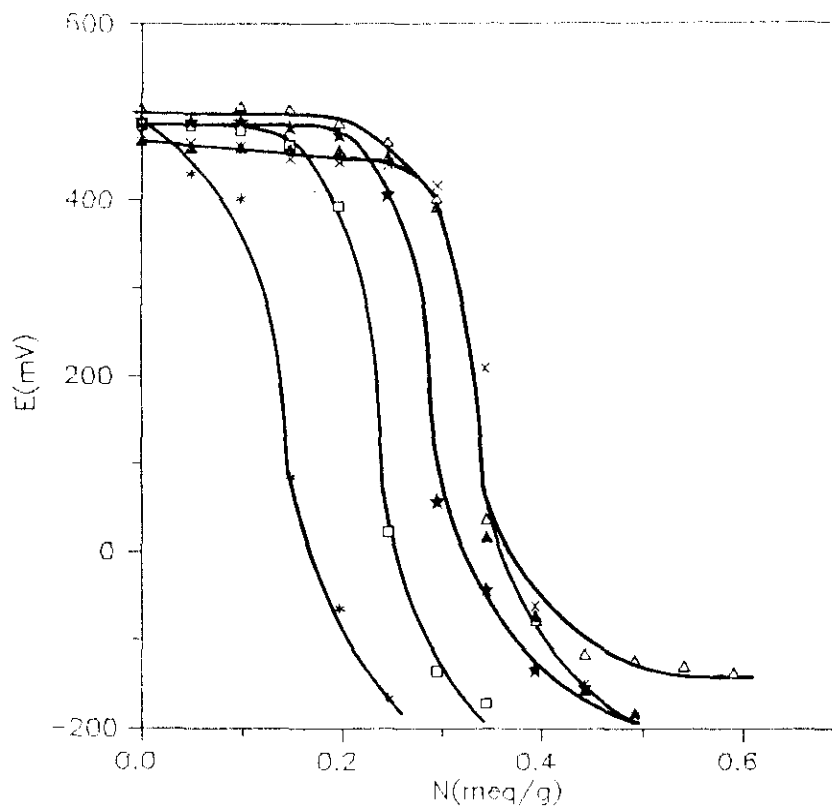


Figura 6.12. Curvas de valoración potenciométrica. Influencia del método de activación: grado de intercambio del catalizador base. * 56.5 %; □ 69.6 %; ★ 80.6 %; ▲ 89.5 %; x 100 % y △ 100 % reintercambiada

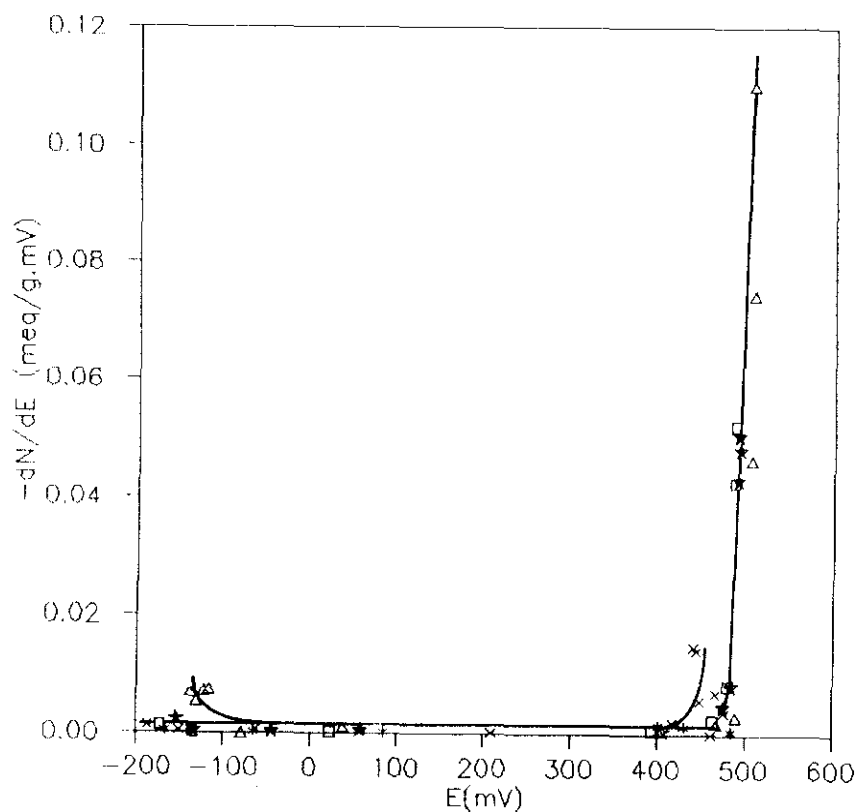


Figura 6.13. Distribución de la fuerza ácida. Influencia del método de activación del catalizador: grado de intercambio del catalizador base. * 56.5 %; □ 69.6 %; ★ 80.6 %; x 89.5 % y △ 100 %

A continuación, con objeto de comprobar la influencia de la etapa previa de calcinación se realizaron dos experimentos adicionales con una zeolita que solamente se había sometido a una etapa de secado previa a 250 °C, durante 24 h.

La zeolita así pretratada fue convertida a la forma protónica por intercambio total (100%) con una disolución de HCl 0,118 N y, parte de la misma, se sometió a una nueva etapa de intercambio en las mismas condiciones. Finalmente, porciones de ambas zeolitas se calcinaron a 540 °C durante 16 horas.

En las figuras 6.14a y 6.14b se comparan los resultados obtenidos con estas zeolitas calcinadas y no calcinadas previamente; en la primera de ellas, la pareja de zeolitas intercambiadas al 100% y; en la segunda, la pareja de zeolitas reintercambiadas. En ambos casos las zeolitas no calcinadas previamente presentan una actividad catalítica ligeramente mayor que se traduce en una mayor conversión y rendimiento en xilenos.

A la vista de los resultados se seleccionó como grado de intercambio el valor 100%, por la facilidad experimental con el que se consigue. No se consideró conveniente incluir la etapa previa de calcinación, puesto que reduce la actividad catalítica de la zeolita.

ii) Influencia de la concentración de HCl en la disolución de intercambio

Se realizaron seis experimentos con zeolitas tratadas con ácido clorhídrico de concentraciones comprendidas entre 0.118 y 4N, en condiciones de intercambio total. Los resultados alcanzados se representan en la figura 6.15a (distribución de productos) y 6.15b (parámetros de reacción), mostrándose en la figura 6.16 las curvas de valoración potenciométrica de dichos catalizadores.

Los parámetros de reacción no varían significativamente, excepto con la zeolita intercambiada con HCl 1N, que conduce a una conversión y una paraselectividad ligeramente mayor y menor, respectivamente, que las restantes.

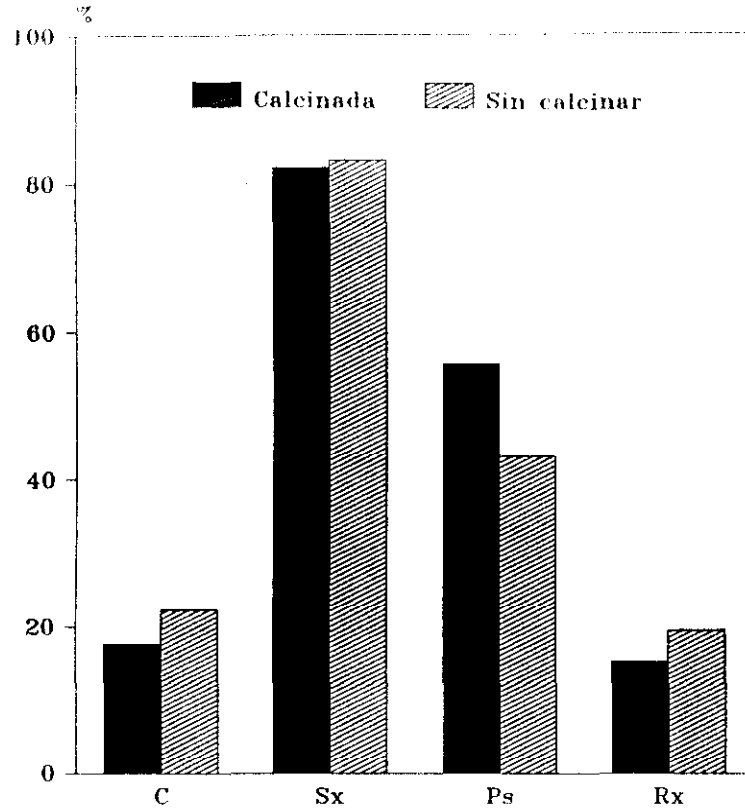


Figura 6.14 a). Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Estudio de la etapa previa de calcinación: zeolitas intercambiadas al 100%

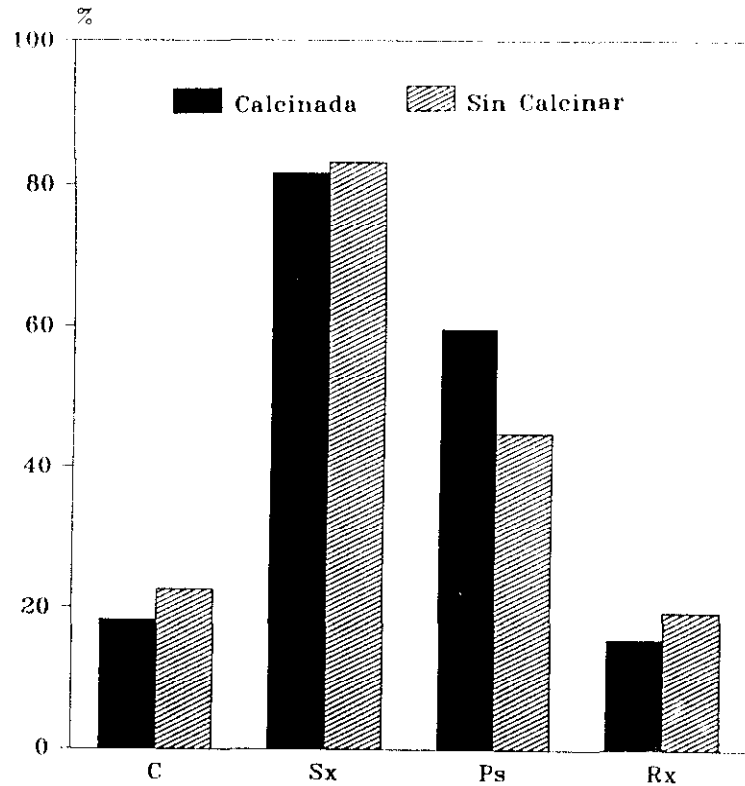
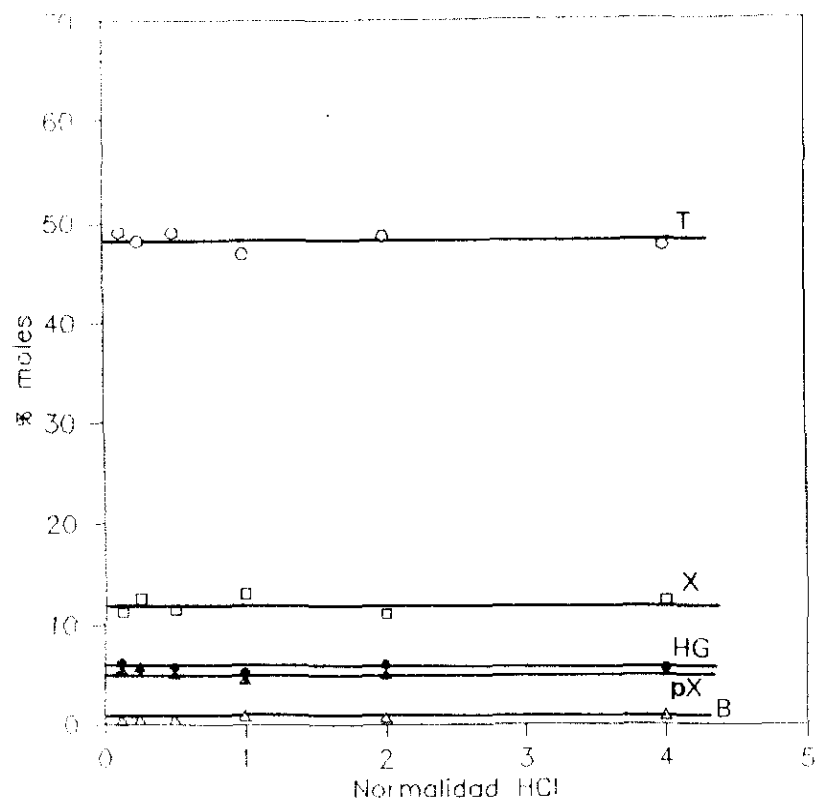
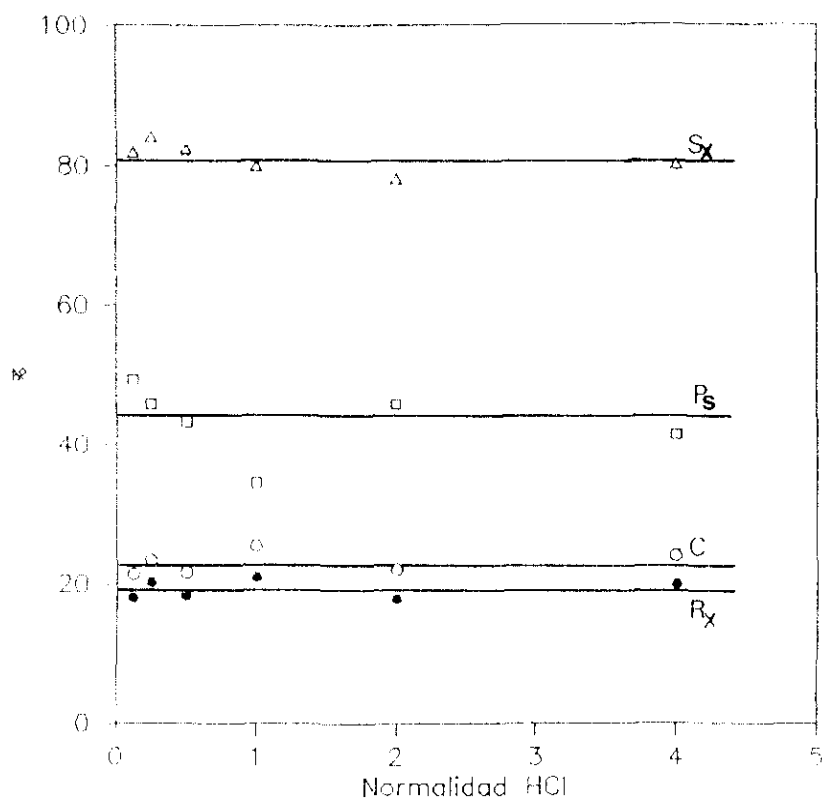


Figura 6.14 b). Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Estudio de la etapa previa de calcinación: zeolitas intercambiadas al 100 % y posteriormente reintercambiadas.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.15. Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Influencia de la concentración de HCl en la disolución de intercambio.

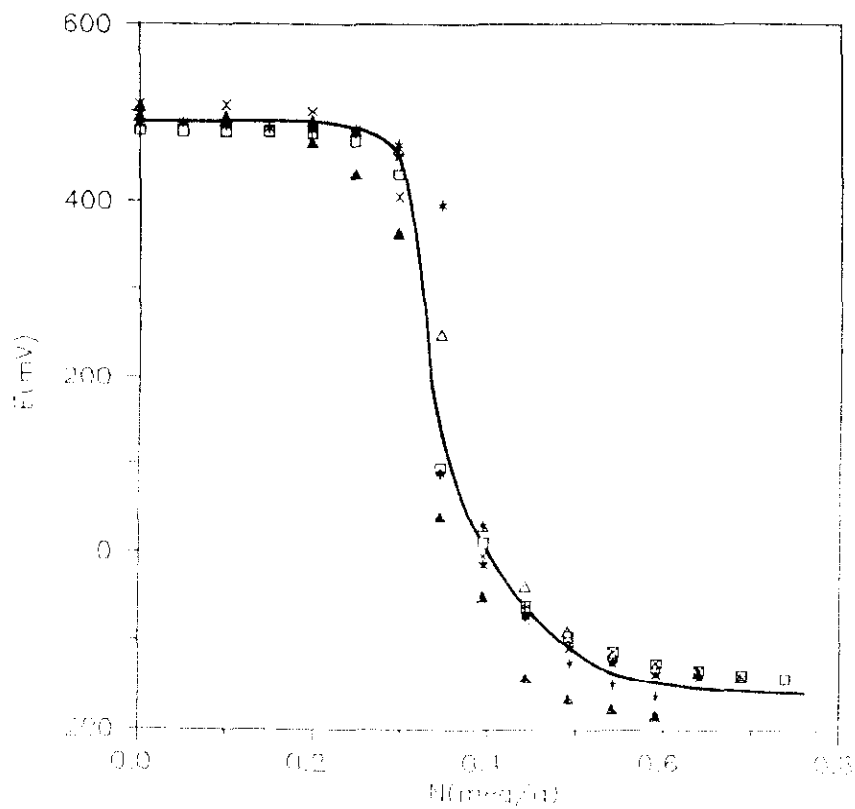


Figura 6.16. Curvas de valoración potenciométrica. Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Estudio de la influencia de la concentración de HCl en la disolución de intercambio. * 0.118 N; □ 0.25 N; ★ 1.0 N; x 2.0 N y ▲ 4.0 N.

Este máximo de actividad no se justifica en las curvas de valoración, que son prácticamente coincidentes en todos los casos, por lo que la desviación observada podría atribuirse a algún error experimental.

De estos resultados se deduce que durante el intercambio no se produce una desaluminización significativa del catalizador de acuerdo con lo propuesto por Von Ballmoos (1981).

Por todo ello, de los resultados obtenidos, se seleccionó la disolución de ácido clorhídrico 1N como más adecuada para llevar a cabo el intercambio.

6.2.2.2. Calcinación

i) Efecto de la calcinación sobre la actividad del catalizador

Con objeto de estudiar la influencia de la etapa de calcinación sobre la actividad del catalizador se realizaron dos experimentos, uno con una zeolita calcinada y otra sin calcinar. Los resultados se reflejan en la figura 6.17. Se aprecia, asimismo en la figura 6.18, que existe una disminución de la cantidad de centros ácidos en la zeolita calcinada (540 °C y 14 h), si bien, el tratamiento térmico hace aumentar ostensiblemente la actividad catalítica de la zeolita de un 13.5% a un 23.5%, esto, contrariamente a lo indicado, debería ir asociado a un mayor número de centros ácidos, o bien a una mayor fuerza de los mismos.

Este aumento de la actividad lleva consigo una disminución de la paraselectividad provocada por la mayor fuerza ácida de los centros de la superficie externa, que provoca una mayor velocidad de isomerización de los xilenos.

En trabajos anteriores de este Departamento (Serrano, 1990) se observó que la calcinación de la zeolita ZSM-5 provocaba un aumento en la proporción de centros ácidos Lewis, originados por la deshidroxilación de centros ácidos Brönsted con disminución de la capacidad de intercambio de la zeolita calcinada a un 81%. También se comprobó, al determinar la acidez de ésta por espectroscopía infrarroja de adsorción-desorción de piridina, que existían centros ácidos capaces de retener la piridina adsorbida a temperaturas superiores a 500 °C, mientras que en la zeolita sin calci-

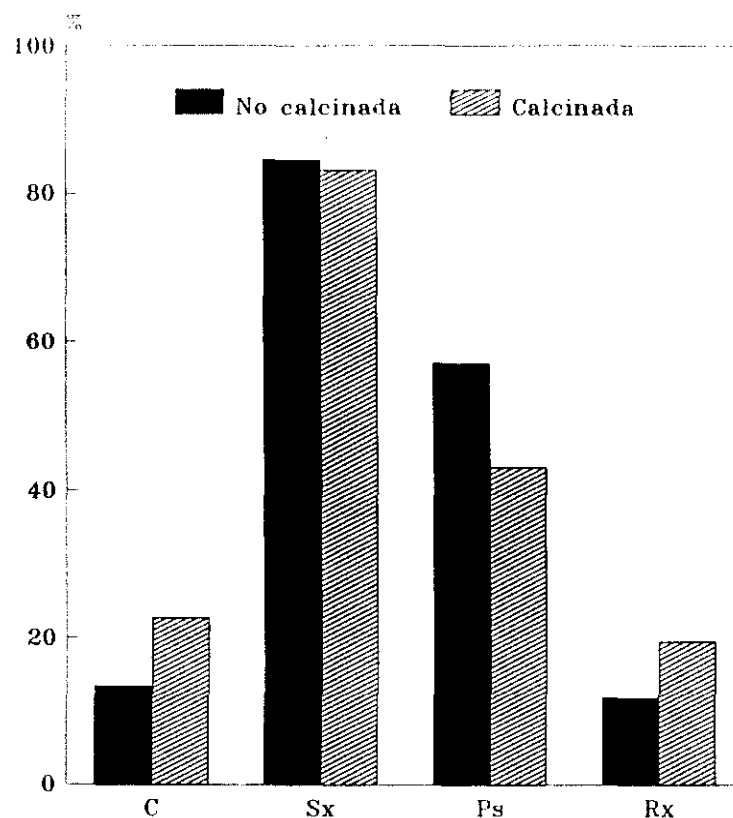


Figura 6.17. Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Efecto de la etapa de calcinación sobre la actividad del catalizador. Parámetros de reacción.

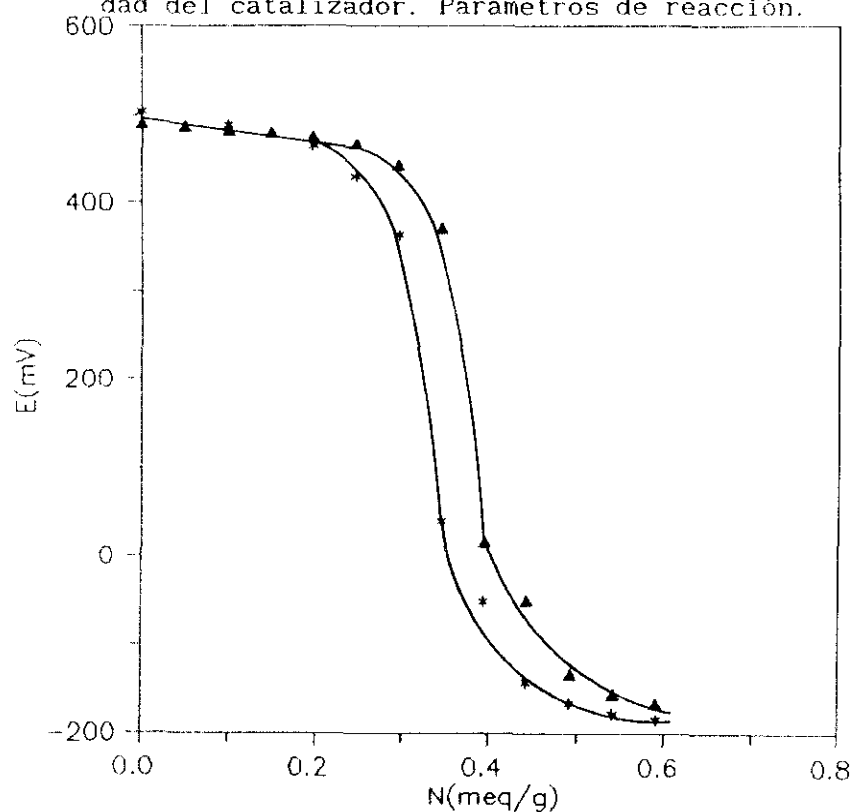


Figura 6.18. Curvas de valoración potenciométrica. Diseño del catalizador base. Influencia del método de activación. Efecto de la etapa de calcinación. ▲ HZSM-5 no calcinada y * HZSM-5 calcinada a 540 °C durante 10 h.

nar bastaban temperaturas comprendidas entre 400 y 500 °C, para desorber completamente la piridina.

Sendoda y Ono (1988), observaron, asimismo, que la actividad catalítica aumentaba con el proceso de calcinación, debido a la presencia de centros superácidos generados por interacción entre centros ácidos de Brönsted y especies de aluminio dislocadas en la estructura.

Por todo ello, se consideró conveniente analizar la influencia de las condiciones de calcinación de la zeolita ZSM-5, para lo que se plantearon dos diseños factoriales, en los que se incluyeron como variables la temperatura (T) y el tiempo de calcinación (t), seleccionando como función objetivo la conversión de tolueno.

ii) Optimización de las condiciones de calcinación: primer diseño factorial

Está compuesto por cuatro experimentos correspondientes a un diseño factorial puro (2^2) y tres experimentos de replicación del punto central. En la tabla 6.3 se indican los valores de las variables utilizados en cada experimento, así como la conversión C alcanzada (tabla 5.12).

A partir de los valores de la función objetivo (C), pueden calcularse los efectos de los factores e interacciones (I_c) (Box, 1989), que se indican en la tabla 6.4.

Asimismo, a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de replicación del punto central se han calculado para cada una de las variables respuesta, los siguientes parámetros estadísticos:

- Valor medio de la variable respuesta en el punto central, \bar{C}
- Desviación típica, s
- Error experimental, E; definido como:

$$E = t s / \sqrt{r} \quad [6.1]$$

donde t, representa a la t de Student y r, el número de repeticiones del punto central.

Tabla 6.3. Primer diseño factorial: Matriz de experimentación. Resultados de la función objetivo

Experimento	T		t		C(%)
	°C	Nivel	h	Nivel	
1	480	-1	3	-1	15.65
2	480	-1	10	+1	24.27
3	600	+1	3	-1	25.02
4	600	+1	10	+1	25.92
5	540	0	6.5	0	24.64
6	540	0	6.5	0	23.48
7	540	0	6.5	0	23.72

Tabla 6.4. Primer diseño factorial. Influencia de factores e interacciones

Factor o interacción	I _c
T	4.760
t	5.510
Tt	-3.860

- Curvatura, C_v, definida como

$$C_v = \bar{C} - C_m \quad [6.2]$$

donde C_m es el valor medio de la variable respuesta en la experimentación correspondiente al diseño factorial puro.

- Efecto de curvatura, EC, representado por la expresión

$$EC = t s \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{r}} \quad [6.3]$$

donde N, representa el número de experimentos del diseño factorial puro, en este caso, cuatro.

Se ha utilizado para la *t* de Student un valor de 4.303, correspondiente a dos grados de libertad y un nivel de confianza del 95%. Los valores de los parámetros se recogen en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Primer diseño factorial. Parámetros estadísticos

\bar{C}	<i>s</i>	<i>E</i>	<i>C_v</i>	<i>EC</i>
23.95	0.612	1.521	1.232	2.012

De la comparación entre la magnitud de cada efecto o interacción y el error experimental, se deduce la existencia de las siguientes influencias significativas:

- Factores individuales: *T* y *t*
- Interacción binaria: *T*·*t*

Puede apreciarse que para la variable respuesta estudiada, el valor absoluto de la curvatura es menor que su intervalo de confianza, por lo que el sistema se puede describir adecuadamente con efectos lineales de los factores e interacciones de la forma:

$$C = \bar{C} + \frac{I_c(T)}{2} T + \frac{I_c(t)}{2} t + \frac{I_c(Tt)}{2} Tt \quad [6.4]$$

Es decir:

$$C = 22.715 + 2.3800 T + 2.7550 t - 1.9300 Tt \quad [6.5]$$

La no existencia de efecto de curvatura indica que en la zona ensayada en el primer primer diseño factorial, la función objetivo, *C*, no presenta máximo o mínimo relativo, por lo que, para su optimación, es necesario realizar un segundo diseño factorial.

La nueva región se eligió teniendo en cuenta la influencia de cada factor sobre la función objetivo.

- Temperatura: influye muy positivamente sobre *C*, por lo que interesa aumentarla por encima del valor máximo ensayado en el primer diseño (600 °C).

- Tiempo: influye muy positivamente en el nivel inferior de temperatura ($T = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$), pero a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, prácticamente no afecta a la función objetivo, por lo que no parece conveniente modificar sus límites.

iii) *Optimación de las condiciones de calcinación: segundo diseño factorial*

En la tabla 6.6 se indican los valores de las dos variables para el segundo diseño factorial, compuesto por cuatro experimentos correspondientes a un diseño factorial puro (2^2) y un experimento de replicación, ya que se supone que el error cometido por la replicación en este diseño factorial es similar al obtenido en el primero, así como la conversión alcanzada en cada uno de ellos (tabla 5.15).

Tabla 6.6. Segundo diseño factorial: Matriz de experimentación. Resultados de la función objetivo

Experimento	T		t		C(%)
	$^{\circ}\text{C}$	Nivel	h	Nivel	
1	600	-1	3	-1	25.02
2	600	-1	10	+1	25.92
3	750	+1	3	-1	18.39
4	750	+1	10	+1	17.40
5	675	0	6.5	0	24.40

Los efectos cada factor y de las interacciones entre ellas se han calculado a partir de los valores de la función objetivo de cada experimento, recogiendo en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Segundo diseño factorial. Influencia de factores e interacciones

Factor o interacción	I_c
T	-7.575
t	-0.4500
Tt	-0.9450

Asimismo en la tabla 6.8, aparecen representados los parámetros estadísticos obtenidos en este diseño factorial.

Tabla 6.8. Segundo diseño factorial: calcinación. Parámetros estadísticos

\bar{C}	s	E	C_v	EC
24.40	0.612	1.521	2.720	2.012

También en este caso las influencias significativas se han determinado comparando la magnitud de cada efecto con el error experimental:

- Factores individuales: T.
- Interacción binaria: no es significativa.

Los resultados experimentales obtenidos para la variable respuesta, se han ajustado a la siguiente función lineal de la temperatura:

$$C = 24.40 - 3.713 T \quad [6.6]$$

En este caso se aprecia un efecto de curvatura, efecto que ha de verse reflejado en la función polinómica que describe a la variable C, mediante la inclusión de términos cuadráticos de la forma (Himmelblau, 1981):

$$C = b_0 + b_1 T + b_2 t + b_3 T^2 + b_4 t^2 + b_5 T t \quad [6.7]$$

El diseño en estrella queda dimensionado por un parámetro α , que vale la unidad cuando se analizan dos factores.

La matriz de experimentación correspondiente a este diseño, así como los valores de la función objetivo obtenidos en los cuatro ensayos realizados se recogen en la tabla 6.9.

La magnitud de los efectos cuadráticos y lineales se ha estimado por regresión no lineal de los parámetros de la ecuación [6.7], mediante el algoritmo de Marquardt (1963), conduciendo a la expresión:

$$C = 23.054 - 3.668 T + 0.235 t - 0.942 T^2 - 0.692 t - 0.398 T t \quad [6.8]$$

$$\bar{\epsilon} = 2.7 \%$$

Tabla 6.9. Diseño en estrella. Matriz de experimentación y función objetivos.

Experimento	T	t	C(%)
1	$-\alpha = -1$	0	25.01
2	$+\alpha = +1$	0	17.37
3	0	$-\alpha = -1$	22.29
4	0	$+\alpha = +1$	21.09

De esta forma se obtienen las influencias que se indican en la tabla 6.10.

Tabla 6.10. Segundo diseño factorial ampliado. Influencia de factores e interacciones.

Factor o interacción	I _c
T	-7.330
t	0.470
T ²	-1.883
t ²	-1.383
Tt	-0.795

Puede apreciarse que solo los valores de la influencia del factor T y de la interacción T² son superiores al error experimental, calculado para el diseño simple (1.521), poniendo de manifiesto que el efecto de curvatura observado en C está provocado fundamentalmente por la temperatura de calcinación. Realizando un nuevo ajuste matemático resulta:

$$C = 22.588 - 3.665 T - 0.930 T^2 \quad \bar{\varepsilon} = 2.9 \% \quad [6.9]$$

Calculando el valor del nivel de temperatura adimensional que hace máxima la conversión:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -3.665 - 2 \times 0.930 T = 0 \quad [6.10]$$

resulta:

$$T_{\max} = -1.97 \longrightarrow 528 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Este valor queda fuera del intervalo estudiado en el segundo diseño factorial, y dentro del correspondiente al primero, en el que no se detecta la existencia de curvatura, por lo que se puede deducir que la conversión debe presentar un máximo alrededor de 600 °C, pero tan poco acusado que resulta enmascarado por los errores experimentales.

De los resultados anteriores se deduce que:

- Para temperaturas superiores a 480 °C, el tiempo de calcinación no influye sobre la actividad catalítica, por lo que cabe pensar en la existencia de un tiempo mínimo necesario para el establecimiento en la zeolita del equilibrio correspondiente a cada temperatura de calcinación.
- Temperaturas de calcinación superiores a 600 °C conducen a una pérdida de actividad catalítica de la zeolita.

En la figura 6.19 se representan los parámetros de reacción, obtenidos con zeolitas calcinadas durante un tiempo mínimo de 6.5 h a todas las temperaturas estudiadas en los dos diseños factoriales.

La conversión y el rendimiento en xilenos presentan un máximo poco acusado para una temperatura de calcinación de 600 °C. Asimismo, un aumento de la temperatura de tratamiento conduce a paraselectividades más altas. Otros autores, (Sendoda y Ono, 1988) han obtenido máximos de conversión similares en la isomerización de o-xileno y craqueo de pentano y hexano sobre zeolita ZSM-5 para una temperatura de 580 °C, valor muy próximo al obtenido en la presente investigación.

El aumento de la conversión con la temperatura de calcinación que se observa por debajo de 600 °C, se justifica por la interacción entre centros Brønsted y aluminios dislocados de la estructura (Mirodatos y Barthomeuf, 1981). Al aumentar la temperatura de calcinación disminuye el número de centros Brønsted, creciendo, por otra parte, la fracción de aluminios dislocados. Este efecto contrapuesto origina la presencia del máximo de actividad catalítica observado.

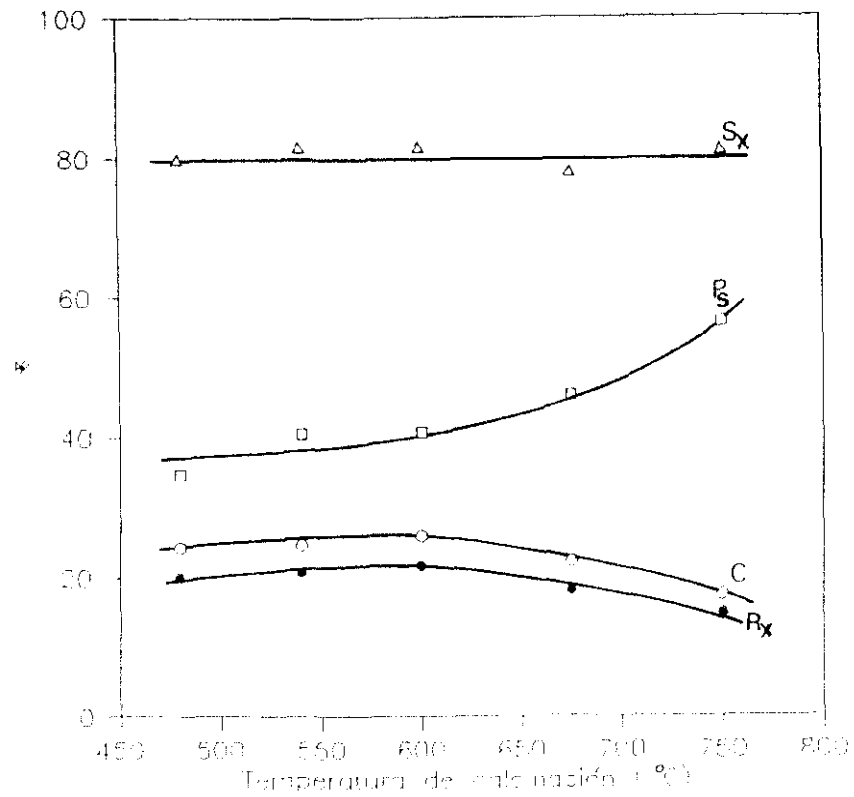


Figura 6.19. Diseño del catalizador base. Influencia de la temperatura de calcinación sobre los parámetros de reacción.

A temperaturas superiores a 600 °C, la deshidroxilación aumenta muy rápidamente, dando lugar a la pérdida de actividad catalítica que se presenta. Además, en estas condiciones, la cantidad de átomos de aluminio dislocados también aumenta, pudiendo llegar a bloquear parcialmente los poros de la zeolita, e impedir la difusión de moléculas como el m- y o-xileno (Kürschner y col., 1987).

El efecto conjugado de bloqueo de los poros y pérdida de actividad catalítica, que debería de afectar de igual manera tanto a la superficie interna como a la superficie externa de la zeolita, justificaría el aumento de paraselectividad observado a temperaturas superiores a 600 °C.

Como consecuencia de todo ello se seleccionó como temperatura de calcinación 600 °C, ya que por encima de ella la conversión empieza a disminuir.

Finalmente, operando a 600 °C, se modificó el tiempo de calcinación entre 3 y 40 h, y se observó el efecto de esta variable sobre los parámetros de reacción y sobre la acidez de los catalizadores utilizados.

En la figura 6.20 se observa que en el intervalo estudiado los parámetros de reacción permanecen prácticamente constantes. Este resultado concuerda con los obtenidos para la acidez, que se muestran en la figura 6.21, obteniéndose para todos los casos curvas de valoración coincidentes.

Cuando el catalizador se calcina durante 40 h, aparece una ligera disminución de la conversión y del rendimiento en xilenos, así como un ligero aumento de la paraselectividad, provocados por la aparición de los fenómenos descritos en el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación.

De acuerdo con los resultados se seleccionó como tiempo de calcinación 6 h, tiempo intermedio entre 3 y 10 h, para el cual no se observó alteración alguna de los parámetros de reacción.

En resumen, el estudio de la activación de la zeolita ZSM-5 por intercambio iónico y calcinación ha permitido establecer el siguiente método de preparación del catalizador base:

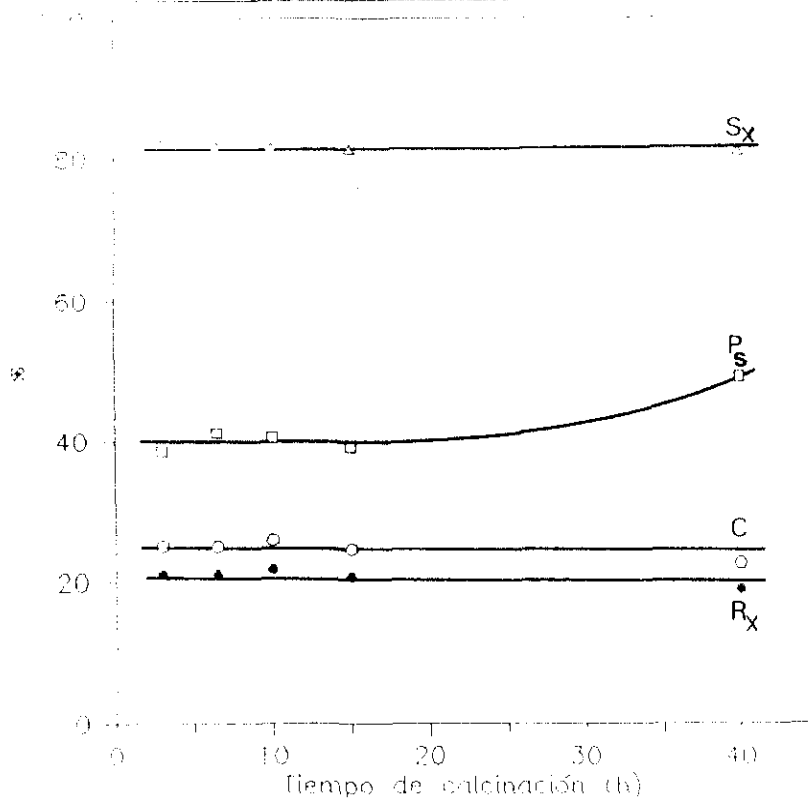


Figura 6.20. Diseño del catalizador base. Influencia del periodo de calcinación a 600 °C sobre los parámetros de reacción.

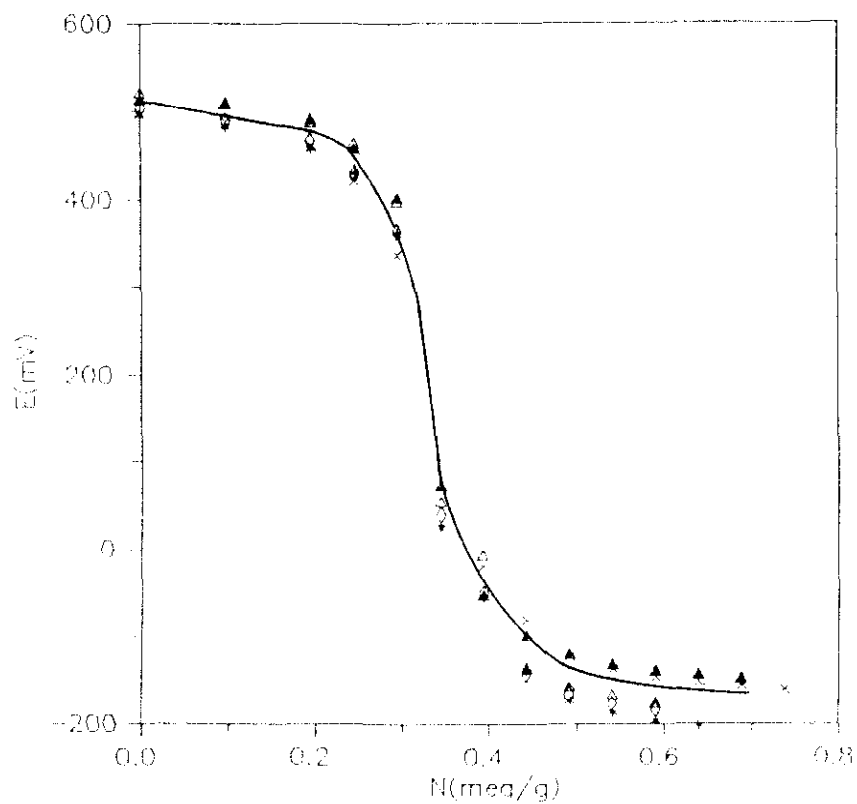


Figura 6.21. Curvas de valoración potenciométrica. Diseño el catalizador base. Influencia del periodo de calcinación a 600 °C:

* 3 h; Δ 6 h; ◇ 10 h; x 15 h, y; ▲ 40 h.

- Intercambio iónico:

Grado de intercambio: 100%

Concentración de la disolución de HCl: 1 N

- Calcinación:

Temperatura: 600 °C

Tiempo de tratamiento: 6 h

6.3. AGLOMERACION DEL CATALIZADOR BASE

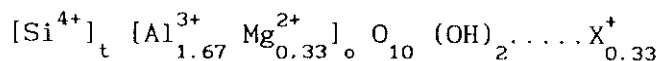
El pequeño tamaño de los cristales de las zeolitas (1-10 μm) hace necesaria su aglomeración en pastillas que posean suficiente resistencia mecánica para sus aplicaciones industriales (procesos de adsorción, catálisis, etc.).

Los aglomerantes más utilizados en la industria están constituidos por mezclas de diferentes tipos de arcilla, principalmente sepiolita, caolinita, atapulgita y montmorillonita, aunque frecuentemente se emplean sílice o alúmina en diferentes proporciones (Ruthven, 1984). Dado su bajo coste y fácil disponibilidad en España, se han ensayado como aglomerante de la zeolita ZSM-5 dos arcillas tipo montmorillonita en forma sódica suministrada por Minas de Gador (Almería) cuya composición en porcentaje en peso sobre muestra seca a 105 °C se refleja en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Composición química de las dos montmorillonitas utilizadas como aglomerante en forma de porcentaje en peso sobre muestra seca a 105 °C.

Especie	Montmorillonita	
	Gador Gel	Bentonita B
SiO ₂	54.8	60.3
Al ₂ O ₃	8.8	16.8
Fe ₂ O ₃	3.1	3.6
TiO ₂	0.8	0.2
MgO	18.2	4.6
CaO	1.0	1.7
Na ₂ O	2.3	4.5
K ₂ O	1.8	1.3
Volátiles	8.7	6.7

La montmorillonita pertenece al grupo de silicatos laminares (Gutiérrez Ríos, 1978) de fórmula general:



donde X representa cualquier catión monovalente.

A partir de esta composición base indicada pueden producirse sustituciones parciales de Si^{4+} por Al^{3+} , en posiciones tetraédricas, compensándose el desequilibrio de carga por la introducción de cationes en posiciones octaédricas vacantes, lo que da lugar a un amplio espectro de composiciones.

Los cationes de la montmorillonita, preferentemente los situados en los espacios interlaminares, poseen una capacidad de intercambio muy elevada, entre 0.6 y 1.2 meq/g, desempeñando un importante papel en las propiedades de este silicato.

El tamaño de las láminas de la montmorillonita es muy pequeño, del orden de las micelas coloidales. Como su carga es relativamente pequeña, la unión de las láminas a través de los cationes interlaminares es débil. Como consecuencia de ello, penetra en el espacio interlaminar produciendo un aumento del espaciado basal y provocando un hinchamiento de la arcilla y la formación de suspensiones coloidales.

La facilidad de dispersión en agua de una arcilla depende de la naturaleza de los cationes externos: así cationes de baja carga y elevado radio de hidratación producen efecto dispersante, mientras que los de carga superior favorecen la coagulación. Por esta razón se seleccionó la montmorillonita sódica como agente aglomerante, ya que al mezclar la zeolita ZSM-5, con la suspensión de montmorillonita, las partículas de aquélla quedan rodeadas por láminas de arcilla, de tal forma que la eliminación posterior del agua origina una fase sólida con las partículas del material pulverulento cementadas por aquéllas.

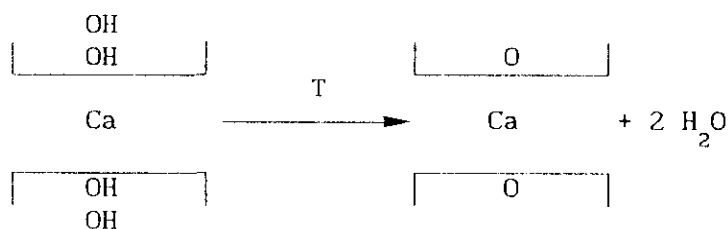
Las propiedades plásticas de las mezclas arcilla-agua permiten la obtención de partículas de diferentes formas y tamaños, por extrusión, granulación o tamizado.

Cuando se somete a tratamiento térmico una muestra de montmorillonita se pueden observar los siguientes fenómenos:

- Pérdida de agua de hidratación: proceso, endotérmico y reversible, que tiene lugar en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 220 °C.

- Pérdida de agua reticular: proceso, que aparece a temperaturas superiores a 400 °C y que transcurre habitualmente en dos etapas:

- * Una primera, con pérdida de un número reducido de grupos OH⁻ de la superficie de las partículas, que tiene como consecuencia una disminución en la actividad del material, originando una pérdida gradual de su capacidad de dispersión.
- * Una segunda, que suele aparecer a temperaturas próximas a 600 °C, originando una mayor pérdida de OH⁻ y que tiene como consecuencia la inmovilización de un número creciente de láminas por aparición de ligaduras entre ellas. En estas condiciones la rehidratación no es posible, por lo que las partículas calcinadas a estas temperaturas no se disgregan ni forman suspensiones al ponerlas en contacto con agua, por lo que la estructura resultante presenta una gran resistencia mecánica.



- Pérdida de la estructura cristalina, fenómeno exotérmico que aparece a temperaturas próximas a 900 °C.

6.3.1. Selección del agente aglomerante

Se realizaron dos experimentos con objeto de seleccionar entre las dos montmorillonitas disponibles (Bentonita B y Gador gel) la más adecuada como aglomerante.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.2., se obtuvieron muestras de arcilla aglomerada con un tamaño medio de partícula de 0.75 mm que se utilizaron como catalizadores en la reacción de alquilación de tolueno con metanol, operando con un tiempo espacial elevado, 4.3 g.h/mol para apreciar mejor las diferentes reacciones que pudieran producirse (tabla 5.16).

Los resultados alcanzados se muestran en la figura 6.22, deduciéndose que la bentonita B presenta mayor actividad catalítica que la montmorillonita Gador gel.

De acuerdo con ello se seleccionó como aglomerante esta última por su baja actividad catalítica, evitándose así interferencias y facilitando la interpretación de los resultados.

6.3.2. Influencia del porcentaje de aglomerante

Para determinar la influencia de esta variable sobre la distribución de los productos y los parámetros de reacción se prepararon cinco catalizadores con diferentes proporciones de montmorillonita Gador gel y un tamaño medio de partícula de 0.75 mm. En las figuras 6.23a y 6.23b se representan los resultados alcanzados para cada uno de estos catalizadores así como los correspondientes al catalizador base no aglomerado, en las condiciones de operación seleccionadas en el apartado 6.1. y refiriendo el tiempo espacial a masa de zeolita en el catalizador aglomerado.

La conversión y el rendimiento en xilenos resultan independientes del grado de aglomeración, excepto para porcentajes de aglomerante inferiores al 10%, que conducen a valores crecientes de ambos parámetros. La selectividad hacia xilenos permanece prácticamente constante en todos los casos. La paraselectividad aumenta asintóticamente con el porcentaje de aglomerante desde un 41% (para el catalizador sin aglomerar) hasta un 71.3% para el catalizador con 50% de aglomerante.

Estos resultados, coincidentes con los observados por Serrano (1990), se pueden atribuir a dos fenómenos:

- a) Bloqueo o desactivación de los centros ácidos superficiales de la zeolita por deposición de las láminas de arcilla.
- b) Taponamiento de las entradas al sistema de canales de la zeolita.

El primero de ellos explica el aumento de paraselectividad observado, ya que el producto primario efluente de los canales de la zeolita tendría una menor posibilidad de isomerización.

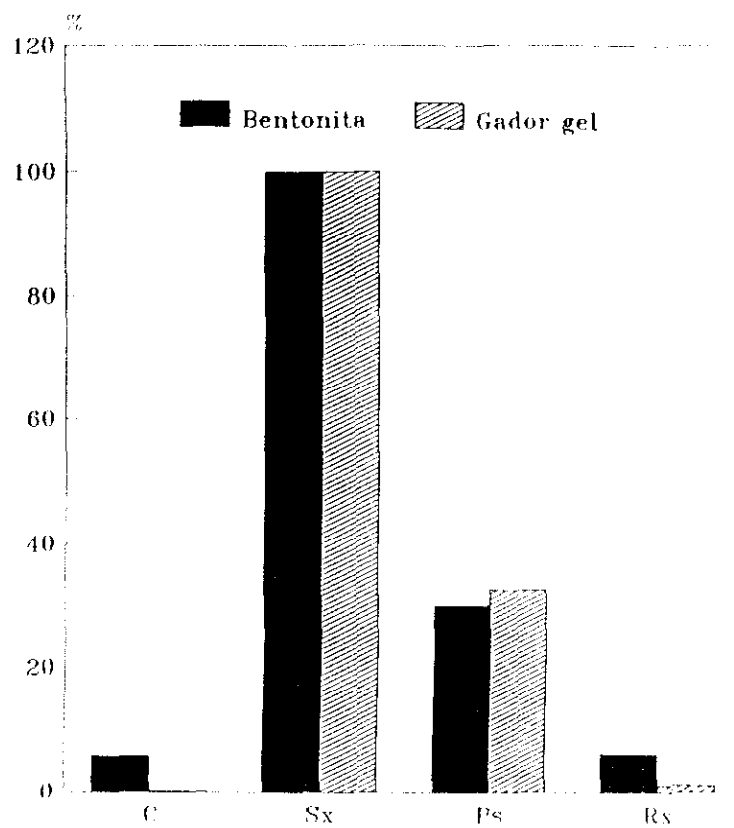
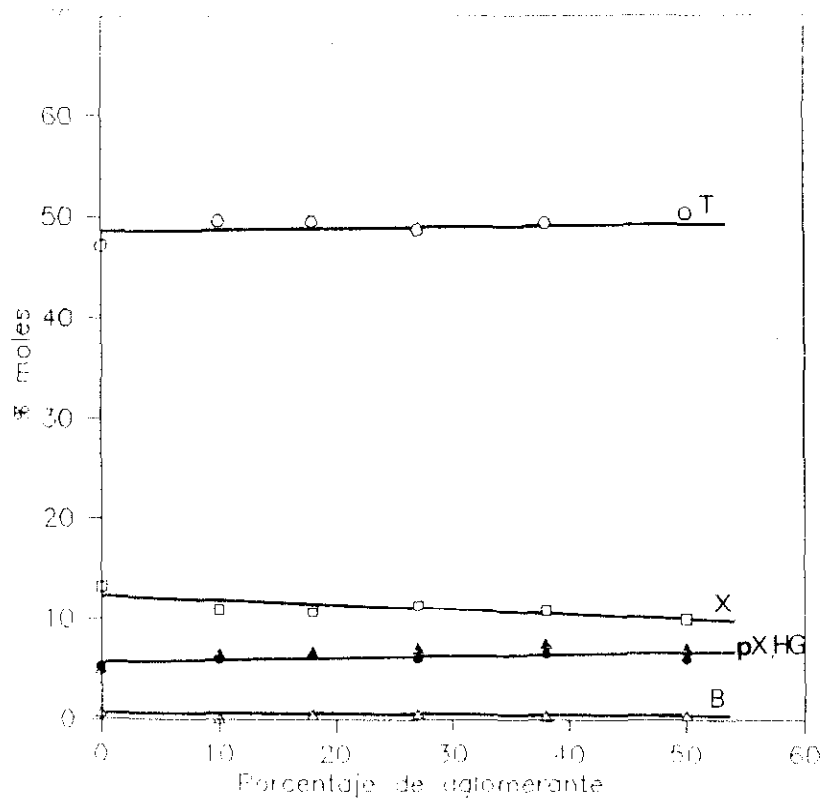
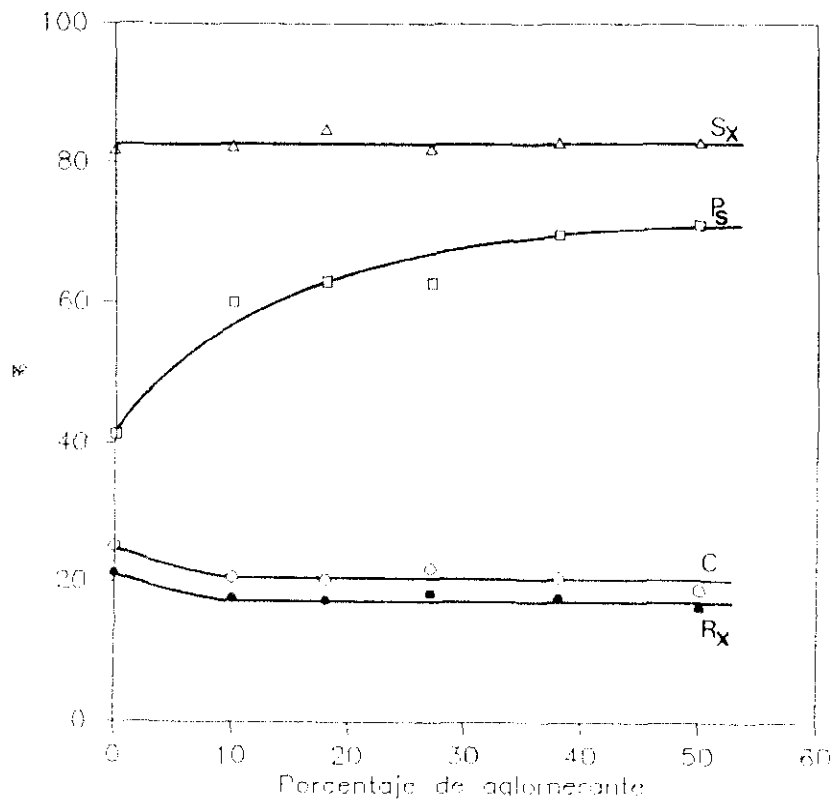


Figura 6.22. Selección del agente aglomerante. Influencia sobre los parámetros de reacción.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.23. Influencia del porcentaje de aglomerante

El segundo fenómeno justifica el descenso de conversión respecto al catalizador base no aglomerado, por un aumento de la resistencia difusional que favorece el flujo del p-xileno respecto a los otros dos isómeros, por lo que además el producto primario podría contener un mayor porcentaje de p-xileno en los xilenos que el observado para el catalizador base a tiempo cero (Apartado 6.1 de los experimentos previos).

Otro parámetro de interés relacionado con la proporción de aglomerante es la resistencia mecánica. De acuerdo con Serrano (1991), la cantidad de finos formados por abrasión de las partículas en un ensayo realizado por agitación de éstas suspendidas en agua en un rotavapor a 70 r.p.m. durante una hora, aumenta al disminuir la proporción de aglomerante, especialmente para porcentajes inferiores al 30%.

Otra magnitud importante es el tiempo de filtrado a vacío de la suspensión arcilla-zeolita, que crece con la proporción de aglomerante desde 1 h para una proporción de éste del 10% hasta 12 h para el 50%.

A la vista de estos resultados se seleccionó una proporción de aglomerante de 35%, que conduce a una paraselectividad solamente 2% inferior al valor máximo obtenido, un proceso de filtración a vacío de la suspensión arcilla-zeolita relativamente sencillo y una resistencia mecánica aceptable.

6.3.3. Influencia del tiempo espacial

Con objeto de estudiar el efecto del aglomerante sobre los parámetros de reacción para tiempos espaciales bajos, se realizaron cuatro experimentos en los que se varió W/F_{T_0} entre 2.4 y 21.6 g.h/mol. La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos se reflejan en las figuras 6.24a y 6.24b, respectivamente.

Análogamente a lo observado al estudiar esta misma variable en el apartado 6.1, un aumento del tiempo espacial supone un aumento de la conversión de tolueno y una disminución de la selectividad hacia xilenos, poniendo de manifiesto nuevamente su carácter de intermedio de reacción.

La paraselectividad aumenta al disminuir el tiempo espacial. La extrapolación a tiempo cero conduce a un valor para la misma próximo a 90 %,

ligeramente superior al del catalizador base ($\cong 85\%$), lo que pone de manifiesto la importancia de la modificación del catalizador para reducir la sección de paso de los canales de la zeolita y obtener un producto primario con menor contenido de los isómeros o- y m-xileno.

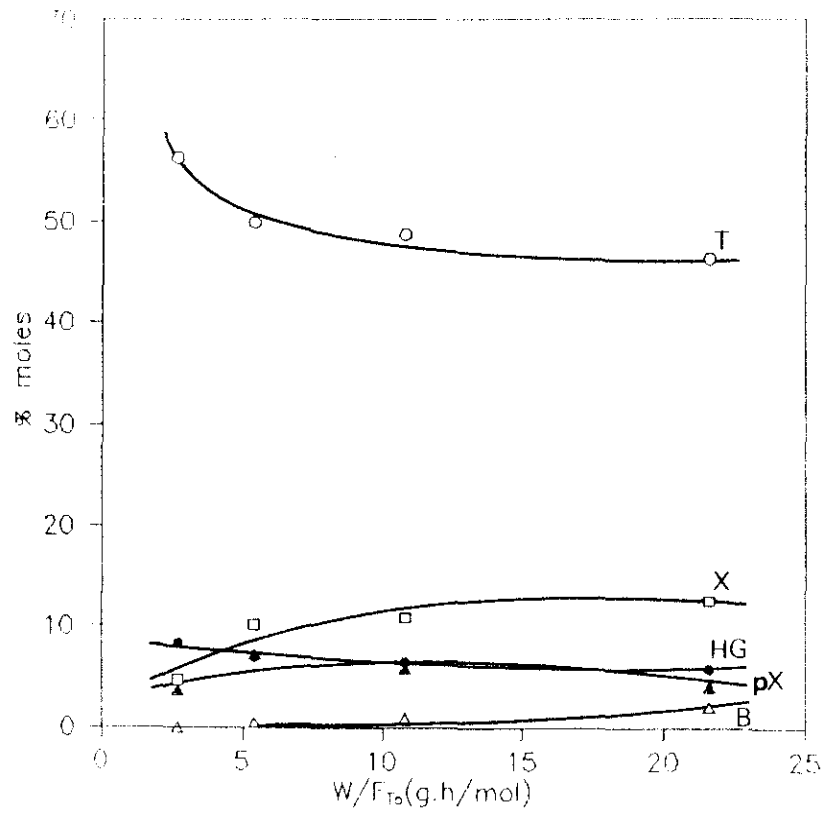
6.3.4. Influencia del tiempo de reacción

En las figuras 6.25a y 6.25b se han representado la distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos durante un experimento de 5.5 h de duración (tabla 5.19) utilizando como catalizador zeolita ZSM-5 activada y aglomerada ($d_p = 0.75$ mm) en las condiciones seleccionadas en apartados anteriores.

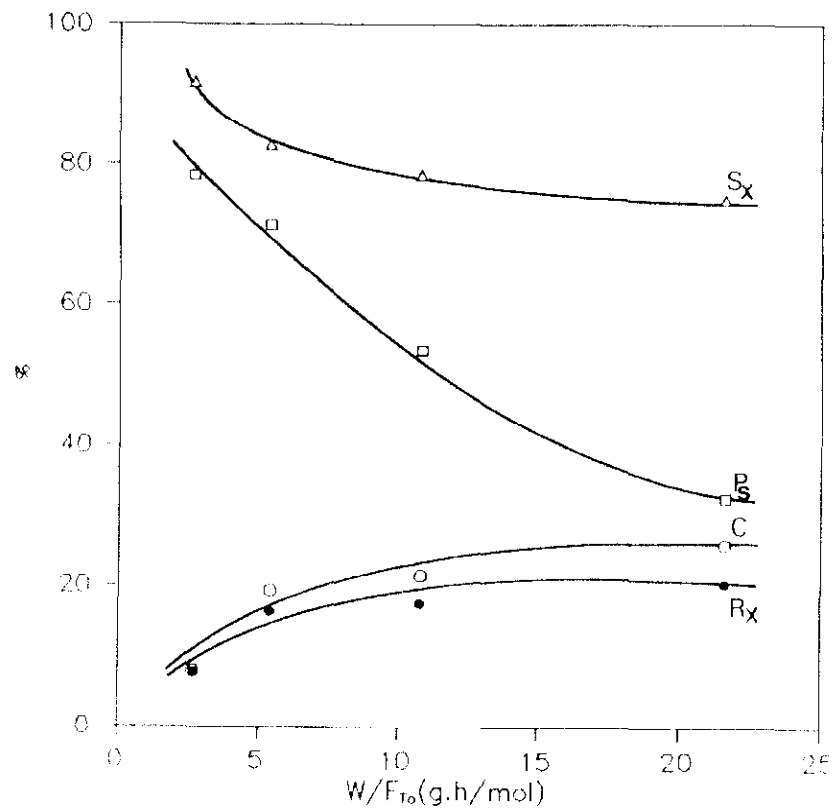
Se obtienen resultados similares a los indicados en el apartado 6.1.2., resaltando de nuevo el máximo que presenta la paraselectividad.

La diferencia más significativa es que en este caso la desactivación es más rápida, probablemente por la presencia de la matriz aglomerante de montmorillonita, constituida principalmente por óxidos de silicio y aluminio, de tal forma que el catalizador de zeolita aglomerado solo mantiene su actividad inicial durante un tiempo no superior a una hora.

Los resultados obtenidos aconsejaron reducir los periodos de estabilización del régimen estacionario y de reacción de 30 minutos a 20 minutos y de 1h a 30 minutos, respectivamente, para asegurar la constancia de actividad del catalizador.

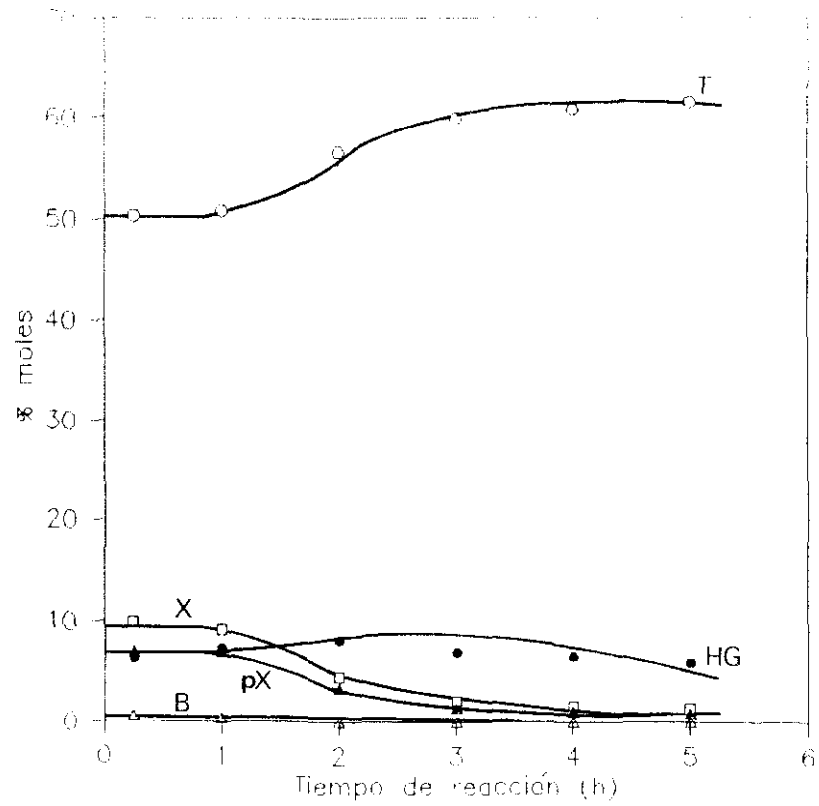


a) Distribución de productos

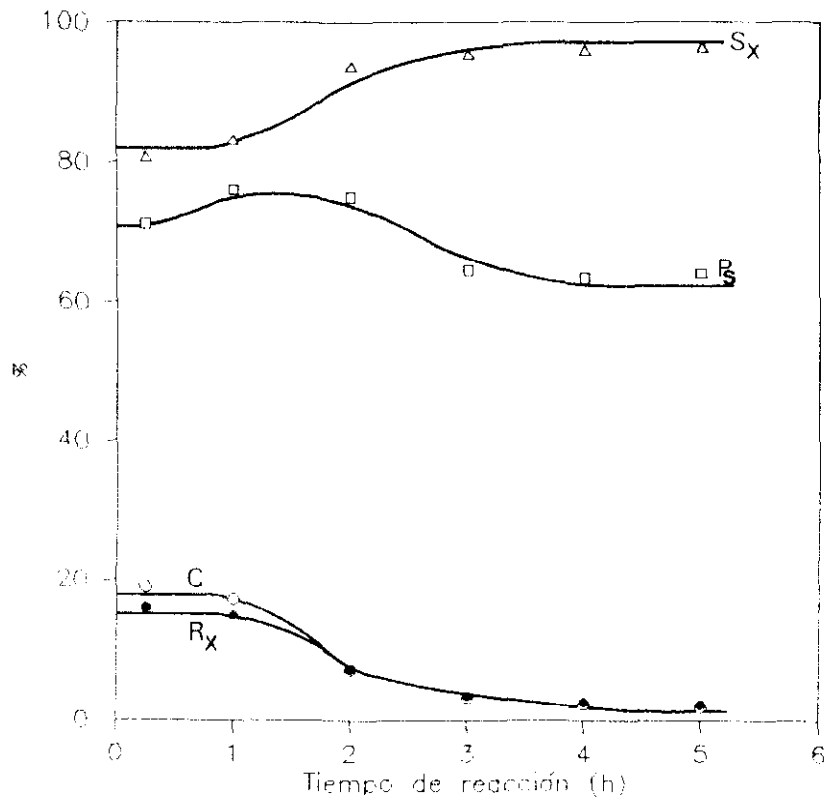


b) Parámetros de reacción

Figura 6.24. Aglomeración. Influencia del tiempo espacial



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.25. Aglomeración. Influencia del tiempo de reacción

6.4. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSPORTE

La aglomeración de la zeolita ZSM-5 con montmorillonita origina un catalizador con dos sistemas de poros (Serrano, 1990):

- Microporos de los cristales de zeolita con diámetros comprendidos entre 5.1 y 5.7 Å.
- Meso y macroporos de la matriz de arcilla correspondientes al espaciado entre las láminas de la montmorillonita (100-1000 Å) que une a aquéllos.

Así pues, el proceso de alquilación de tolueno con metanol sobre el catalizador de zeolita ZSM-5 aglomerada, tiene lugar a través de las siguientes etapas:

1. Transporte de los reaccionantes desde el seno de la corriente gaseosa hasta la superficie de las partículas del catalizador.
2. Transporte de los reaccionantes a través de la matriz de aglomerante hasta la superficie de los cristales de zeolita.
3. Transporte de los reaccionantes por el interior de los poros y canales de la zeolita ZSM-5 hasta las proximidades de los centros activos.
4. Adsorción de los reaccionantes sobre los centros activos.
5. Reacción química superficial entre átomos o moléculas adsorbidas.
6. Desorción de los productos (benceno y xilenos) de los centros activos.
7. Transporte de los productos por el interior de los cristales de la zeolita ZSM-5.
8. Transporte de los productos a través de la estructura macroporosa del aglomerante.
9. Transporte de los productos desde la superficie de la partícula hasta el seno de la corriente gaseosa.

Aunque en la práctica industrial es difícil evitar la superposición de fenómenos físicos y químicos, en los estudios de laboratorio los experimentos deben realizarse de tal modo que las etapas físicas de transporte no influyan, a fin de facilitar la interpretación de resultados.

La diferencia entre las velocidades de los fenómenos físicos y químicos se acentúa al elevarse la temperatura, ya que la energía de activación de los coeficientes de difusión y de transferencia de materia es bastante menor que la de las constantes de velocidad de las reacciones químicas. Por ello, el estudio de la influencia de las etapas físicas de transporte se ha realizado para una temperatura de 540 °C (notablemente superior a la utilizada en apartados anteriores, 450 °C) y próxima a la temperatura de calcinación del catalizador base aglomerado y modificado, que se utilizará en el siguiente apartado.

6.4.1. Transporte externo

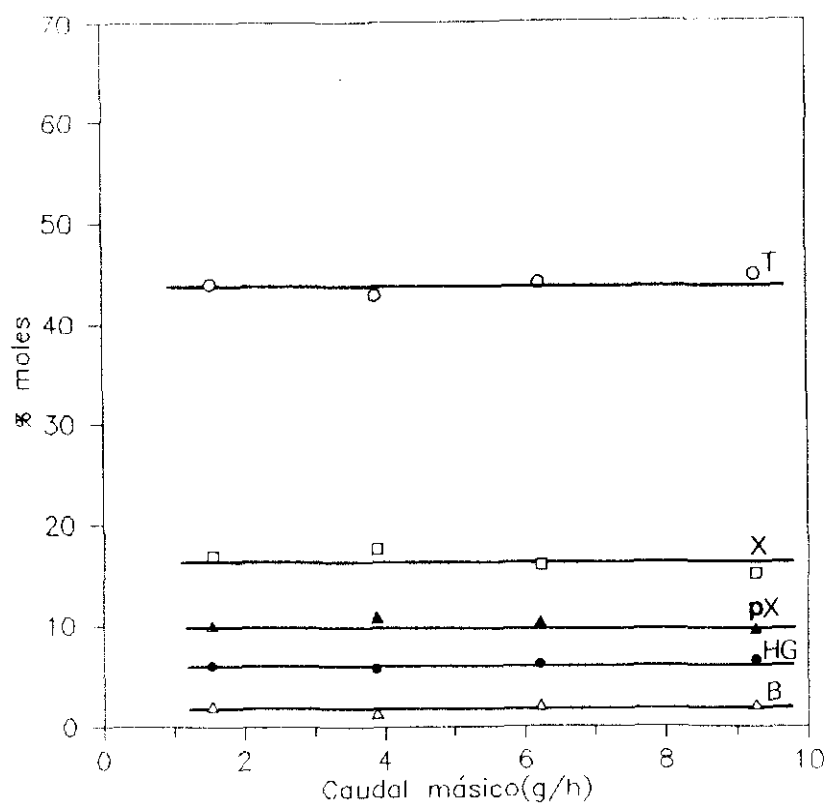
En las figuras 6.26a y 6.26b, se han representado la distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos en los cuatro experimentos realizados con el mismo catalizador, variando el caudal másico de tolueno y metanol, que se alimenta al reactor (tabla 5.20).

En el intervalo de caudales utilizados (1.54-9.26 g/h), la distribución de productos y los parámetros de reacción permanecen prácticamente constantes, es decir, la velocidad de la etapa de transporte externo no afecta a la velocidad global de la reacción en las condiciones de trabajo habituales, por lo que se mantuvo el caudal utilizado hasta el momento: 3.85 g/h.

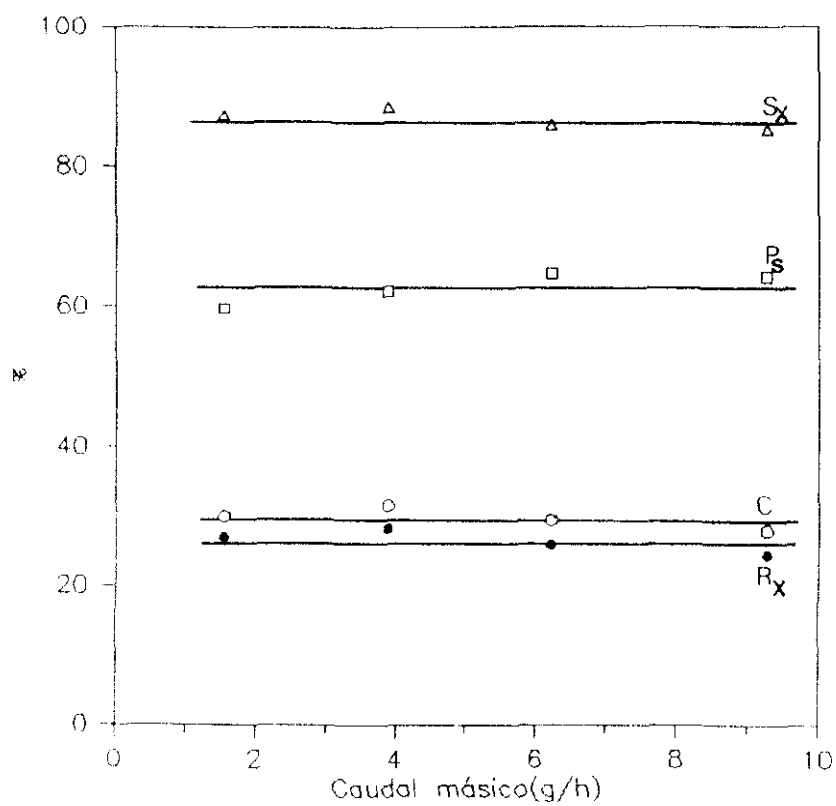
6.4.2. Transporte interno

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados en las mismas condiciones de operación variando el tamaño medio de las partículas del catalizador aglomerado (tabla 5.21) se han representado en las figuras 6.27a y 6.27b.

Igual que en el caso anterior, en el intervalo de tamaños estudiado (0.33-1.50 mm), la distribución de productos y los parámetros de reacción

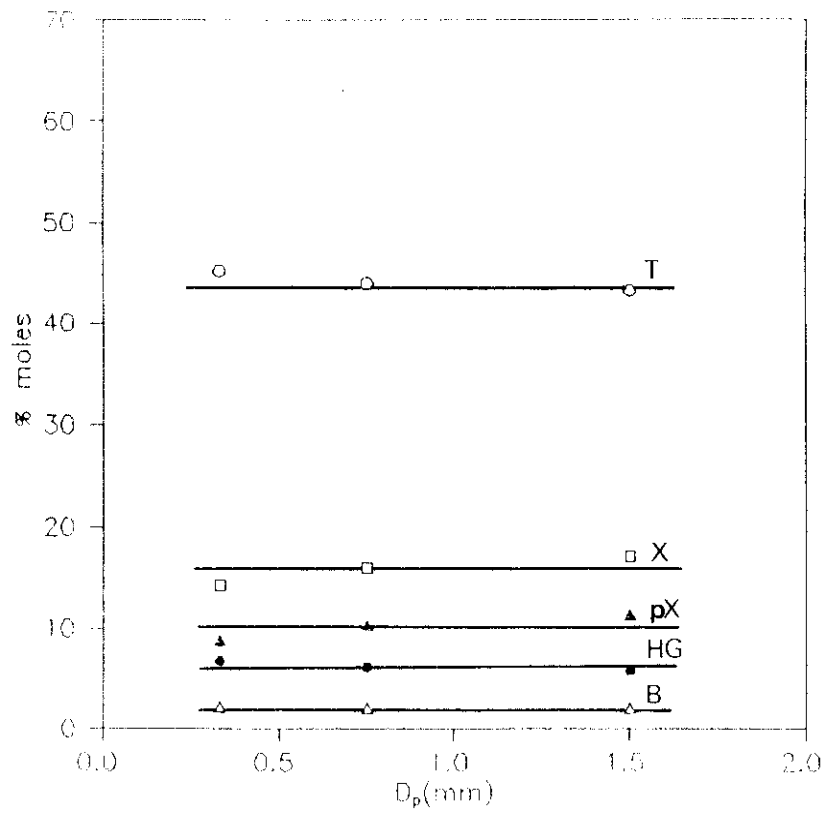


a) Distribución de productos

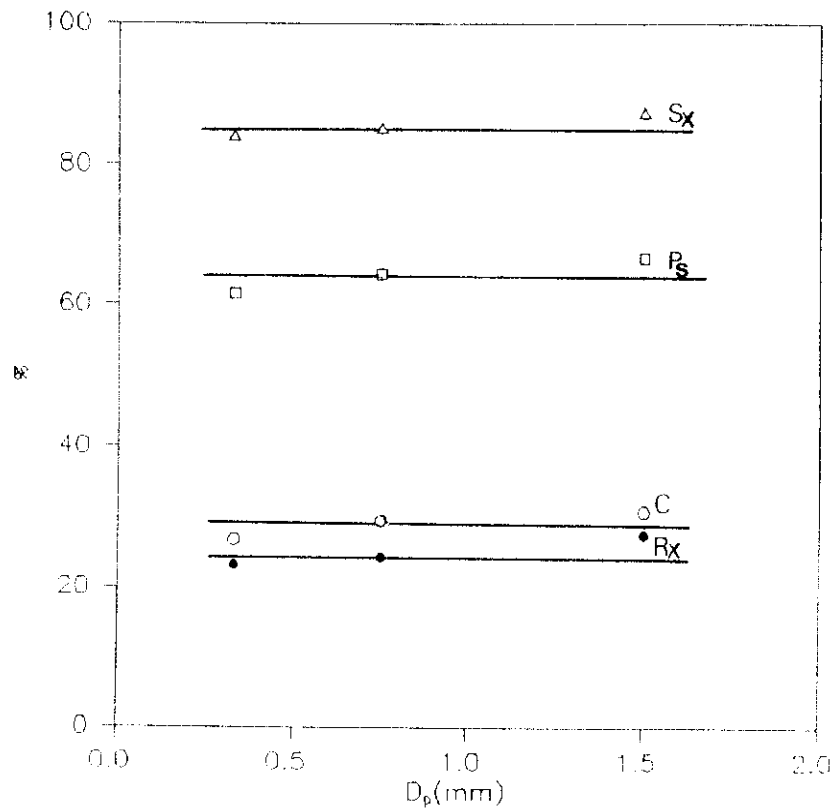


b) Parámetros de reacción

Figura 6.26. Aglomeración. Influencia de la etapa de transporte externo



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.27. Aglomeración. Influencia de la etapa de transporte interno

permanecen prácticamente constantes, atribuyéndose las ligeras variaciones observadas a los posibles cambios en la preparación de los catalizadores.

A partir de los resultados obtenidos se seleccionó como tamaño de partícula 0.75 mm, valor utilizado durante todo el estudio de la aglomeración del catalizador base.

6.5. DISEÑO DEL CATALIZADOR MODIFICADO

6.5.1. Modificación con magnesio

A partir del catalizador base aglomerado se han preparado siete catalizadores mediante impregnación con disoluciones de acetato magnésico tetrahidratado de concentración variable con diferentes contenidos de magnesio, de acuerdo con el procedimiento que se describe en el apartado 4.2.3.

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos con estos catalizadores (tabla 5.22), junto con los correspondientes al catalizador base aglomerado, se representan en las figuras 6.28a y 6.28b, frente al porcentaje en magnesio (w_{Mg}).

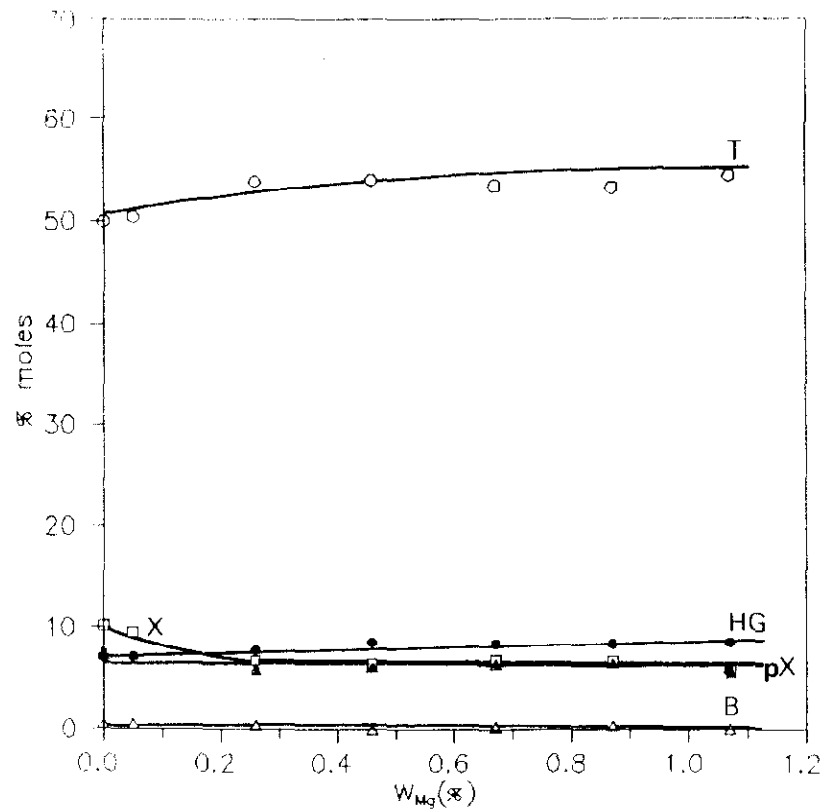
Se aprecia que al aumentar la cantidad de magnesio en el catalizador, se produce una ligera disminución de la conversión, prácticamente imperceptible para valores de w_{Mg} superiores a 0.3%, un incremento de la selectividad hacia xilenos, y, en especial, un aumento de la paraselectividad que llega a alcanzar el 96%, para el mayor contenido de modificador, valor superior al calculado para el producto primario, efluente del catalizador base aglomerado.

6.5.2. Modificación con fósforo

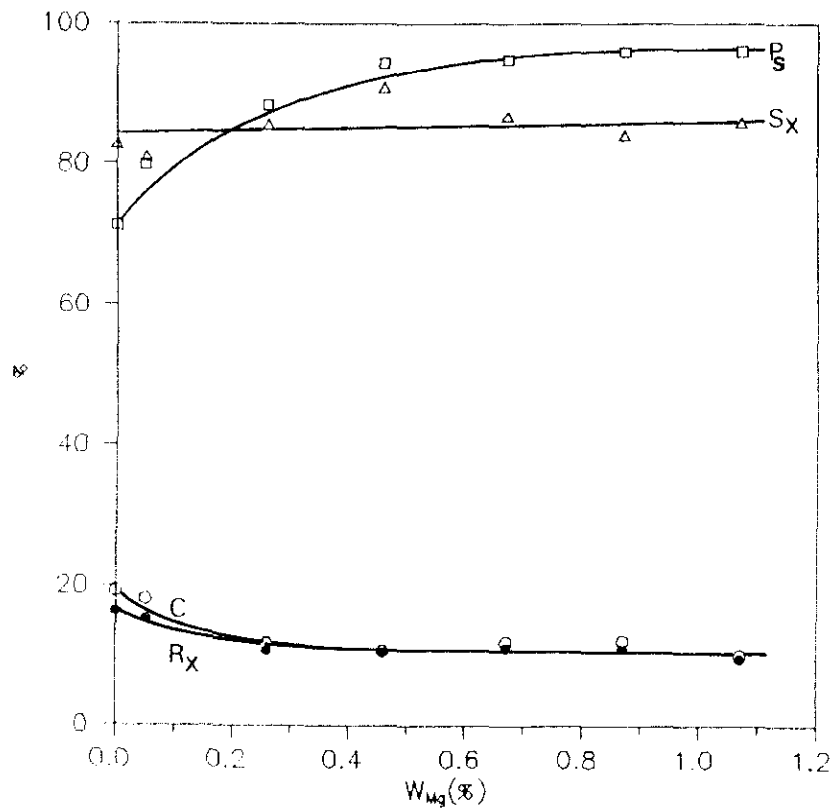
Se han preparado tres catalizadores modificados con diferente contenido en fósforo a partir del catalizador base aglomerado, siguiendo el método descrito en el apartado 4.2.3.

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos con dichos catalizadores (tabla 5.23), se muestran en las figuras 6.29a y 6.29b frente al porcentaje de fósforo (w_p).

Al aumentar el contenido en fósforo se produce una disminución paulatina de la conversión y del rendimiento en xilenos. Asimismo, la paraselectividad y la selectividad hacia xilenos, aumentan hasta alcanzar ambas un valor asintótico del 90%.

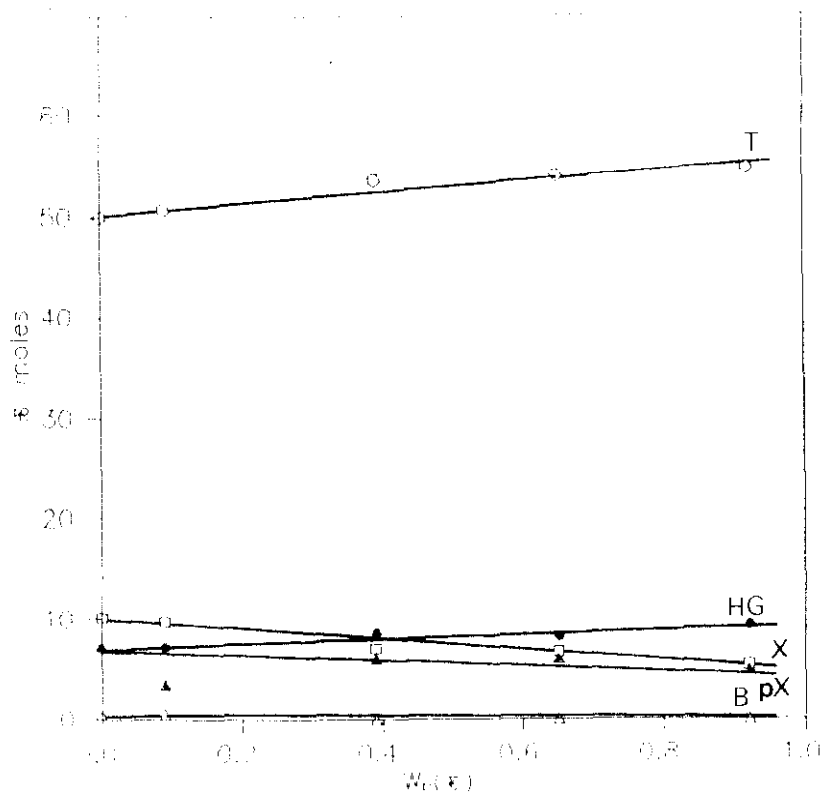


a) Distribución de productos

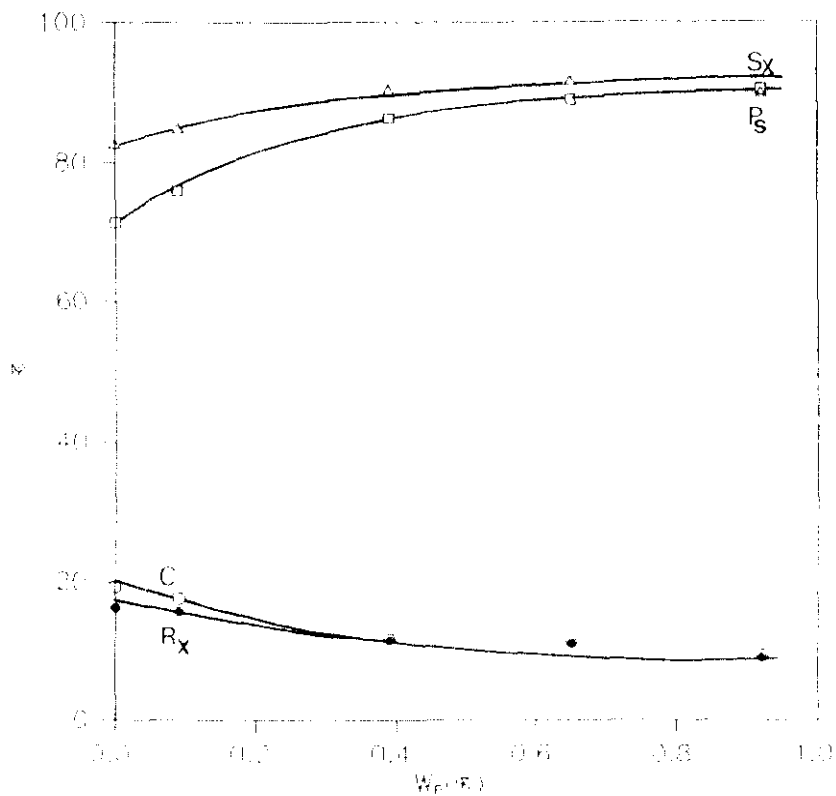


b) Parámetros de reacción

Figura 6.28. Modificación con magnesio



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.29. Modificación con fósforo

6.5.3. Modificación con silicio

Se han preparado cuatro catalizadores con diferente contenido en silicio, según el método descrito en el apartado 4.2.3.

La distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos con ellos (tabla 5.24), se representan en las figuras 6.30a y 6.30b, frente al porcentaje de silicio (w_{Si}).

Igual que en el caso de la modificación con fósforo, tiene lugar progresiva caída de la conversión, desde el 20% al 5%. Por otra parte, tanto la paraselectividad como la selectividad hacia xilenos crecen al aumentar el contenido de silicio hasta un valor asintótico próximo al 90%.

6.5.4 Modificación con coque

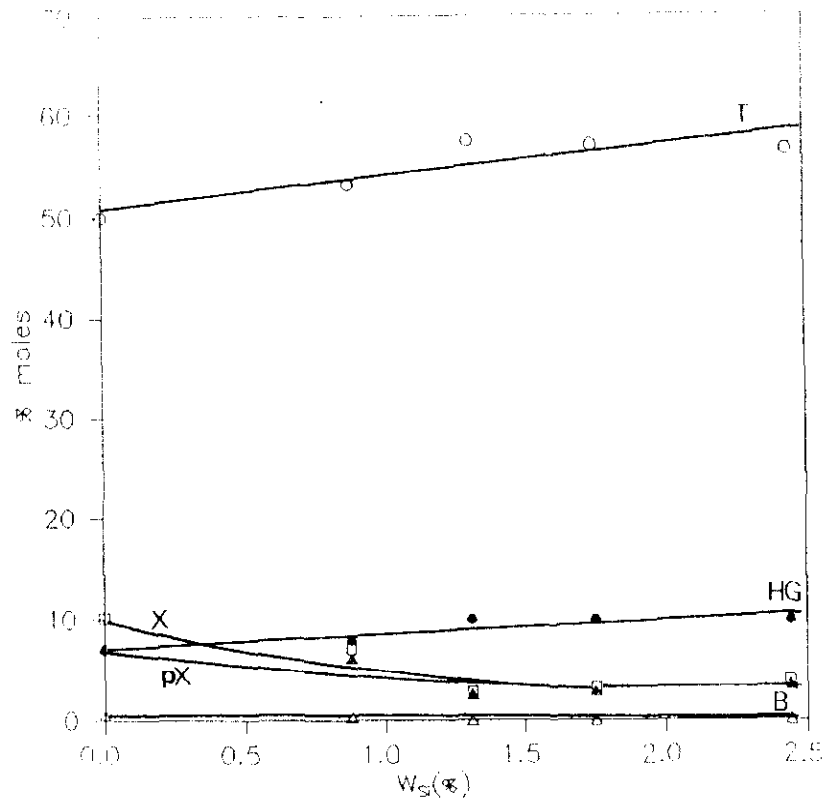
Se prepararon tres catalizadores coquizados con fenantreno durante tiempos de tratamiento diferentes, 1, 3 y 5 h, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.

En la figuras 6.31a y 6.31b se representan los resultados obtenidos. Independientemente del tiempo de tratamiento, tanto la conversión como el rendimiento en xilenos permanecen constantes. Asimismo, se puede apreciar un ligero aumento de la paraselectividad desde 70% a un 77%, al incrementarse el contenido en coque.

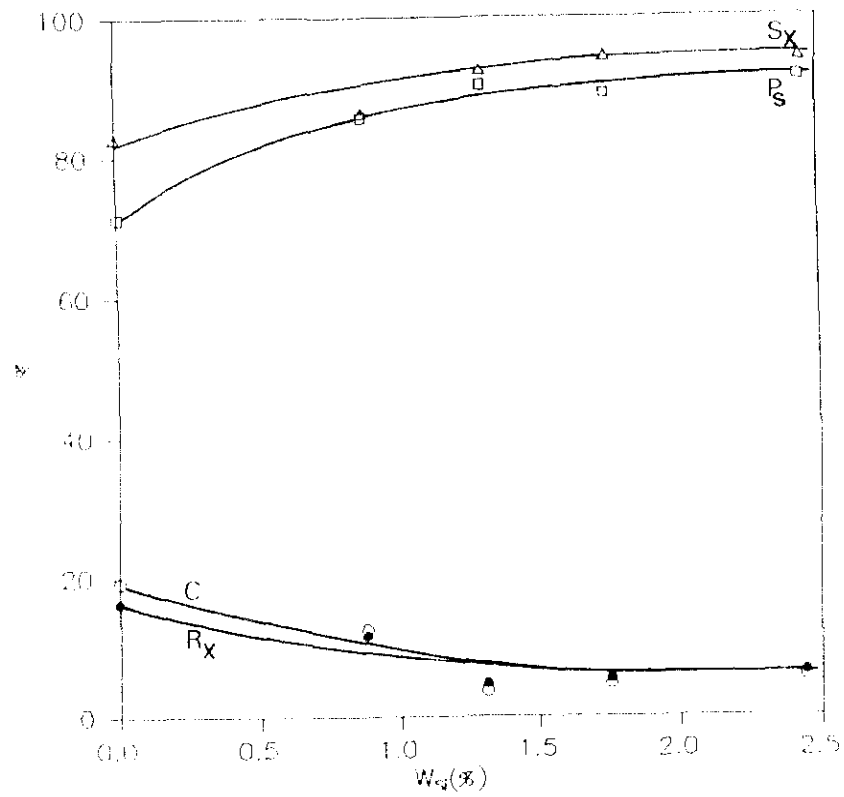
6.5.5. Desaluminización

De acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3., se desaluminizó la superficie externa de cuatro muestras de ZSM-5 en su forma ácida (catalizador base), utilizando como agente desaluminizante hexafluoruro de silicio y amonio en diferentes proporciones (n): 0.12, 0.40, 0.70 y 1.0 g $(NH_4)_2SiF_6$ /g zeolita (tabla 5.26).

En las figuras 6.32a y 6.32b, se representan la distribución de productos y los parámetros de reacción obtenidos con dichos catalizadores desaluminizados.

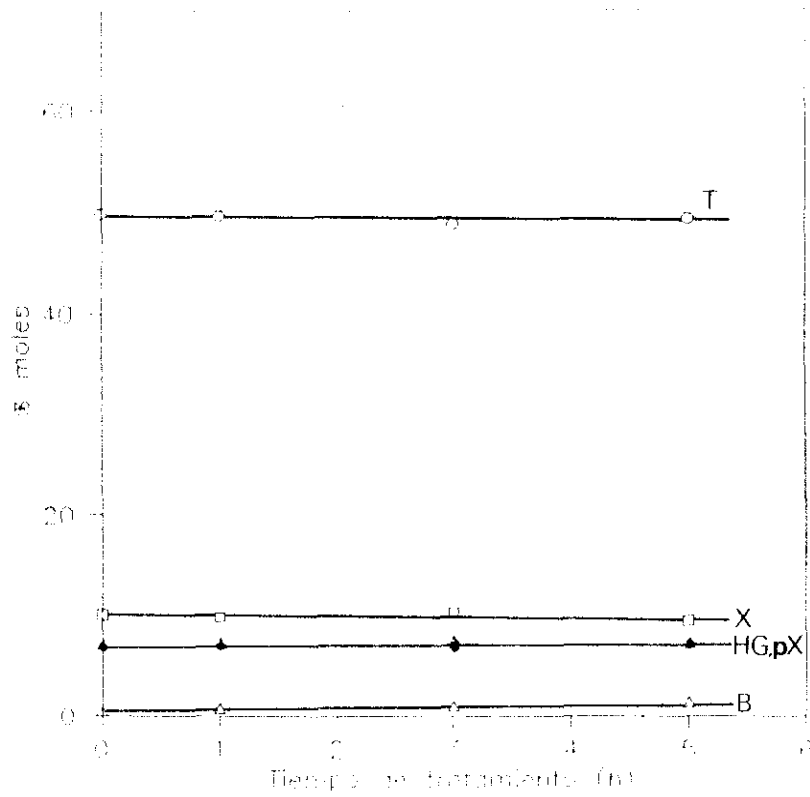


a) Distribución de productos

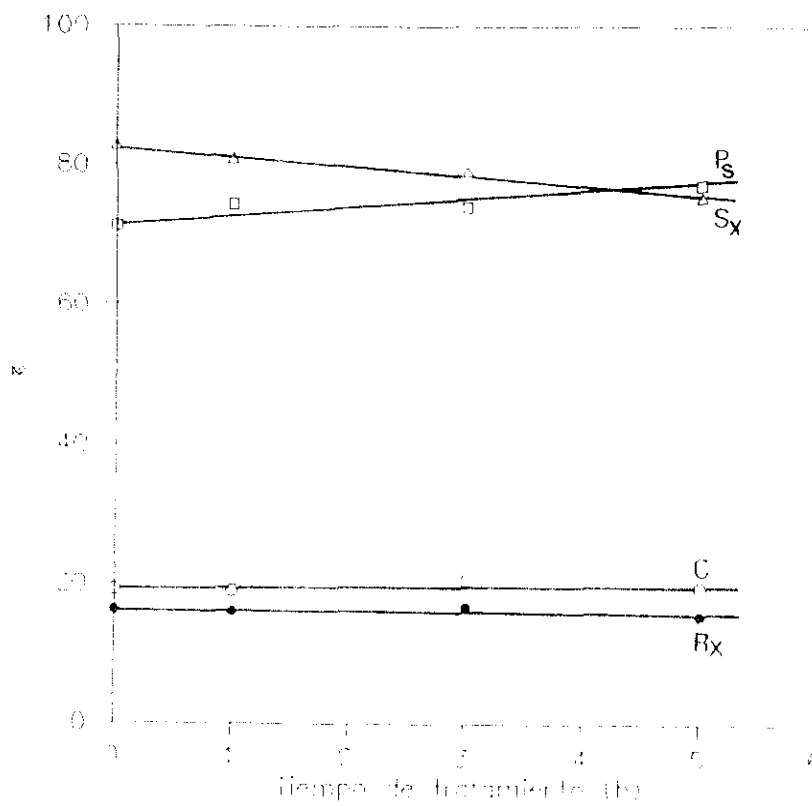


b) Parámetros de reacción

Figura 6.30. Modificación con silicio

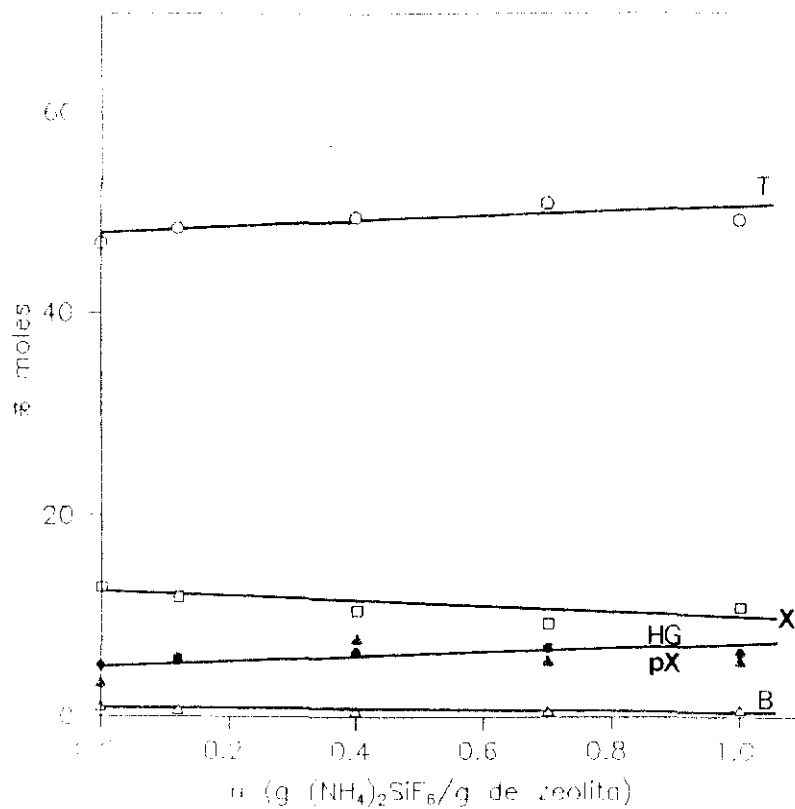


a) Distribución de productos

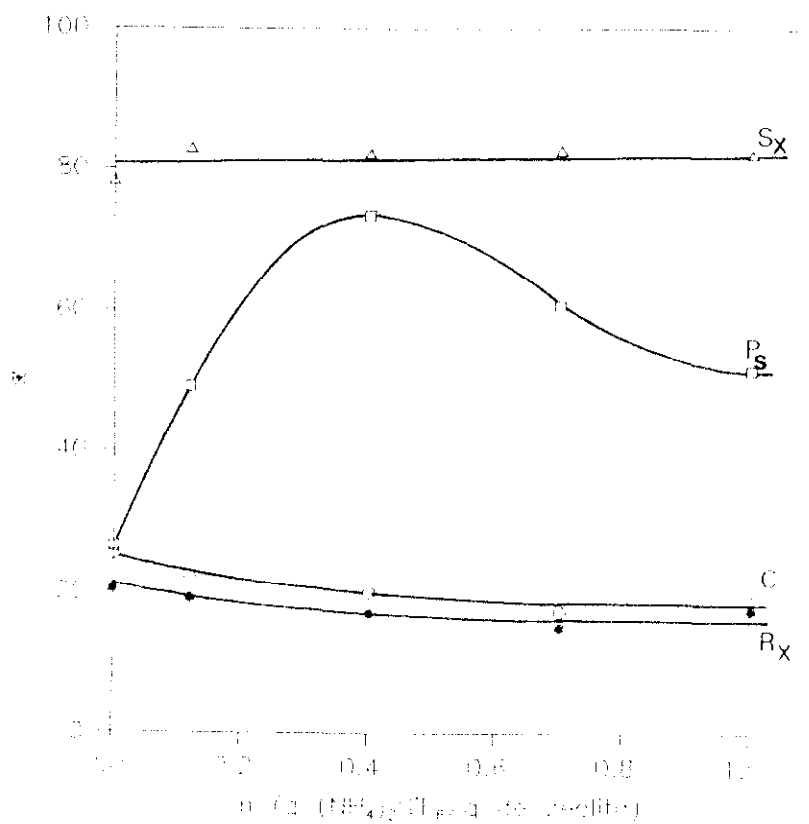


b) Parámetros de reacción

Figura 6.31. Modificación con coque



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.32. Modificación por desaluminización

Tanto la conversión como el rendimiento en xilenos son similares en todos los casos y algo inferiores a los correspondientes al catalizador base. La selectividad hacia xilenos aumenta ligeramente, mientras que la paraselectividad presenta un valor máximo para la muestra tratada con $0.4 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6/\text{g}$ zeolita.

Para explicar este comportamiento se determinó la relación Si/Al de la superficie externa de los catalizadores modificados y del catalizador base, mediante un análisis ESCA (Apéndice 9.5). En la tabla 6.12 se indican los valores obtenidos así como la paraselectividad alcanzada en el experimento correspondiente.

Tabla 6.12. Valores de Si/Al superficial y paraselectividad para cada uno de los catalizadores desaluminizados.

n	Si/Al superficial	Ps (%)
0	19.6	26.44
0.12	21.3	66.06
0.40	23.0	73.49
0.70	21.8	60.78
1.00	20.7	51.66

Asimismo, para completar el estudio se realizaron microfotografías para cada una de las muestras, así como análisis por difracción de Rayos X (figura 6.33).

De la información obtenida se deduce que:

- La desaluminización apenas afecta a la cristalinidad de los catalizadores tratados.
- Conforme aumenta la razón n, el aspecto externo de las partículas de zeolita se va degradando, tomando como referencia la forma bien cristalizada de la zeolita ZSM-5 sin modificar.

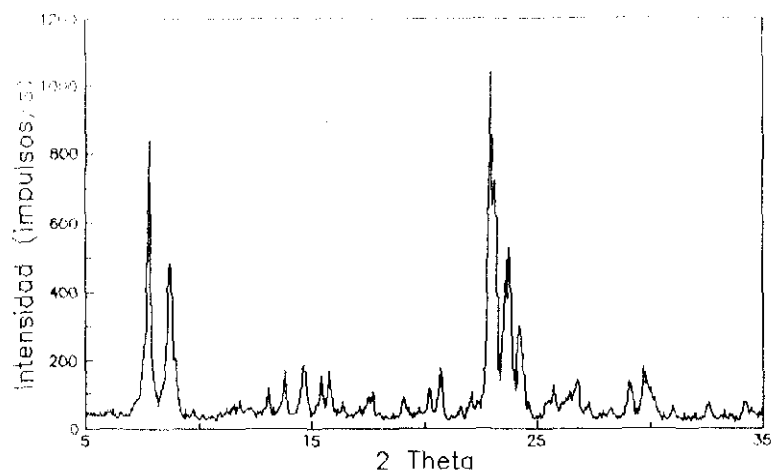
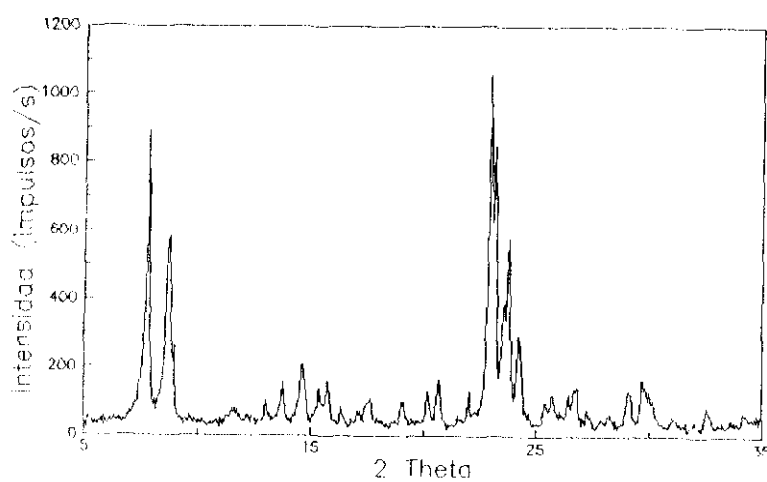
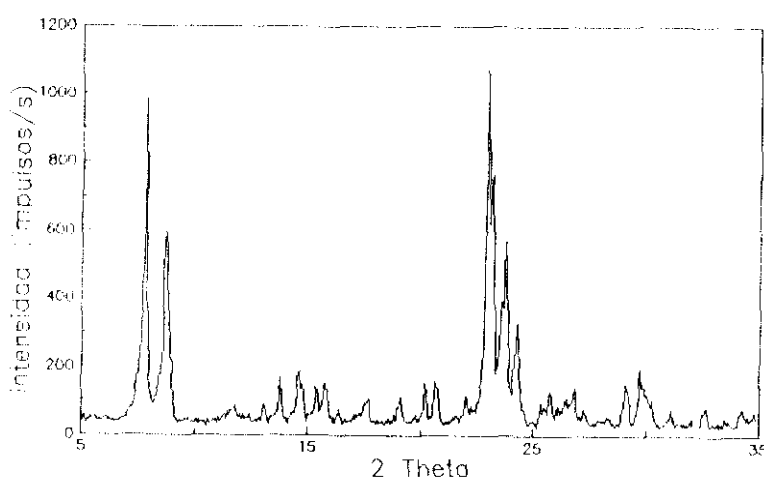
a) $n = 0$ b) $n = 0.12$ c) $n = 0.40$

Figura 6.33. Modificación por desaluminización. Difractogramas de los catalizadores desaluminizados con hexafluoruro de silicio y amonio

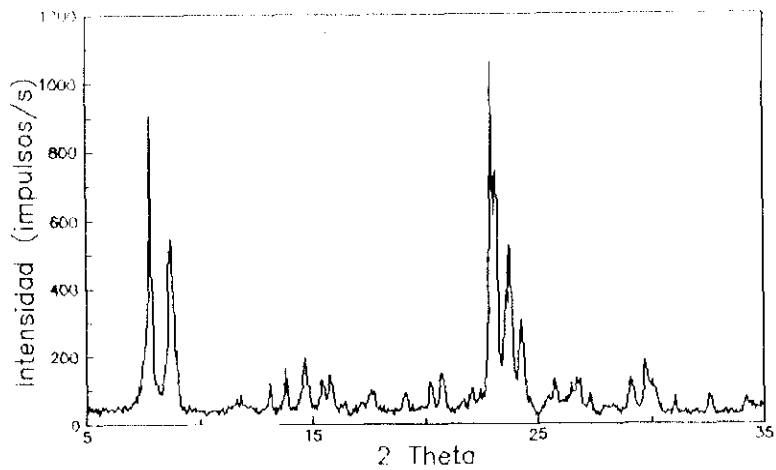
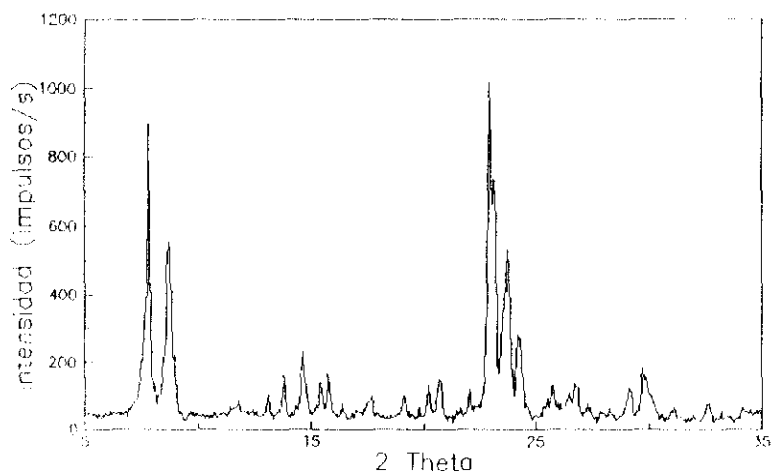
d) $n = 0.70$ e) $n = 1.0$

Figura 6.33. (continuación). Modificación por desaluminización. Difractogramas de los catalizadores desaluminizados con hexafluoruro de silicio y amonio

- Existe un máximo para la relación Si/Al en la muestra tratada con $n = 0.4$, coincidente con un máximo en la paraselectividad.

Este último hecho indica una relación inversa entre la concentración de aluminio en la superficie externa y la paraselectividad.

Todos estos resultados parecen indicar que para la zeolita ZSM-5 con una razón n inferior a 0.4 tiene lugar preferentemente la desaluminización de la superficie externa, mientras que para valores mayores se produce también la destrucción progresiva de su estructura. Ambos fenómenos justifican la pérdida de actividad catalítica.

Dado que la estructura cristalina no cambia, como se deduce del análisis por rayos X, se puede pensar que el exhaustivo lavado de la muestra desaluminizada (15 veces, con agua hirviendo), así como el medio fuertemente ácido en el que se lleva a cabo el proceso de desaluminización, provocan la eliminación de la materia amorfa generada en el proceso.

6.5.6. Comparación entre los diferentes métodos de modificación. Selección del agente modificador

La modificación del catalizador afecta a la paraselectividad principalmente por dos causas:

- Aumento de la resistencia a la difusión interna de los xilenos por bloqueo de los poros o disminución de su diámetro efectivo.
- Desactivación de los centros ácidos superficiales.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se podrían clasificar los agentes modificadores utilizados en el presente trabajo en dos grupos:

- Modificadores que actúan desactivando los centros ácidos superficiales: fenantreno y hexafluoruro de silicio y amonio (agente desaluminizante). Provocan ligeros cambios de la actividad catalítica, desfavoreciendo las reacciones de isomerización superficiales.
- Modificadores que aumentan la resistencia difusional y desactivan

los centros ácidos: P, Mg y Si. Provocan una disminución de la conversión y un aumento de la paraselectividad, conforme crece proporción en el catalizador.

También pueden agruparse los agentes modificadores según su modo de actuación; deposición física sobre el catalizador base aglomerado (P, Mg, Si y fenantreno), y alteración química de la superficie externa de la zeolita: hexafluoruro de silicio y amonio.

Independientemente, de esta clasificación, a partir de los resultados parciales de cada agente modificador no es posible seleccionar directamente el más adecuado.

Es evidente que el mejor agente o técnica de modificación será aquél que, para una conversión (C) y selectividad (S_x) dadas conduzca a una paraselectividad máxima (P_s). Por ello, se ha representado la paraselectividad frente al rendimiento en xilenos ($R_x = \frac{C \times S_x}{100}$) (figura 6.34) y al rendimiento en p-xileno ($R_{pX} = \frac{R_x \times P_s}{100}$) (figura 6.35) obtenidos con cada agente modificador, así como los correspondientes al catalizador base y al catalizador base aglomerado.

De estas dos figuras se deduce que, a excepción del magnesio, todos los modificadores presentan un comportamiento que puede ajustarse a una única curva, que para la representación P_s - R_x , es de tipo sigmoideo y para la P_s - R_{pX} , presenta un máximo de R_{pX} .

Esto indica que un aumento de la paraselectividad siempre implica una disminución del rendimiento en xilenos, efectos contrapuestos que en conjunto justifican el máximo de R_{pX} observado.

La forma sigmoidea de la curva P_s - R_x indica que para niveles de modificación bajos la conversión se ve poco afectada, aunque sí la paraselectividad. Si la modificación es intensa, la paraselectividad varía poco, mientras que la conversión se reduce bruscamente, ya que se produce tanto la desactivación de centros ácidos como el taponamiento de los poros.

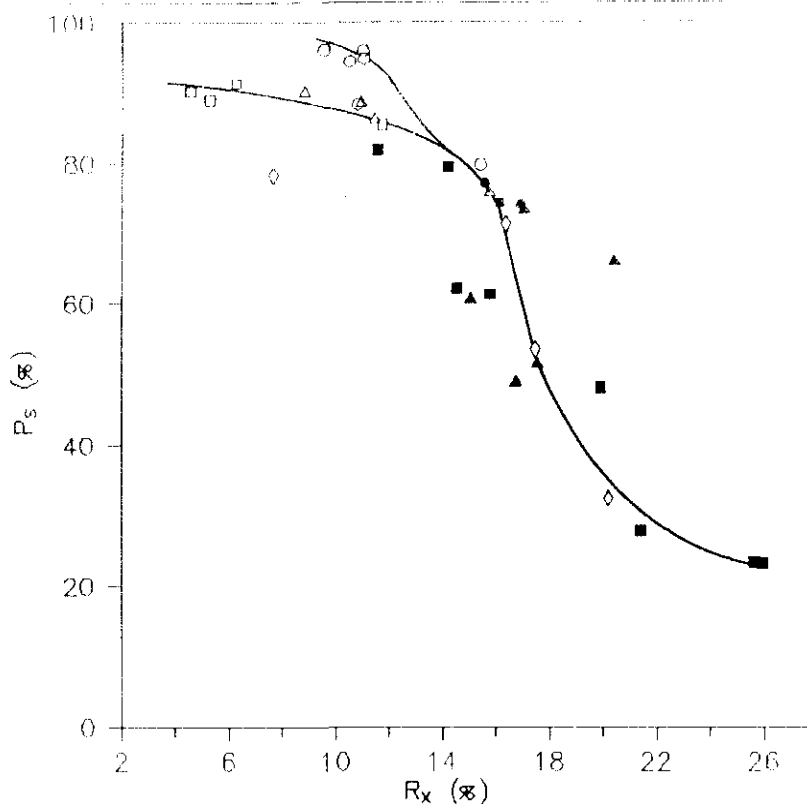


Figura 6.34. Selección del agente modificador. Curva de paraselectividad (P_s)-rendimiento en xilenos (R_x)

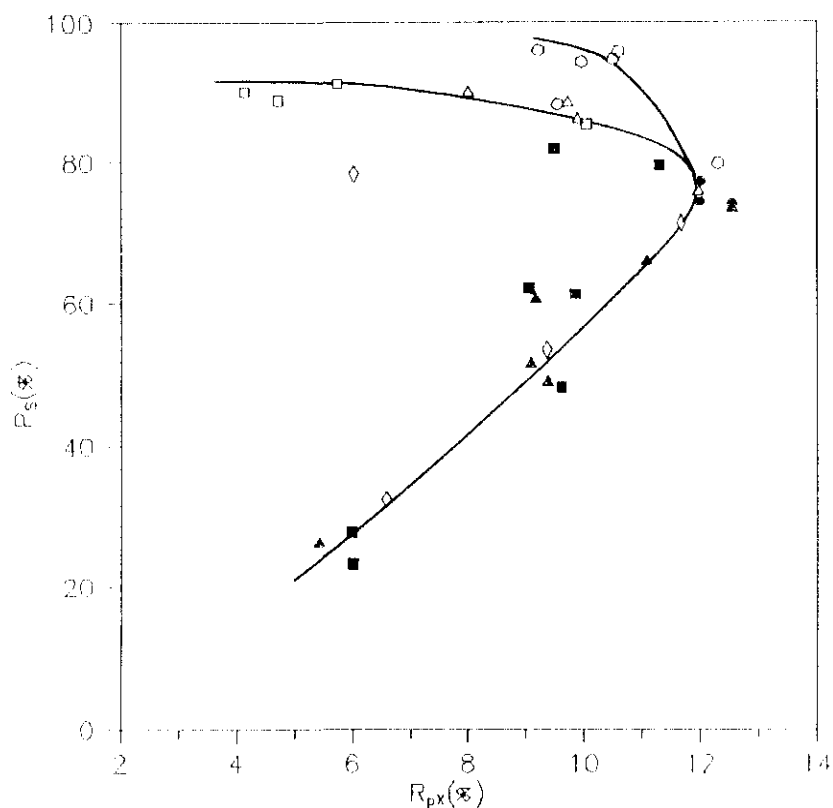


Figura 6.35. Selección del agente modificador. Curva de paraselectividad (P_s)-rendimiento en p-xileno (R_{px}): ■ catalizador base (CB) ◇ CB aglomerado (CBA); ○ CBA modificado con magnesio; △ CBA modificado con fósforo; □ CBA modificado con silicio; ● CBA modificado con fenantreno; ▲ CBA modificado por des-aluminización

Así pues, de estos resultados se deduce que el mejor agente modificador es el magnesio, ya que permite alcanzar paraselectividades más elevadas con valores de R_x aceptables. Es de destacar asimismo que el magnesio es el único agente modificador, que por extrapolación a R_{pX} cero, permite alcanzar paraselectividades del 100%.

Los resultados obtenidos se pueden explicar, en principio, considerando que la modificación con magnesio provoca una gran desactivación de los centros ácidos superficiales y un ligero taponamiento de los poros, siendo éste último responsable de la pequeña disminución de la conversión que tiene lugar. Así para valores de $w_{Mg} > 0.3\%$, la conversión no se altera aunque aumente la paraselectividad, lo que parece indicar que la modificación sólo afecta a los centros ácidos superficiales y no al tamaño de los poros. En el caso del P y Si, los resultados son análogos, con un mayor descenso de la conversión, indicio de un fuerte bloqueo de los poros, aunque el efecto sobre la superficie externa del catalizador debe ser menos acusado.

La modificación con coque, no produce cambio en la conversión y por tanto debe afectar solamente a la superficie exterior. Lo mismo podría decirse de la modificación mediante desaluminización.

En las figuras 6.36, 6.37, 6.38 y 6.39 se representan las curvas de valoración potenciométrica de las cuatro series de catalizadores preparados, modificados con magnesio, fósforo y silicio y desaluminizados, respectivamente, junto con las correspondientes al catalizador base y catalizador base aglomerado. Se puede observar que la fuerza ácida de este catalizador respecto del catalizador base no aglomerado es menor, probablemente debido tanto al bloqueo de centros ácidos superficiales, como a la modificación del entorno electrónico de todos los centros ácidos del catalizador (Kijenski y Barrier, 1989).

En las gráficas correspondientes al fósforo y silicio, se aprecia que grados de modificación reducidos no influyen sobre la fuerza ácida del catalizador y tienen una escasa influencia sobre la cantidad de centros ácidos. Conforme aumenta el grado de modificación, disminuyen ambos factores, debido al bloqueo o deposición sobre los centros ácidos y a la modificación del entorno electrónico.

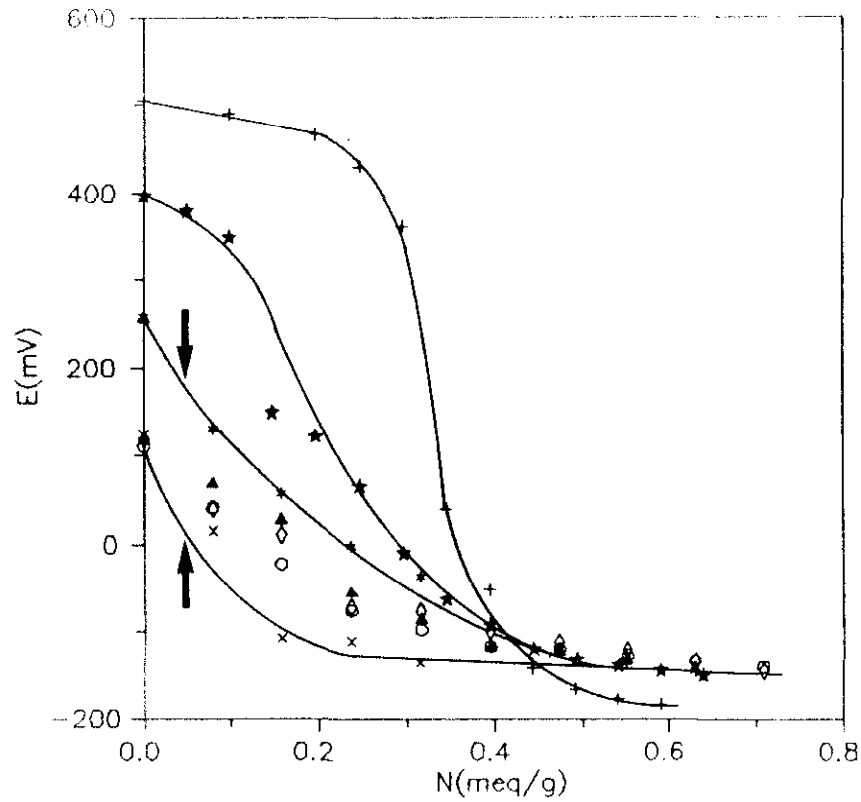


Figura 6.36. Curvas de valoración potenciométrica de los catalizadores modificados con magnesio: * $W_{Mg}=0.05\%$; ▲ $W_{Mg}=0.26\%$; ◇ $W_{Mg}=0.46\%$; ○ $W_{Mg}=0.67\%$; x $W_{Mg}=1.07\%$; + catalizador base; ★ catalizador base aglomerado.

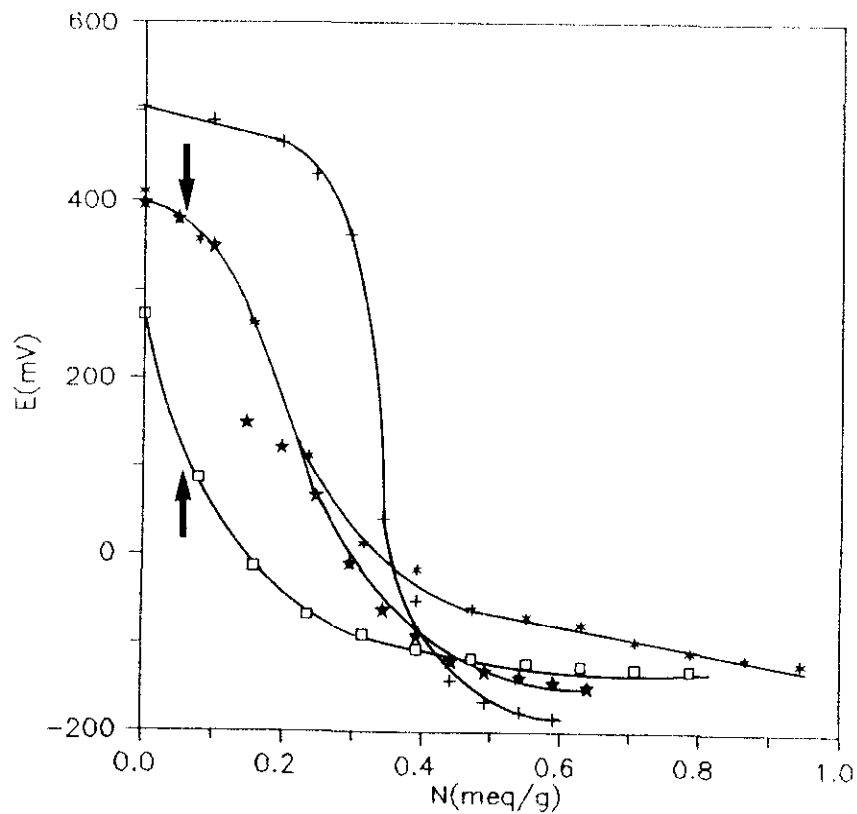


Figura 6.37. Curvas de valoración potenciométrica de los catalizadores modificados con fósforo: * $W_P=0.09\%$; □ $W_P=0.92\%$; + catalizador base; ★ catalizador base aglomerado.

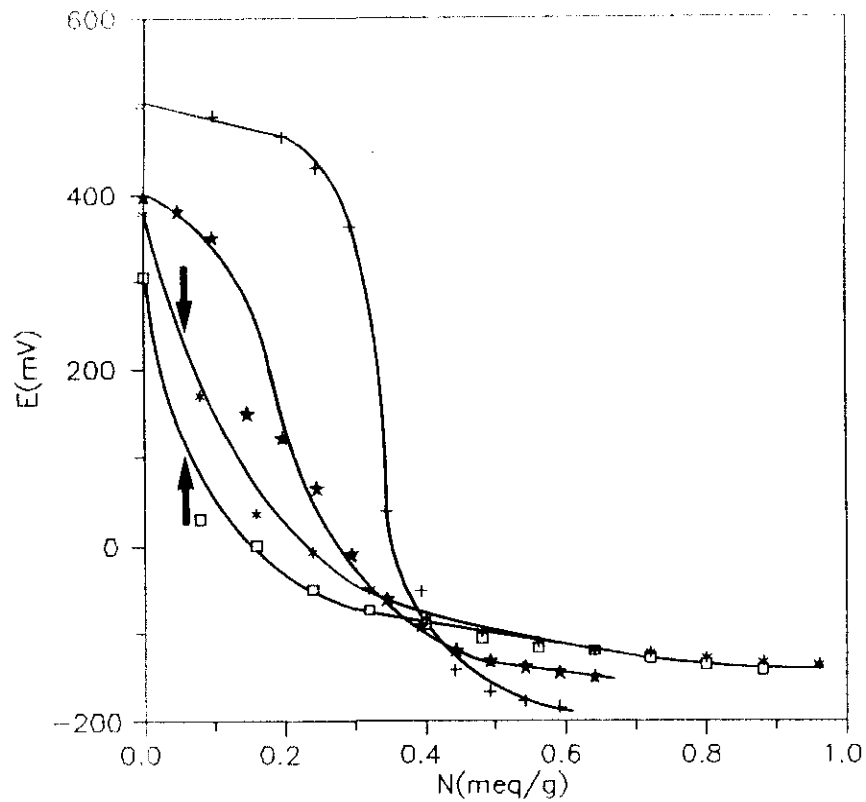


Figura 6.38. Curvas de valoración potenciométrica de los catalizadores modificados con silicio: * $W_{Si}=0.88\%$; \square $W_{Si}=2.44\%$; + catalizador base; \star catalizador base aglomerado.

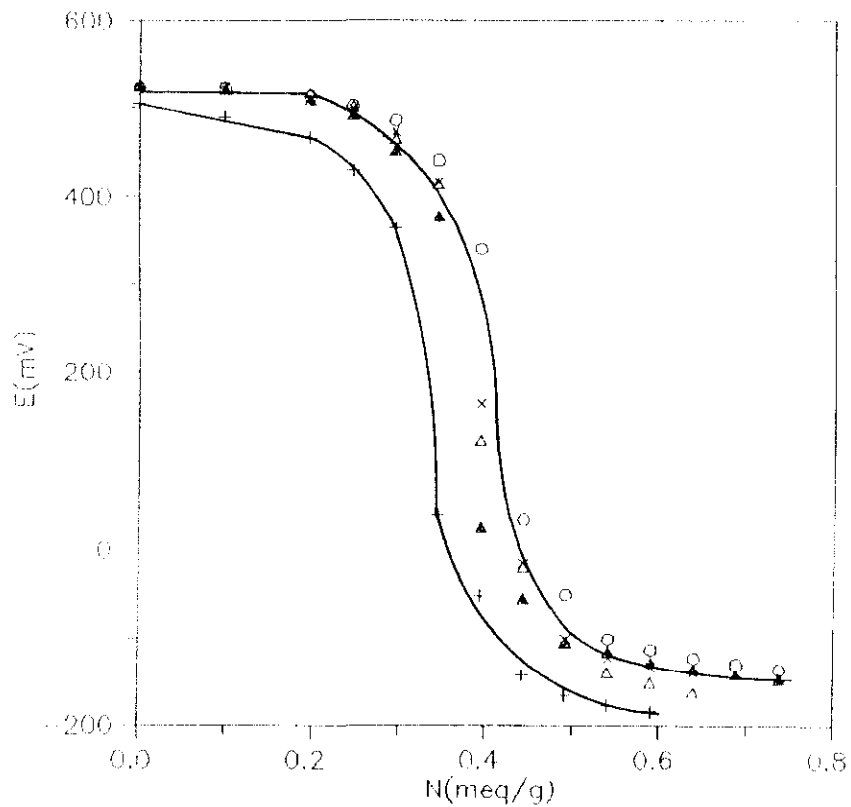


Figura 6.39. Curvas de valoración potenciométrica de los catalizadores modificados por desaluminización: \circ $n=0.12$; \triangle $n=0.40$; x $n=0.70$; \blacktriangle $n=1.00$; * catalizador base

En el caso del magnesio, además de los efectos descritos para el fósforo y el silicio, la modificación debe provocar un cierto intercambio iónico, que se pone de manifiesto por una brusca reducción de la acidez. Desde el punto de vista de la reacción de alquilación de tolueno con metanol, este intercambio puede afectar ligeramente al diámetro de poro de la zeolita, ya que los centros ácidos de Brönsted se sitúan preferentemente en las intersecciones de los canales de la aquélla y, en consecuencia, al coeficiente de difusión y a la paraselectividad.

En el caso de la desaluminización, figura 6.39, se aprecia que todos los catalizadores modificados se ajustan a una única curva, que, comparada con la del catalizador base, presenta un ligero aumento del número de centros ácidos, aunque su fuerza no varía. Esto puede explicarse considerando que la desaluminización puede producir una cierta dislocación de los átomos de aluminio de la red, que por interacción con centros Brönsted incrementan la acidez total del catalizador. La escasa influencia de este aumento de la acidez sobre la actividad catalítica pone de nuevo de manifiesto el fuerte control difusional ejercido por la estructura cristalina del catalizador.

Desde el punto de vista de la distribución de fuerza ácida, figuras 6.40, 6.41, 6.42 y 6.43, la modificación con fósforo y silicio no altera la distribución binodal, mientras que ésta cambia al tratar el catalizador con magnesio, debido probablemente al intercambio iónico comentado anteriormente.

Varios autores han tratado de explicar el efecto modificador del magnesio, fósforo y silicio sobre la zeolita ZSM-5 (la desaluminización sólo se ha aplicado a la zeolita Y y la modificación con fenantreno no se ha descrito todavía en bibliografía) llegando en algunos casos a diferentes conclusiones.

Kaeding y col. (1981a) y Serrano (1990), proponen que los polímeros de dimetilsilicona actúan desactivando la superficie externa y taponando poros de la zeolita, lo que hace suponer que el efecto del fósforo desde el punto de vista catalítico puede ser similar. Sin embargo, en el efecto del fósforo existen discrepancias: Kaeding y col (1981a), Derewinsky (1984), Meshram (1986) y Serrano (1990), propugnan que esta modificación provoca una neutralización de los centros ácidos localizados en el inte-

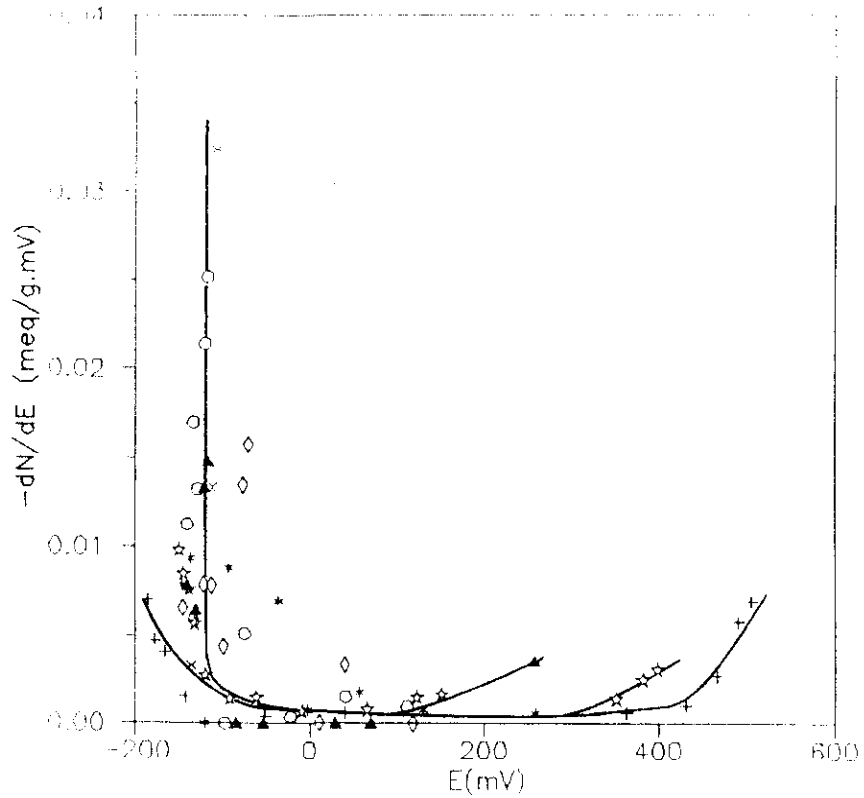


Figura 6.40. Curvas de distribución de fuerza ácida de los catalizadores modificados con magnesio: \star $W_{Mg}=0.05\%$; \blacktriangle $W_{Mg}=0.26\%$; \diamond $W_{Mg}=0.46\%$; \circ $W_{Mg}=0.67\%$; \times $W_{Mg}=1.07\%$; $+$ catalizador base; \star catalizador base aglomerado.

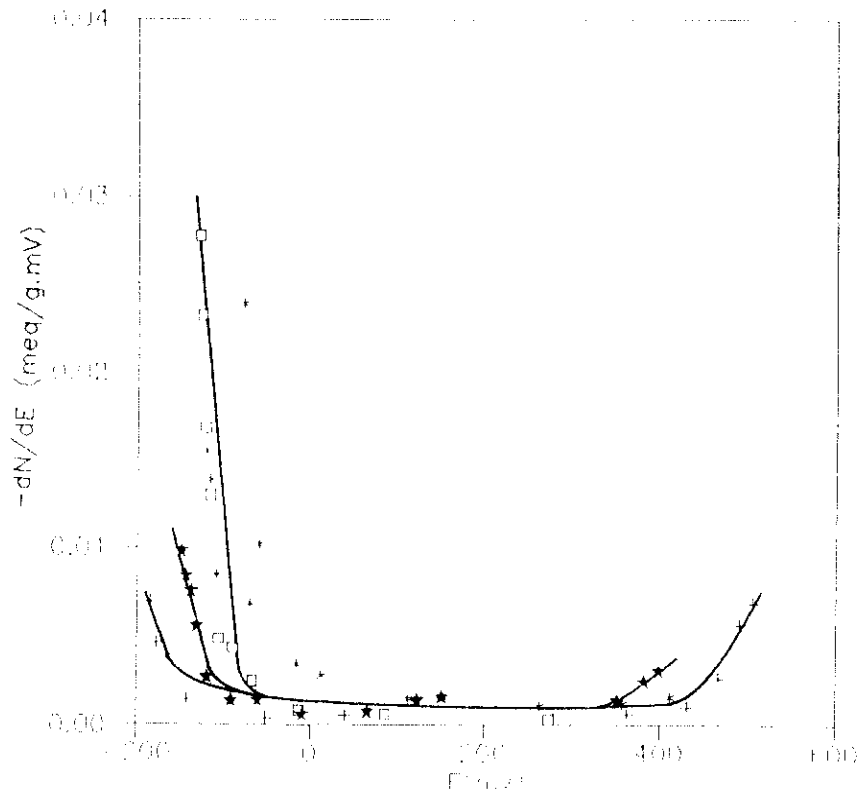


Figura 6.41. Curvas de distribución de fuerza ácida de los catalizadores modificados con fósforo: \star $W_P=0.09\%$; \square $W_P=0.92\%$; $+$ catalizador base; \star catalizador base aglomerado.

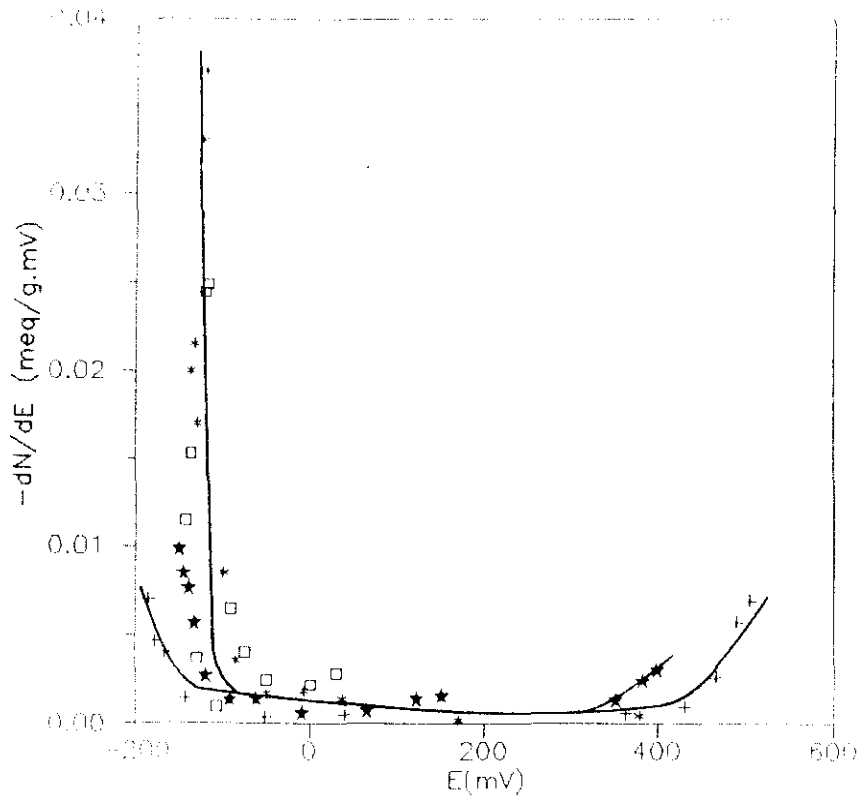


Figura 6.42. Curvas de distribución de fuerza ácida de los catalizadores modificados con silicio: \star $W_{Si}=0.88\%$; \square $W_{Si}=2.44\%$; \triangle catalizador base; \star catalizador base aglomerado.

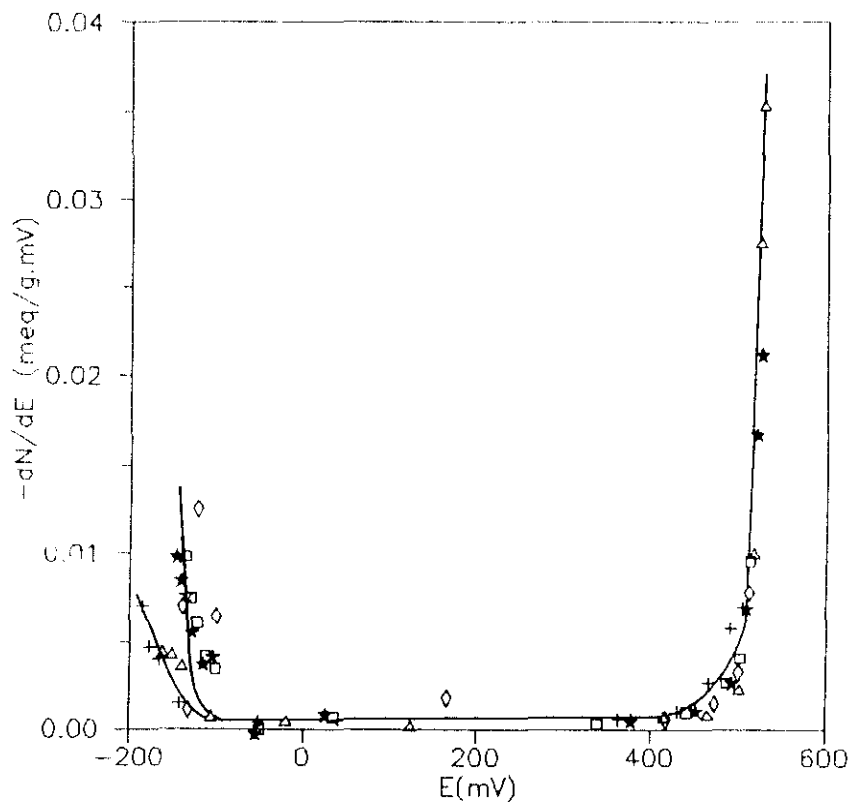
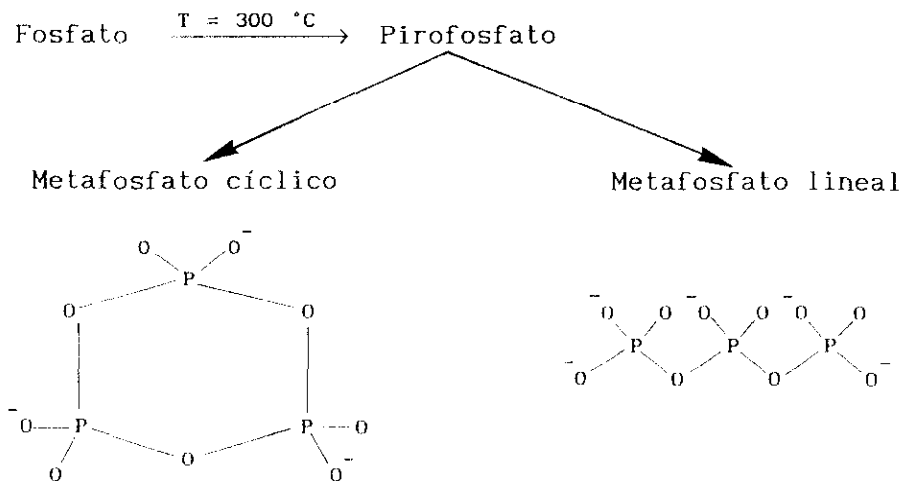


Figura 6.43. Curvas de distribución de fuerza ácida de los catalizadores modificados por desaluminización: \square $n=0.12$; \triangle $n=0.40$; \times $n=0.70$; \blacktriangle $n=1.00$; \triangle catalizador base

rior de los canales de la zeolita, concretamente en la intersección de los mismos. Los resultados de la medida de acidez mediante desorción con amoníaco obtenidos por Derewinsky y Meshram, apoyan esta hipótesis. Por el contrario, Védrine y col. (1982) localizaron el fósforo en el exterior de los cristales de la zeolita.

El taponamiento de los poros producido por la modificación con fósforo, deducido a partir de los resultados obtenidos, puede justificarse considerando las reacciones que tienen lugar cuando se somete a tratamiento térmico un fosfato (Gutiérrez Ríos, 1978):



Estos voluminosos aniones se neutralizan con los centros Brönsted de la zeolita, localizados en la intersección de los canales de la zeolita, taponándolos y reduciendo el coeficiente de difusión efectivo de todas las especies químicas.

Sin embargo, el procedimiento de preparación de los catalizadores modificados con fósforo (apartado 4.2) permite suponer que parte de éste queda recubriendo la superficie externa de la zeolita por deposición física.

En cualquier caso, ni la deposición sobre los centros ácidos, ni el taponamiento de poros, producidos por la modificación con fósforo o silicio parece resultar un medio muy efectivo de alcanzar paraselectividades del 100%, tal y como muestran los resultados experimentales.

La modificación con magnesio, provoca según los autores diferentes efectos. Derewinsky y col. (1984) y Meshram (1986) proponen que en los ca-

talizadores de HZSM-5 modificados con magnesio no se altera su estructura ácida, lo que sugiere que la modificación se reduce a una deposición física sobre la zeolita (Serrano, 1990). Sin embargo, Jinxiang y col. (1989) proponen que la modificación con magnesio provoca una reducción del número de centros ácidos fuertes, más acusada que la que tiene lugar con fósforo, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación.

Dado el efecto positivo que ejerce la desaluminización del catalizador base, y el incremento de paraselectividad observado en la etapa de aglomeración, se consideró oportuno realizar un experimento adicional con un catalizador preparado a partir de zeolita desaluminizada con una razón $n = 0.4$, calcinado a continuación durante 12 h a 300 °C, con objeto de que los posibles centros ácidos de la zeolita que pudieran haberse intercambiado con NH_4^+ en la etapa de desaluminización recuperasen su forma primitiva, y finalmente aglomerado. De esta forma se evitaría que en la etapa de aglomeración los cationes de la arcilla intercambiasen una gran parte del NH_4^+ de la zeolita, menos afines por ésta que los protones.

En la tabla 6.13 se indican los parámetros de reacción obtenidos en dicho experimento.

Estos resultados son comparables a los alcanzados con el catalizador base aglomerado y modificado con una pequeña proporción de magnesio ($w_{\text{Mg}} = 0.26\%$), que se indican en la misma tabla.

Por ello, dada la complejidad del proceso de preparación del catalizador desaluminizado, se decidió finalmente seleccionar el catalizador modificado con magnesio.

Tabla 6.13. Parámetros de reacción del catalizador desaluminizado y aglomerado y del catalizador aglomerado y modificado con magnesio ($w_{\text{Mg}} = 0.26\%$)

Catalizador	C (%)	S _x (%)	P _s (%)	R _x (%)
Desaluminizado y aglomerado	9.97	91.80	85.82	9.86
Modificado con magnesio	11.92	85.50	88.30	10.81

6.6. OPTIMACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y DEL PORCENTAJE DE AGENTE MODIFICADOR

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto la importancia de la modificación del catalizador base aglomerado, como forma de incrementar la paraselectividad del catalizador final, seleccionándose como agente modificador el magnesio. Para determinar la cantidad óptima de éste, se planificaron una serie de diseños factoriales análogos a los realizados en la selección de las condiciones de calcinación, incluyendo como variables: temperatura de reacción (T), tiempo espacial (W/F_{To}), fracción molar de tolueno y metanol en el alimento (x_{tm}) y porcentaje de magnesio en el catalizador base aglomerado (w_{Mg}).

La variable T se seleccionó teniendo en cuenta su efecto positivo sobre la paraselectividad, descrito por otros autores (Kaeding y col., 1981a). Las variables W/F_{To} y x_{tm} , por el efecto favorable, observado tal y como se mostró en el apartado 6.1.

La optimación se ha llevado a cabo tomando como función objetivo el rendimiento en p-xileno (R_{pX}) y considerando la paraselectividad (Ps) como variable de respuesta adicional, de tal modo que se seleccionarán aquellos valores de las variables que permitan obtener un rendimiento de p-xileno máximo con la condición de que la paraselectividad sea superior al 90%.

Además ha de tenerse en cuenta la existencia de límites para las variables T y W/F_{To} . La primera no ha de superar la temperatura de calcinación utilizada en la etapa de modificación (550 °C); la segunda, ha de ser superior a 5.4 g.h/mol, para evitar problemas de desactivación.

Se han realizado los dos diseños factoriales que se detallan a continuación.

6.6.1. Primer diseño factorial

Está compuesto por dieciseis experimentos correspondientes a un diseño factorial puro (2^4) y cuatro experimentos de replicación del punto central. Los niveles para los cuatro factores de este primer diseño se recogen en la tabla 6.14, mostrándose en la tabla 6.15 la matriz de experimentación, así como los valores obtenidos en cada ensayo para el rendi-

miento en p-xileno (R_{pX}) y la paraselectividad (P_s).

Tabla 6.14. Primer diseño factorial: niveles de los factores

Factor	Nivel inferior -1	Punto central 0	Nivel superior +1
T(°C)	410	445	480
W/F_{To} (g.h/mol)	24.8	70.2	115.6
x_{tm}	0.11	0.37	0.64
w_{Hg} (%)	0.15	0.46	0.77

A partir de los valores de ambas respuestas se han determinado los efectos de los factores e interacciones que se resumen en la tabla 6.16. Asimismo en la tabla 6.17, se representan los parámetros estadísticos, utilizando como valor de la t de Student 3.182, correspondiente a tres grados de libertad y un nivel de confianza del 95%.

Por comparación de cada efecto o interacción con el error experimental (0.35 y 2.78% para R_{pX} y P_s , respectivamente) se deduce la existencia de las siguientes influencias significativas:

a) Rendimiento en p-xileno:

- Factores individuales: T, W/F_{To} , x_{tm} y w_{Hg}
- Interacciones binarias: T W/F_{To} , W/F_{To} x_{tm} y T w_{Hg}
- Interacciones ternarias: T W/F_{To} x_{tm} y T W/F_{To} w_{Hg}
- Interacción cuaternaria: no es significativa

b) Paraselectividad:

- Factores individuales: T, W/F_{To} , x_{tm} y w_{Hg}
- Interacciones binarias: no son significativas
- Interacciones ternarias: T W/F_{To} x_{tm} y T W/F_{To} w_{Hg}
- Interacción cuaternaria: no es significativa

Tabla 6.15. Primer diseño factorial: matriz de experimentación y variables de respuesta.

Exp.	T	W/F _{To}	x _{tm}	w _{Mg}	R _{pX} (%)	Ps (%)
1	-1	-1	-1	-1	10.95	72.99
2	+1	-1	-1	-1	12.08	63.59
3	-1	+1	-1	-1	4.76	34.68
4	+1	+1	-1	-1	6.39	28.96
5	-1	-1	+1	-1	8.53	58.73
6	+1	-1	+1	-1	9.53	43.19
7	-1	+1	+1	-1	3.95	25.61
8	+1	+1	+1	-1	5.98	24.51
9	-1	-1	-1	+1	11.97	88.90
10	+1	-1	-1	+1	17.42	83.53
11	-1	+1	-1	+1	8.12	62.82
12	+1	+1	-1	+1	9.14	48.42
13	-1	-1	+1	+1	9.74	81.31
14	+1	-1	+1	+1	14.34	80.94
15	-1	+1	+1	+1	5.51	44.59
16	+1	+1	+1	+1	8.33	43.72
17	0	0	0	0	10.67	63.15
18	0	0	0	0	10.75	61.71
19	0	0	0	0	10.37	59.37
20	0	0	0	0	10.89	59.82

Tabla 6.16. Primer diseño factorial: influencia de los factores e interacciones

Factor o interacción	IR_{pX}	IP_s
T	2.46	- 6.60
W/F _{To}	-5.30	-32.48
T W/F _{To}	-0.59	1.07
x _{tm}	-1.87	-10.16
T x _{tm}	0.15	2.13
W/F _{To} x _{tm}	0.71	1.05
T W/F _{To} x _{tm}	0.40	2.41
W _{Hg}	2.80	22.75
T W _{Hg}	1.01	1.34
W/F _{To} W _{Hg}	-0.30	-1.30
T W/F _{To} W _{Hg}	-0.97	-3.46
x _{tm} W _{Hg}	-0.32	1.88
T x _{tm} W _{Hg}	0.09	2.51
W/F _{To} x _{tm} W _{Hg}	-0.23	-4.24
T W/F _{To} x _{tm} W _{Hg}	0.27	-0.28

Tabla 6.17. Primer diseño factorial: parámetros estadísticos

Variable	\bar{y}	S	E	C _v	EC
R _{pX}	10,67	0.22	0.35	1.50	0.39
P _s	61,01	1.75	2.78	5.61	3.11

Puede apreciarse que el valor absoluto de la curvatura es mayor que el efecto de curvatura, para ambas variables de respuesta, por lo que es preciso llevar a cabo una experimentación adicional para determinar los efectos cuadráticos de los factores.

Sin embargo, aunque existe curvatura no se observa que en el intervalo estudiado la paraselectividad supere el 90%, por lo que se consideró más oportuno realizar un nuevo diseño factorial en el que la paraselectividad pueda superar este valor.

Esta nueva región experimental se ha determinado teniendo en cuenta la influencia de cada factor sobre ambas variables de respuesta:

- Temperatura (T): Influye muy positivamente sobre R_{pX} , ya que se favorece la conversión, y negativamente sobre la paraselectividad, porque aumenta el efecto de las reacciones de isomerización superficial. Dado que la variable a optimar es R_{pX} conviene aumentar esta variable por encima del valor máximo ensayado en el primer diseño factorial, ya que además su efecto negativo sobre la paraselectividad puede corregirse variando W/F_{To} .

- Proporción de magnesio (W_{Mg}): Como era de esperar afecta negativamente a R_{pX} ya que al aumentar el grado de modificación del catalizador disminuye la actividad catalítica, pero provoca una elevación muy acusada de la P_s , por lo que se consideró oportuno aumentar el valor de este factor por encima de su valor máximo.

- Tiempo espacial (W/F_{To}) y fracción molar de tolueno y metanol en el alimento (x_{tm}): El comportamiento de ambas variables, tanto cualitativa como cuantitativamente, es muy parecido, provocando un aumento de R_{pX} y una disminución importante de la P_s . Por ello, y teniendo en cuenta que cada factor adicional que se incluye en un diseño implica multiplicar por dos el número de experimentos a realizar, no se consideró necesario seguir trabajando con ambos factores simultáneamente decidiéndose no utilizar nitrógeno como diluyente ($x_{tm} = 1$) y disminuyendo el tiempo espacial por debajo de su valor mínimo en el primer diseño factorial.

6.6.2. Segundo diseño factorial

En la tabla 6.18 se recogen los niveles de variación de los tres factores implicados en el segundo diseño, compuesto por ocho experimentos más tres adicionales de replicación del punto central. La matriz de experimentación, así como los resultados de R_{pX} y P_s obtenidos en cada ensayo (tabla 5.28), se resumen en la tabla 6.19.

Tabla 6.18. Segundo diseño factorial: niveles de los factores

Factor	Nivel inferior -1	Punto central 0	Nivel superior +1
T (°C)	123	480	537
W/F _{To} (g.h/mol)	8.0	20.2	32.4
w _{Mg} (%)	0.46	0.77	1.09

También en este caso las influencias significativas que se detallan a continuación se han determinado comparando la magnitud de cada efecto con la del error experimental (tabla 6.20).

a) Rendimiento en *p*-xileno:

- Factores individuales: T y W/F_{To}
- Interacciones binarias: T W/F_{To} y T w_{Mg}
- Interacción ternaria: T W/F_{To} w_{Mg}

Tabla 6.19. Segundo diseño factorial: Matriz de experimentación y variables de respuesta.

Exp.	T	W/F _{To}	w _{Mg}	R _{pX} (%)	P _s (%)
1	-1	-1	-1	11.15	92.17
2	+1	-1	-1	16.56	84.45
3	-1	+1	-1	10.80	70.13
4	+1	+1	-1	12.60	54.74
5	-1	-1	+1	9.94	93.60
6	+1	-1	+1	18.41	88.41
7	-1	+1	+1	11.28	76.07
8	+1	+1	+1	13.47	61.07
9	0	0	0	15.55	73.12
10	0	0	0	15.95	73.35
11	0	0	0	16.02	71.80

Tabla 6.20. Segundo diseño factorial: parámetros estadísticos

Variable	\bar{y}	S	E	C_v	EC
R_{pX}	15.84	0.25	0.63	28.14	7.38
P_s	72.76	0.84	2.08	-4.82	2.44

b) Paraselectividad:

- Factores individuales: T, W/F_{To} y W_{Mg}
- Interacciones binarias: T W/F_{To}
- Interacción ternaria: no es significativa

Análogamente al primer diseño, también se observan ahora efectos de curvatura en R_{pX} y en P_s . Dado que en la región estudiada P_s supera el 90%, estos efectos han de reflejarse en las funciones polinómicas que describen ambas variables de respuesta mediante la inclusión de términos cuadráticos, lo que obliga a realizar una experimentación adicional con más niveles de los factores.

Por ello se planificó un diseño en estrella que, junto con el segundo diseño factorial, constituye un diseño compuesto. Análogamente al diseño ampliado en estrella utilizado en el estudio de la calcinación, éste queda determinado por un parámetro α que vale 1.215 para tres factores.

La matriz de experimentación correspondiente al diseño en estrella, así como los valores de las variables de respuesta obtenidos en los seis ensayos (tabla 5.29) se han recogido en la tabla 6.21.

La magnitud de los efectos cuadráticos y lineales se ha estimado por regresión no lineal de los parámetros de la ecuación [6.7] mediante el algoritmo de Marquardt (1963):

Tabla 6.21. Diseño en estrella: matriz de experimentación y variables de respuesta

Exp.	T		W/F _{To}		w _{Mg}		R _{pX} (%)	P _s (%)
	Nivel	°C	Nivel	$\frac{\text{g. h}}{\text{mol}}$	Nivel	(%)		
1	-1.215	410	0	20.2	0	0.77	12.52	83.59
2	+1.215	550	0	20.2	0	0.77	13.74	66.58
3	0	480	-1.215	5.4	0	0.77	18.58	92.10
4	0	480	+1.215	35.0	0	0.77	13.74	57.52
5	0	480	0	20.2	-1.215	0.39	16.21	73.83
6	0	480	0	20.2	+1.215	1.16	16.25	76.51

$$R_{pX} = 16.641 + 1.767 T - 1.259 W/F_{To} + 0.186 w_{Mg} - 1.236 T W/F_{To} + 0.431 T w_{Mg} + 0.089 W/F_{To} w_{Mg} - 2.557 T^2 - 0.504 (W/F_{To})^2 - 0.457 w_{Mg}^2 \quad \bar{\epsilon} = 5.4\%$$

[6.11]

$$P_s = 72.642 - 5.839 T - 12.657 W/F_{To} + 1.931 w_{Mg} - 2.185 T W/F_{To} + 0.365 T w_{Mg} + 0.860 W/F_{To} w_{Mg} + 1.679 T^2 + 1.499 (W/F_{To})^2 + 1.743 w_{Mg}^2 \quad \bar{\epsilon} = 1.4\%$$

[6.12]

En la tabla 6.22 se representan las diferentes influencias calculadas a partir de la ecuación [6.4].

Considerando como errores los calculados para el diseño simple, es decir 0.63 y 2.08 para R_{pX} y para P_s, respectivamente, las influencias significativas fueron:

a) Rendimiento en p-xileno:

- Efectos lineales: T, W/F_{To}, T W/F_{To} y T w_{Mg}
- Efectos cuadráticos: T², (W/F_{To})² y w_{Mg}²

Tabla 6.22. Segundo diseño factorial ampliado: influencia de los factores e interacciones

Factor o interacción	$I_{R_{pX}}$	I_{P_s}
T	3.535	-11.678
W/F_{T_o}	-2.518	-25.314
w_{Mg}	0.372	3.822
T W/F_{T_o}	-2.437	-4.370
T w_{Mg}	0.862	0.730
$W/F_{T_o} w_{Mg}$	0.177	1.720
T^2	-5.114	3.358
$W/F_{T_o}^2$	-1.007	2.999
w_{Mg}^2	-0.914	3.486

b) Paraselectividad:

- Efectos lineales: T, W/F_{T_o} , w_{Mg} y T W/F_{T_o}
- Efectos cuadráticos: T^2 , $(W/F_{T_o})^2$ y w_{Mg}^2

Un nuevo ajuste de los datos conduce a las expresiones:

$$R_{pX} = 16.642 + 1.767 T - 1.259 W/F_{T_o} - 1.236 T W/F_{T_o} + 0.431 T w_{Mg} - 2.557 T^2 - 0.505 (W/F_{T_o})^2 - 0.457 w_{Mg}^2 \quad \bar{\epsilon} = 5.8\% \quad [6.13]$$

$$P_s = 72.635 - 5.837 T - 12.657 W/F_{T_o} + 1.908 w_{Mg} - 2.183 T W/F_{T_o} + 1.686 T^2 + 1.503 (W/F_{T_o})^2 + 1.743 w_{Mg}^2 \quad \bar{\epsilon} = 1.5\% \quad [6.14]$$

Para cada una de estas funciones pueden determinarse los valores de las variables que corresponden a un valor extremo, máximo para R_{pX} y mínimo para P_s :

$$\begin{array}{l}
 R_{pX} \text{ máximo} \\
 P_s \text{ mínimo}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 T = 536 \text{ }^\circ\text{C} \\
 W/F_{T_0} = -9.52 \text{ g.h/mol} \\
 w_{Mg} = 0.92 \%
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{l}
 R_{pX} = 19.04 \% \\
 P_s = 114.81 \%
 \end{array}
 \right.$$

$$\left\{
 \begin{array}{l}
 T = 960 \text{ }^\circ\text{C} \\
 W/F_{T_0} = 146.0 \text{ g.h/mol} \\
 w_{Mg} = -0.55 \%
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{l}
 R_{pX} = -322.30 \% \\
 P_s = -15.97 \%
 \end{array}
 \right.$$

Resumiendo, en el intervalo de variables estudiado R_{pX} presenta un máximo físicamente inalcanzable, puesto que conduce a tiempos espaciales negativos, ocurriendo lo mismo con el mínimo de P_s , que corresponde a un valor negativo de esta variable.

A la vista de estos resultados parece más adecuado estudiar la variación de R_{pX} máximo para cada valor de P_s . Al elegirse P_s como parámetro, puede despejarse w_{Mg} de la ecuación [6.14]:

$$w_{Mg} = f(T, W/F_{T_0}, P_s) \quad [6.15]$$

y sustituir dicho valor en la ecuación [6.13] para R_{pX} de forma que:

$$R_{pX} = f(T, W/F_{T_0}, P_s) \quad [6.16]$$

Derivando esta ecuación respecto a T y a W/F_{T_0} e igualando las expresiones resultantes a cero:

$$\frac{\partial R_{pX}}{\partial T} = 0; \quad \frac{\partial R_{pX}}{\partial W/F_{T_0}} = 0 \quad [6.17]$$

se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas T y w_{Mg} , y un parámetro, P_s . Para cada valor de P_s , se puede calcular mediante el método de Newton-Raphson la pareja de valores T y W/F_{T_0} que hacen máximo R_{pX} y a partir de ellos el valor correspondiente de w_{Mg} . De este modo se obtuvieron los valores representados en la tabla 6.21.

De ella se deduce que la variable que determina en mayor medida el aumento de R_{pX} es el tiempo espacial, seguido de la temperatura, siendo

prácticamente despreciable la influencia del porcentaje de magnesio.

Las condiciones de operación que dan lugar a $P_s > 90\%$ son difíciles de alcanzar en la práctica puesto que pueden suponer elevadas velocidades de desactivación por deposición de coque ($W/F_{T_0} < 5$ g.h/mol). Para valores superiores al 98%, $W/F_{T_0} < 0$ valor que es físicamente inalcanzable.

Tabla 6.21. Valores de R_{pX} máximo para cada valor de P_s

P_s (%)	T (°C)	W/F_{T_0} (g.h/mol)	w_{Mg} (%)	R_{pX} (%)
84	511.6	9.12	0.80	18.21
86	512.8	7.68	0.81	18.33
88	514.1	6.28	0.82	18.44
90	515.4	4.91	0.83	18.53
92	516.7	3.59	0.83	18.62
94	512.5	2.28	0.83	18.64
96	519.3	1.02	0.85	18.76
98	520.6	-0.21	0.85	18.82
100	525.3	-1.37	0.87	18.88

Para la selección final del porcentaje de magnesio se han de tener en cuenta además de estos resultados, los alcanzados en el segundo diseño factorial. De estos se deduce que si se desean obtener paraselectividades elevadas, próximas al 100%, es necesario trabajar a temperaturas y tiempos espaciales bajos y con un grado elevado de agente modificador en el catalizador. Por el contrario, si se desean obtener R_{pX} elevados, hay que trabajar a elevadas temperaturas y tiempos espaciales muy bajos.

Dado que el criterio de selección fijado es lograr el máximo R_{pX} , para valores de P_s superiores al 90 %, las condiciones de trabajo deberán de ser próximas a los siguientes valores:

$$T = 520 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$W/F_{T_0} = 5 \text{ g.h/mol}$$

Por otra parte sobre R_{pX} apenas influye el porcentaje de magnesio, debido probablemente a que a partir de $w_{Mg} > 0.46 \%$ el grado de modificación provocado por el efecto de intercambio iónico deja de influir sobre el tamaño de los canales y que, por el contrario, continúa desactivando centros ácidos superficiales, favoreciendo P_s , lo que parece poner de manifiesto la necesidad de utilizar grados elevados de modificación. Por otro lado, en el estudio de la modificación con magnesio, se observó que grados de modificación superiores a 1 % apenas afectaban a P_s . A partir de todo lo dicho, se seleccionó un grado de modificación $w_{Mg} = 1.09 \%$, para el catalizador definitivo.

6.6.3. Propiedades físicas del catalizador definitiva seleccionado. Comparación entre el catalizador definitivo, el catalizador base y el catalizador base aglomerado

Con objeto de caracterizar lo más adecuadamente posible el catalizador definitivo se realizaron medidas de superficie específica por el método BET y de tamaño de macroporos por porosimetría de mercurio (apartado 9.5) indicándose los resultados en la tabla 6.22.

Tabla 6.22. Propiedades físicas del catalizador

Propiedad	Magnitud
Superficie específica (m^2/g) (BET)	108.5
Tamaño medio de poro (Å) (porosimetría de Hg)	8410

Es interesante resaltar que el tamaño medio de los macroporos ($\cong 1 \mu m$) es del orden de magnitud del tamaño del cristal, lo que parece indicar que el proceso de aglomeración da lugar a un catalizador de estructura macroporosa.

Asimismo se determinó la difusividad efectiva D_{ei} de las moléculas de metanol, tolueno y xileno, mediante la expresión:

$$D_{ei} = D_l \frac{\epsilon}{\tau} \quad [6.18]$$

La porosidad ε_m se calculó a partir de los datos obtenidos en la porosimetría de Hg y de otros trabajos anteriores (Serrano, 1990), determinándose la tortuosidad (τ_m) en un experimento de medida de la difusividad con argón a 70 °C. D_i representa la difusividad del componente i calculada como:

$$D_i = \frac{1}{\frac{1}{D_{mi}} + \frac{1}{D_{ki}}} \quad [6.19]$$

donde D_{mi} representa la difusividad molecular del componente i y D_{ki} su difusividad de Knudsen, calculadas a partir de las expresiones propuestas por Froment y Bischoff (1990). Los resultados a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 6.23.

Tabla 6.23 Valores de la difusividad efectiva para metanol, tolueno y xileno a diferentes temperaturas

Componente	T(K)	D_e (cm ² /s)
MeOH	733	0.0226
	773	0.0233
	813	0.0239
Tolueno	733	0.0125
	773	0.0129
	813	0.0133
Xileno *	733	0.0115
	773	0.0119
	813	0.0123

* El valor de D_{ei} en macro y meso poros es el mismo para los tres isómeros.

Como era de esperar, la difusividad efectiva en el catalizador aumenta al disminuir el tamaño de la molécula.

En la tabla 6.24 se recogen las superficies específicas calculadas por el método BET para el catalizador definitivo, el catalizador base y el catalizador base aglomerado.

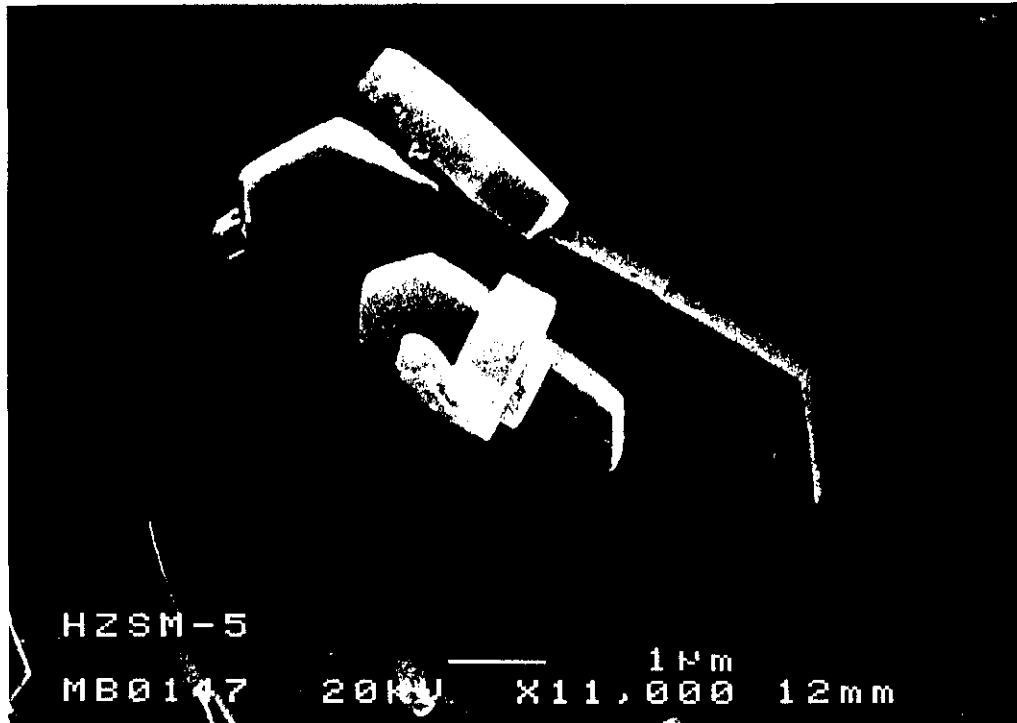
Tabla 6.28. Superficie específica de los catalizadores definitivo, base y base aglomerado

Catalizador	Superficie específica (m ² /g)
Definitivo	108.5
Base aglomerado	157.8
Base	408.6

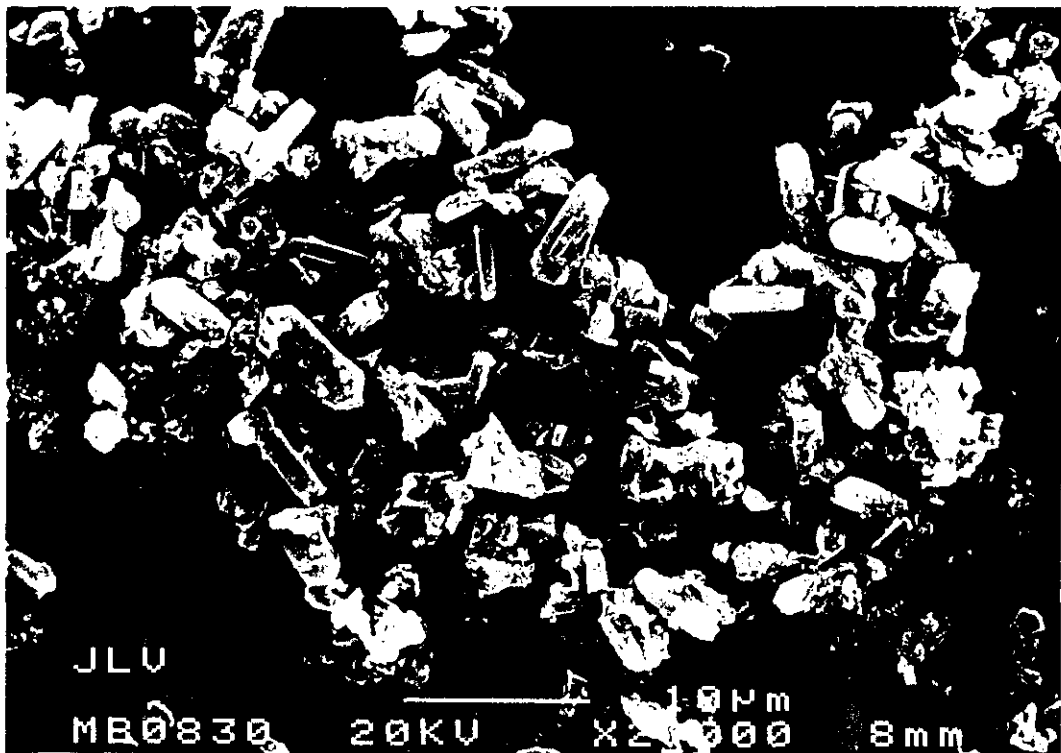
La gran variación de superficie específica observada en el catalizador base aglomerado frente al mismo sin aglomerar, se debe no sólo a la presencia de aglomerante, de menor superficie específica, sino también al taponamiento que éste ejerce sobre la estructura porosa de la zeolita. La modificación posterior que sufre este catalizador incrementa este efecto por la deposición del agente modificador sobre la superficie externa de la zeolita libre de aglomerante.

También se analizaron las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (apartado 9.5.4.) de los tres catalizadores (figura 6.44). En las mismas se puede observar el efecto de la aglomeración sobre los cristales de zeolita ZSM-5, así como la deposición del agente modificador, ya comentada, que da lugar al recubrimiento de la superficie de la misma.

Asimismo, en las figuras 6.44 y 6.45 se comparan la acidez y la distribución de la fuerza ácida de los tres catalizadores seleccionados, apreciándose como la aglomeración modifica esta última pero no la acidez total del catalizador, mientras que la modificación con magnesio provoca una disminución tanto de la cantidad de centros ácidos como de su fuerza, haciendo variar incluso la distribución binodal de los mismos.

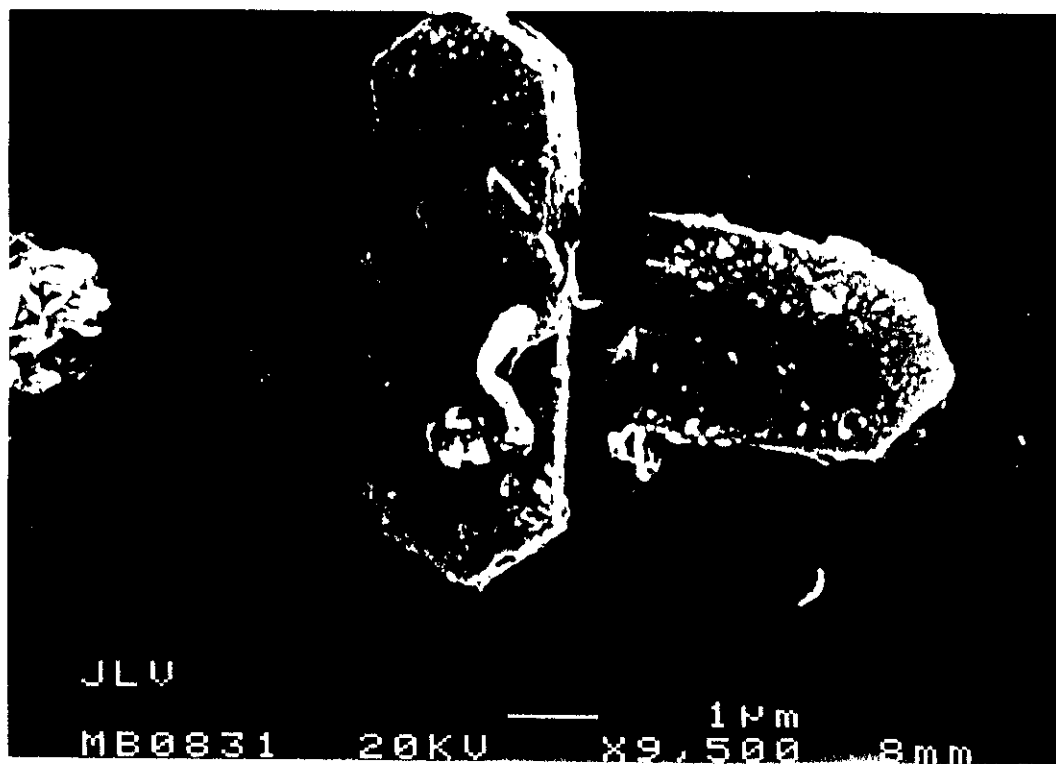


a) Catalizador base



b) Catalizador base aglomerado

Figura 6.41. Microfotografías de los tres catalizadores comparados



c) Catalizador definitivo

Figura 6.41 (continuación). Microfotografías de los tres catalizadores comparados

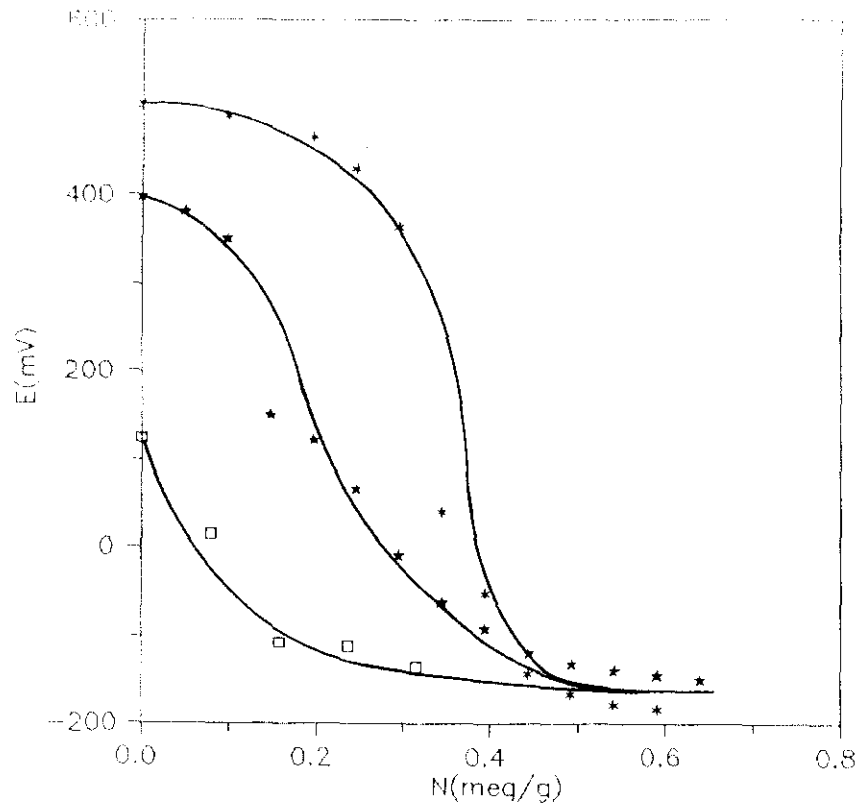


Figura 6.45. Curvas de valoración potenciométricas de los catalizadores:
 * base; ★ base aglomerado y □ definitivo

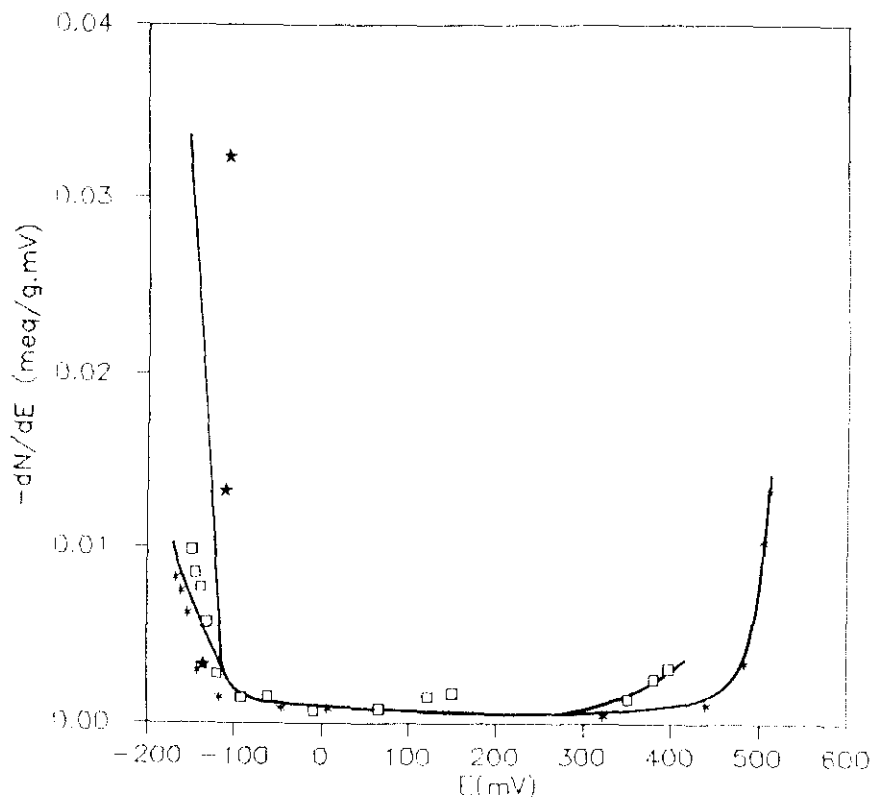


Figura 6.46. Curvas de distribución de fuerza ácida de los catalizadores:
 * base; ★ base aglomerado y □ definitivo

6.7. ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético de la reacción de alquilación de tolueno con metanol, se dividió en dos etapas:

- Cinética de las reacciones sobre zeolita ZSM-5 en polvo sin aglomerar ni modificar.
- Cinética de las reacciones sobre el catalizador de zeolita ZSM-5 aglomerada y modificada.

Con la primera de ellas, se pretende deducir un mecanismo que describa las reacciones implicadas en nuestro estudio y un conjunto de ecuaciones cinéticas para las mismas; con la segunda, evaluar las constantes cinéticas y la influencia de las etapas de transporte en el catalizador modificado y aglomerado.

6.7.1. ZSM-5 en polvo: modelo cinético controlado por las etapas químicas

Los datos utilizados en este apartado se han obtenido en los experimentos previos realizados con zeolita ZSM-5 a 450 °C a diferentes tiempos espaciales (tabla 5.3), diferentes relaciones Tol/MeOH (tabla 5.4) y diferentes fracciones molares de nitrógeno en el alimento (tabla 5.5).

Dado que los canales de la zeolita ZSM-5 tienen un diámetro análogo al de las moléculas implicadas en el proceso, los parámetros cinéticos que se obtengan han de incluir forzosamente el efecto difusional. Este tratamiento ha sido utilizado por otros autores: Bhavikatti y Patwardan (1981), Lee y Wang (1985), Nayak y Riekart (1986), Chang y col. (1987), Hsu y col. (1988), y Prasada Rao y col. (1989), para diferentes reacciones.

Para facilitar la presentación del tratamiento, se utiliza la siguiente nomenclatura:

- T: tolueno
- B: benceno
- X: xileno
- p-X: p-xileno

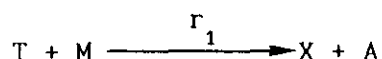
mo-X: meta y orto-xileno

M: metanol

HG: hidrocarburos gaseosos

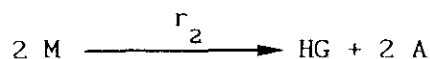
A: agua

Teniendo en cuenta los productos obtenidos, además de la reacción principal de alquilación de tolueno con metanol:



se han incluido en el esquema las siguientes reacciones secundarias:

- Descomposición de metanol a olefinas gaseosas:



- Desproporción de tolueno a benceno y xileno:



- Desalquilación de xilenos a toluenos e hidrocarburos gaseosos:



En este esquema no se han incluido otras reacciones como la formación de etiltolueno o trimetilbenceno, dados los reducidos rendimientos obtenidos para estos productos.

La reacción de desproporción del tolueno se ha supuesto irreversible dado que la curva de distribución de benceno es siempre creciente, sin que se aprecie una tendencia asintótica (figuras 6.3a, 6.4a y 6.5a); esta simplificación ha sido utilizada por otros autores que trabajaron a bajos valores de conversión (Meshram y Ratnasamy (1983), Nayak y Riekert (1986), Chang y col. (1987) y Do (1990)).

De acuerdo con la estequiometría de las reacciones anteriores, las velocidades netas de desaparición de reaccionantes y de aparición de pro-

ductos se expresan de la forma:

$$-R_T = \frac{dX_T}{d(W/F_{T_0})} = r_1 + r_3 - r_4 \quad [6.20]$$

$$-R_M = \frac{dX_M}{d(W/F_{T_0})} = (\text{Tol/MeOH})(r_1 + r_2) \quad [6.21]$$

$$R_X = \frac{dx_X}{d(W/F_{T_0})} = r_1 + 0.5 r_3 - r_4 \quad [6.22]$$

$$R_B = \frac{dx_B}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 r_3 \quad [6.23]$$

$$R_{HG} = \frac{dx_{HG}}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 (\text{Tol/MeOH}) r_2 + 0.5 r_4 \quad [6.24]$$

donde F_{T_0} representa el caudal molar de tolueno alimentado; W , el peso de catalizador; X_T y X_M , las conversiones de tolueno y metanol, respectivamente; y , x_X , x_B y x_{HG} , los rendimientos de xilenos, benceno e hidrocarburos gaseosos, respectivamente, referidos a los moles de tolueno iniciales.

Estas ecuaciones diferenciales deben satisfacer las condiciones límite:

$$t = 0; \quad X_T = X_M = 0; \quad x_X = x_B = x_{HG} = 0 \quad [6.25]$$

Dada la importancia de las reacciones secundarias, en especial la de formación de hidrocarburos a partir de metanol, en las que tiene lugar un importante cambio en el número de moles, el caudal molar total N , variará durante la reacción. Por ello, es conveniente expresar éste en función de las conversiones y rendimientos en cada instante. Mediante un balance de materia se deduce la siguiente expresión:

$$N = F_{T_0} \left[\left(1 + \frac{1}{\text{Tol/MeOH}} \right) \frac{(1 - z_{TM})}{z_{TM}} + \frac{1}{\text{Tol/MeOH}} + (1 - X_T) + x_B + x_{HG} + x_X \right] \quad [6.26]$$

donde z_{TM} es la fracción molar de la mezcla tolueno-metanol en el alimento (igual a 1 si éste no se diluye con nitrógeno).

Por consiguiente, las presiones parciales de cada componente en cada instante serán, para una presión media de 0.93 atm:

$$p_T = 0.93 \frac{(1 - X_T) F_{T_0}}{N} = 0.93 y_T \quad [6.27]$$

$$p_M = 0.93 \frac{(1 - X_M) F_{T_0}}{(Tol/MeOH) N} = 0.93 y_M \quad [6.28]$$

$$p_X = 0.93 \frac{X_M}{N} F_{T_0} = 0.93 y_X \quad [6.29]$$

$$p_B = 0.93 \frac{X_B}{N} F_{T_0} = 0.93 y_B \quad [6.30]$$

$$p_{HG} = 0.93 \frac{X_{HG}}{N} F_{T_0} = 0.93 y_{HG} \quad [6.31]$$

$$p_A = 0.93 \frac{X_A F_{T_0}}{(Tol/MeOH) N} = 0.93 y_A \quad [6.32]$$

donde y_i es la fracción molar de cada componente i en la mezcla gaseosa.

Para la expresión de las ecuaciones cinéticas se han supuesto reacciones irreversibles en todos los casos, siendo de orden 1 para las reacciones de desproporción de tolueno y desalquilación de xilenos y tolueno:

$$r_3 = k_3 p_T \quad [6.33]$$

$$r_4 = k_4 p_X \quad [6.34]$$

Para la reacción de descomposición de metanol a HG se ha considerado una cinética de tipo potencial:

$$r_2 = k_2 p_M^k \quad [6.35]$$

en la que k , orden de reacción, se utilizó como parámetro del ajuste.

Para la ecuación de velocidad de la reacción de alquilación de tolueno con metanol, se consideraron modelos potenciales e hiperbólicos:

- Potenciales: Ecuación cinética de la forma:

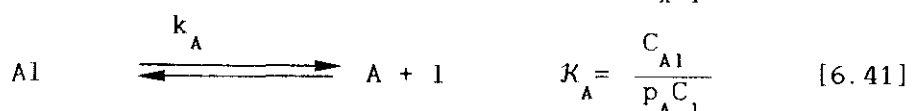
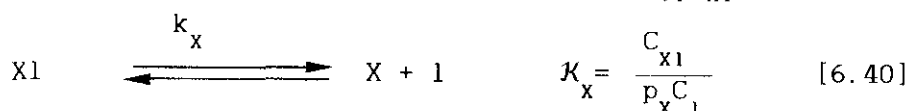
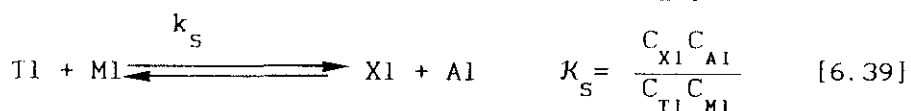
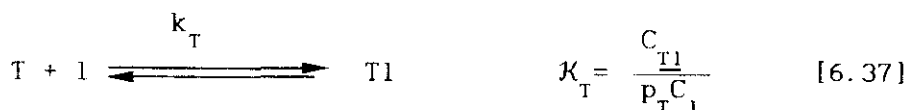
$$r_1 = k_1 p_T^n p_M^m \quad [6.36]$$

donde n y m son los órdenes de reacción del tolueno y del metanol, respectivamente.

- Hiperbólicos: La elevada selectividad hacia xilenos permite suponer en ellos despreciables todos los términos de adsorción correspondientes a especies que no intervengan en la reacción principal de alquilación (benzeno, hidrocarburos gaseosos, etc.).

Se han considerado dos tipos de modelos:

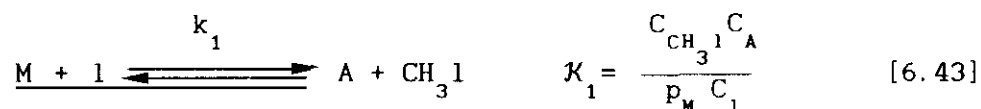
* Modelo L-H-H-W, sobre dos centros activos (H), que transcurre a través de las cinco etapas siguientes:



relacionándose la constante de equilibrio de la reacción con las correspondientes a cada etapa por la expresión:

$$K_{eq} = \frac{K_T K_M K_S}{K_X K_A} \quad [6.42]$$

* Modelo L-H-H-W, sobre un centro activo (mecanismo tipo Rideal) (R), ya aplicado por Fraenkel (1990) para describir cualitativamente esta reacción:



y donde $K_{eq} = K_1 K_2 / K_3$

Admitiendo la aproximación de estado estacionario y teniendo en cuenta que la concentración total (C_T) de centros activos es constante e igual a :

$$C_T = C_I + C_{TI} + C_{MI} + C_{XI} + C_{AI} \quad [6.46]$$

en el primer caso, y a:

$$C_T = C_I + C_{CH_3I} + C_{XI} \quad [6.47]$$

en el segundo, se deduce las siguientes expresiones considerando diferentes etapas controlantes (Froment, 1990):

1) Modelo H:

- Adsorción de tolueno (H1):

$$r_1 = \frac{k_T (p_T - p_X p_A / p_M)}{(1 + (K_T / K_{eq}) (p_X p_A / p_M) + K_M p_M + K_X p_X + K_A p_A)} \quad [6.48]$$

- Adsorción de metanol (H2):

$$r_1 = \frac{k_M (p_M - p_X p_A / p_T)}{(1 + (K_M / K_{eq}) (p_X p_A / p_T) + K_T p_T + K_X p_X + K_A p_A)} \quad [6.49]$$

- *Reacción química superficial (H3):*

$$r_1 = \frac{k_S K_M K_T (p_T p_M - p_X p_A / K_{eq})}{(1 + K_T p_T + K_M p_M + K_X p_X + K_A p_A)^2} \quad [6.50]$$

Dado que la reacción de alquilación de tolueno presenta una K_{eq} elevada (Apartado 9.1) puede suponerse despreciable el término p_A / K_{eq} de forma que la ecuación [6.50] se reduce a:

$$r_1 = \frac{k_S K_M K_T p_T p_M}{(1 + K_T p_T + K_M p_M + K_X p_X + K_A p_A)^2} \quad [6.50a]$$

Desorción de xileno (H4):

$$r_1 = \frac{k_X K_{eq} (p_T p_X / p_A)}{(1 + K_X K_{eq} (p_T p_X / p_A) + K_T p_T + K_M p_M + K_A p_A)} \quad [6.51]$$

Desorción de agua (H5):

$$r_1 = \frac{k_A K_{eq} (p_T p_A / p_X)}{(1 + K_A K_{eq} (p_T p_A / p_X) + K_T p_T + K_M p_M + K_X p_X)} \quad [6.52]$$

2) Modelo R:

Del mismo modo y teniendo en cuenta, según Fraenkel (1990), la gran velocidad de desorción de los xilenos, se deduce:

- *Adsorción de metanol (R1):*

$$r_1 = \frac{k_1 (p_M - K_1 / K_{eq} (p_A p_X / p_T))}{1 + (p_X p_A / p_M) K_1 K_{eq} + K_3 p_X} \quad [6.53]$$

- *Reacción química superficial (R2):*

$$r_1 = \frac{k_2 K_1 (p_T p_H / p_A)}{(1 + K_3 p_X + K_1 p_H / p_A)} \quad [6.54]$$

El ajuste de los resultados experimentales a las diferentes ecuaciones cinéticas se ha realizado por integración numérica aplicando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, combinado con el algoritmo de Marquardt (1963) como técnica de regresión no lineal, a fin de obtener los valores de los parámetros que hacen mínima la función objetivo (S), definida en función de las fracciones molares (y_{exp}) en la corriente producto:

$$S = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[(y_T)_i - (y_{\text{exp}})_j \right]^2 \quad [6.56]$$

para los tres componentes claves seleccionados: tolueno, xilenos y benceno.

En la tabla 6.25 se resumen los resultados obtenidos con los diferentes modelos investigados, recogiendo el error relativo medio referido a los tres componentes (E_M), así como el valor del parámetro S.

Comparando ambos tipos de modelos, se observa que los resultados proporcionados por los modelos hiperbólicos no superan a los obtenidos con los modelos potenciales. En todos los casos el error medio de la predicción es superior al 9%; esto puede explicarse por la baja concentración de metanol en los productos de reacción, lo que provoca que las velocidades de reacción que contienen la presión parcial de éste no sean estimadas adecuadamente.

Por esta razón y teniendo en cuenta la complejidad matemática asociada a los modelos hiperbólicos, se descartaron, adoptando para el resto de la investigación los modelos potenciales.

Dentro de estos se alcanza el mejor ajuste con órdenes de reacción n, m y k iguales a 1, 1 y 2 respectivamente, siendo el error medio de 9.00 %.

Tabla 6.25. Resultado de los ajustes a los diferentes modelo

Modelos potenciales					
Modelo	n	m	k	E_M (%)	S
1	1	1	1	9.10	0.3706
2	0	1	1	11.43	0.5566
3	0.5	1	1	12.85	0.6641
4	1.5	1	1	8.79	0.3550
5	2	1	1	9.58	0.3863
6	1	0	1	14.92	1.0430
7	1	2	1	11.17	0.5964
8	1	3	1	13.51	0.9840
9	1	1	2	9.00	0.3381
10	1	1	3	10.44	0.4330
11	1.5	1	2	10.15	0.3966
Modelos hiperbólicos					
Modelo	Tipo		E_M (%)	S	
12	H1		9.80	0.3514	
13	H2		13.28	0.7247	
14	H3		9.15	0.3697	
15	H4		9.37	0.3691	
16	H5		10.36	0.4267	
17	R1		11.57	0.5595	
18	R2		11.25	0.4432	

El valor de $k = 2$, está de acuerdo con el mecanismo de la reacción de descomposición de metanol, puesto que para que esta se pueda llevar a cabo es necesario el choque de dos moléculas del mismo. Este resultado coincide también con lo observado por otros autores que estudiaron el mecanismo de descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos a través de dimetiléter (Chang y Silvestri, 1977).

En la figura 6.47 se representan las fracciones molares de tolueno, xileno y benceno calculadas por integración de las ecuaciones diferenciales frente a los correspondientes valores experimentales. Todos los puntos quedan prácticamente dentro de la franja de error del 10%.

6.7.2. Zeolita ZSM-5 aglomerada y modificada: modelo cinético considerando las etapas de difusión interna:

Los experimentos cinéticos se han realizado a tres temperaturas y con diferentes tiempos espaciales y diferentes composiciones del alimento (relación Tol/MeOH) para cada una de ellas, tal como se muestra en la tabla 6.26.

Tabla 6.26. Condiciones operativas de los experimentos cinéticos realizados con el catalizador definitivo

Tol/MeOH	W/F _{T₀} (g.h/mol)	T(°C)
2	5.4 10.8 16.2 21.6 27.0	460°, 500°, 550°C
1	18.6	460°, 500°, 550°C
3	15.40	460°, 500°, 550°C
4	15.00	460°, 500°, 550°C

En las figuras 6.48 y 6.49 se representan los resultados obtenidos en dichos experimentos (tablas 5.31 a 5.54). En ellas se aprecian los siguientes hechos significativos:

i) Extrapolando a tiempo espacial cero la paraselectividad tiende hacia 100% (figura 6.48). Esto indica que el grado de bloqueo de la estructura de la zeolita es tan elevado que el único isómero capaz de difundirse

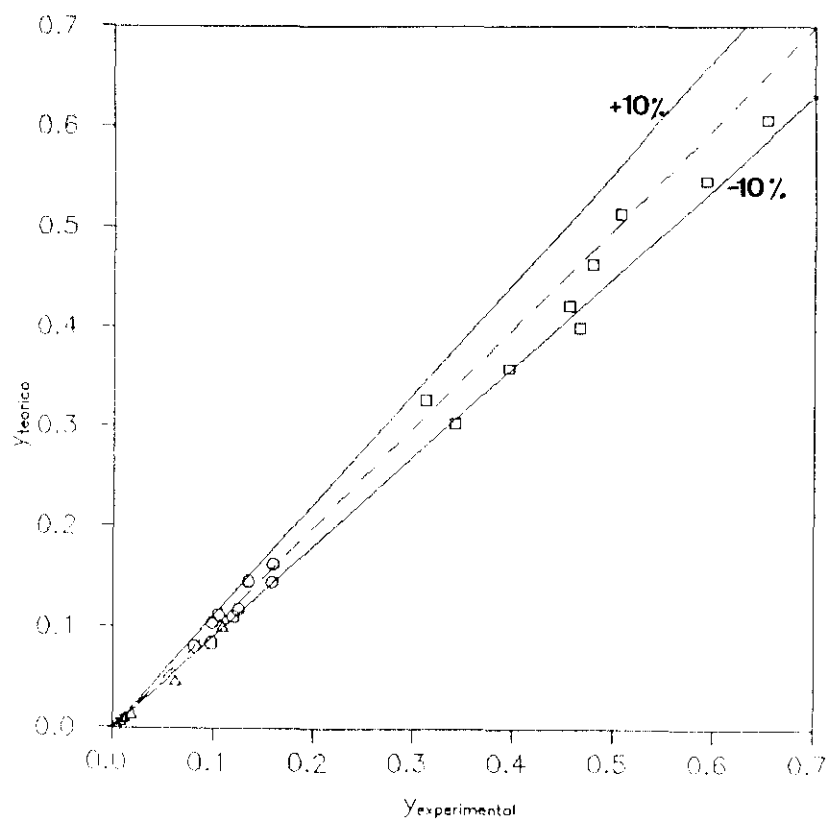


Figura 6.47. Comparación entre los resultados experimentales ($y_{\text{experimental}}$) y los predichos por el modelo cinético ($y_{\text{teórico}}$): □ tolueno; △ benceno, y; ○ p-xileno.

hacia el exterior es el p-xileno, por lo que los isómeros meta y orto que se obtienen a mayores tiempos espaciales deben originarse por isomerización del p-xileno sobre los centros ácidos superficiales.

ii) La conversión de tolueno es superior a la temperatura intermedia de 500°C, lo que indica la importancia de las reacciones secundarias de formación de este compuesto a partir de xileno. Este hecho se corrobora con la existencia de otro máximo de concentración de xileno a esta temperatura para un tiempo espacial similar.

iii) La presencia de benceno en el producto de reacción, procedente de reacciones secundarias, aumenta con la temperatura, producido en reacciones secundarias.

De acuerdo con estos resultados se han considerado las siguientes reacciones:

- Reacciones seleccionadas en la etapa anterior, en las que el xileno se ha sustituido por el p-xileno, isómero presente en proporción muy superior en el producto de reacción, y único capaz de difundirse a través de la estructura del catalizador modificado.

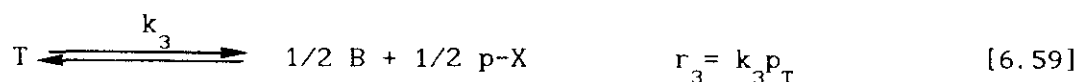
a) Alquilación de tolueno:



b) Descomposición de metanol:



c) Desproporción de tolueno:



d) Desalquilación de paraxileno:



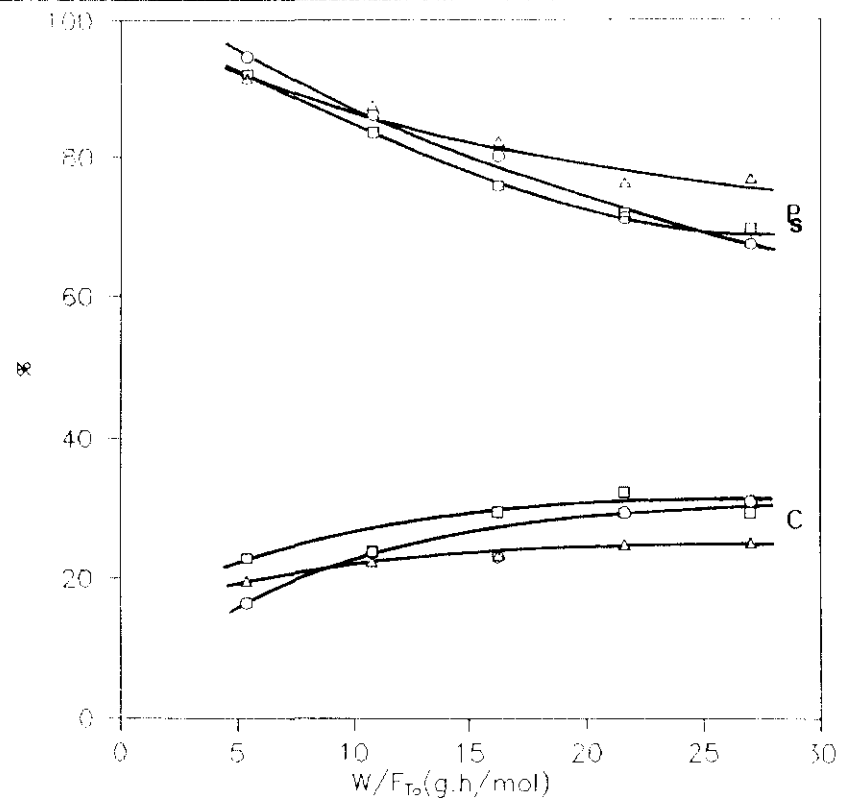


Figura 6.48. Variación de la conversión de tolueno y de la paraselectividad con el tiempo espacial para una razón Tol/MeOH=2.
460 °C; 500 °C y 540 °C

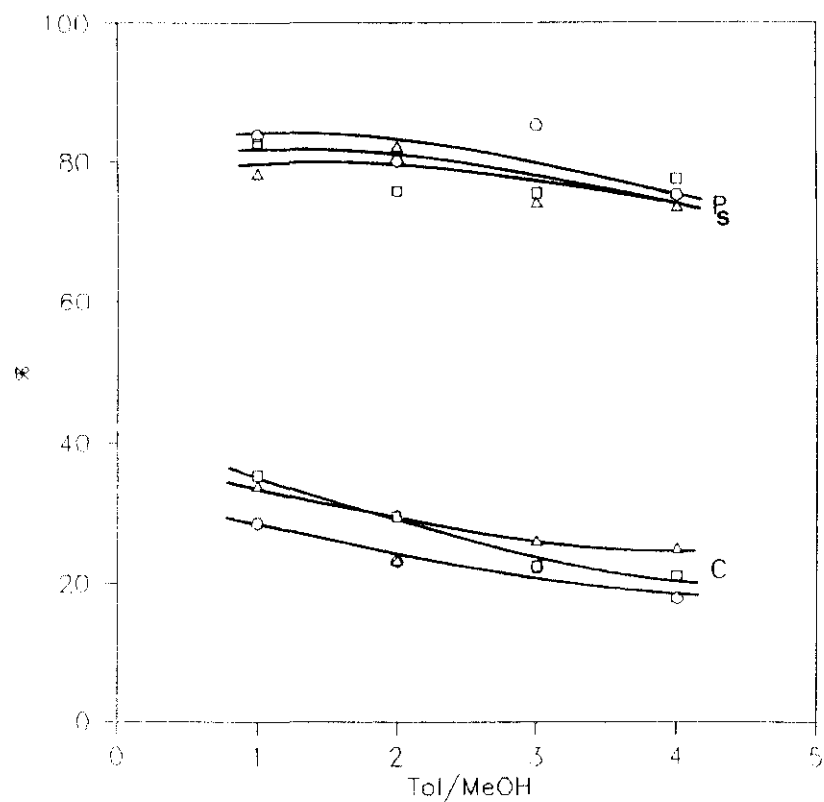
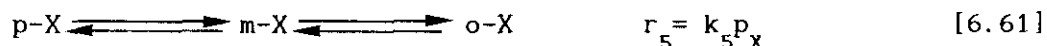


Figura 6.49. Variación de la conversión de tolueno y de la paraselectividad con la razón Tol/MeOH para un tiempo espacial aproximado de 16 g.h/mol. 460 °C; 500 °C y 540 °C

e) *Reacción de isomerización superficial de p-xileno*; según el siguiente esquema lineal (Cortés y Corma, 1978):



Las reacciones a), c) y d), al producirse en el interior de la zeolita ZSM-5, están afectadas por la difusión interna por lo que se utilizará un factor de efectividad para cada una de ellas (η_1 , η_3 y η_4 , respectivamente) que exprese dicha acción. Para la reacción b) no se ha considerado necesaria la inclusión de un factor de efectividad, dado que, por su pequeño tamaño molecular, el metanol es el único componente capaz de difundirse a través de los dos tipos de canales de esta zeolita (selectividad por tráfico molecular).

Los factores de efectividad de las reacciones a) y c) han de ser menores que la unidad por ser el tolueno y el metanol reaccionantes, mientras que el correspondiente a la reacción d) ha de ser mayor que uno, dado el carácter de producto del p-xileno, lo que provoca que su concentración en el interior de la estructura sea mayor que en la superficie.

Teniendo en cuenta el esquema de reacciones planteado, las velocidades netas de producción de los diferentes componentes se expresan de la forma:

$$-R_T = \frac{dX_T}{d(W/F_{T_0})} = \eta_1 r_1 + \eta_3 r_3 - \eta_4 r_4 \quad [6.62]$$

$$-R_M = \frac{dX_M}{d(W/F_{T_0})} = \text{Tol/MeOH}(\eta_1 r_1 + r_2) \quad [6.63]$$

$$R_{p-x} = \frac{dx_{p-x}}{d(W/F_{T_0})} = \eta_1 r_1 + 0.5 \eta_3 r_3 - \eta_4 r_4 - r_5 \quad [6.64]$$

$$R_B = \frac{dx_B}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 \eta_3 r_3 \quad [6.65]$$

$$R_{\text{mo-x}} = \frac{dx_{\text{mo-x}}}{d(W/F_{T_0})} = r_5 \quad [6.66]$$

$$R_{\text{HG}} = \frac{dx_{\text{HG}}}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 (\text{Tol/MeOH}) r_2 + 0.5 \eta_4 r_4 \quad [6.67]$$

Estas ecuaciones diferenciales deben satisfacer las condiciones límite:

$$t = 0; \quad X_T = X_M = 0; \quad x_X = x_B = x_{\text{HG}} = 0$$

Dada la baja concentración de meta y orto-xileno se ha optado por agrupar en un único componente ambos isómeros. Asimismo, dado el gran alejamiento de las condiciones de equilibrio se ha considerado que la reacción de isomerización se comporta como irreversible. Además dado el carácter monomolecular de ésta se la consideró de primer orden.

El conjunto de ecuaciones que constituye el modelo cinético se ha integrado numéricamente mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Los valores de los parámetros que aparecen en ellas, constantes cinéticas y factores de efectividad, se han deducido mediante regresión no lineal aplicando el algoritmo de Marquardt, de modo que se minimice la función objetivo (ecuación [6.56]):

$$S = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[(y_T) - (y_{\text{exp}}) \right]^2$$

Los primeros ajustes a cada temperatura mostraron que el valor del factor de efectividad de la reacción principal, η_1 prácticamente igual a la unidad, superior a 0.98; por ello se optó por suponer $\eta_1 = 1$.

Los resultados experimentales obtenidos a diferentes temperaturas se han ajustado simultáneamente, suponiendo que las constantes cinéticas varían con la temperatura según ecuaciones de tipo Arrhenius.

En la tabla 6.27 se recogen los valores de los parámetros que proporcionan el mejor ajuste de los resultados experimentales, así como su límite de variación calculado para un nivel de confianza del 95% (Himmelblau, 1969). Asimismo, en la tabla 6.28 se resumen los valores de los fac-

tores de efectividad η_3 y η_4 para las tres temperaturas estudiadas.

Tabla 6.27. Modelo cinético controlado por la difusión interna. Valores de los parámetros cinéticos

Parámetro	Factor preexponencial	E_a (kJ/mol)
k_1	$403 \pm 5 \text{ mol/g.h.atm}^2$	45.7 ± 0.4
k_2	$1346 \pm 64 \text{ mol/g.h.atm}^2$	50.6 ± 0.5
k_3	$96.2 \pm 1 \text{ mol/g.h.atm}$	59.0 ± 0.5
k_4	$0.3815 \pm 0.05 \text{ mol/g.h.atm}$	19.6 ± 0.7
k_5	$46.94 \pm 0.5 \text{ mol/g.h.atm}$	48.9 ± 0.3

Tabla 6.28. Valores de los factores de efectividad η_3 y η_4 en función de la temperatura

T (°C)	η_3	η_4
460	0.7781 ± 0.117	2.977 ± 1.10
500	0.5355 ± 0.170	3.212 ± 0.59
540	0.4470 ± 0.320	3.201 ± 0.97

En la figura 6.50 se representa la fracción molar de tolueno experimental frente a los valores calculados a partir del modelo para las mismas condiciones de operación. Todos los puntos quedan dentro de una franja del $\pm 8\%$.

En la figura 6.51 se efectúa la misma representación para la fracción molar de p-xileno. En este caso el error es más elevado, quedando la mayoría de los puntos en una zona de $\pm 15\%$.

A continuación se analizan los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros más significativos.

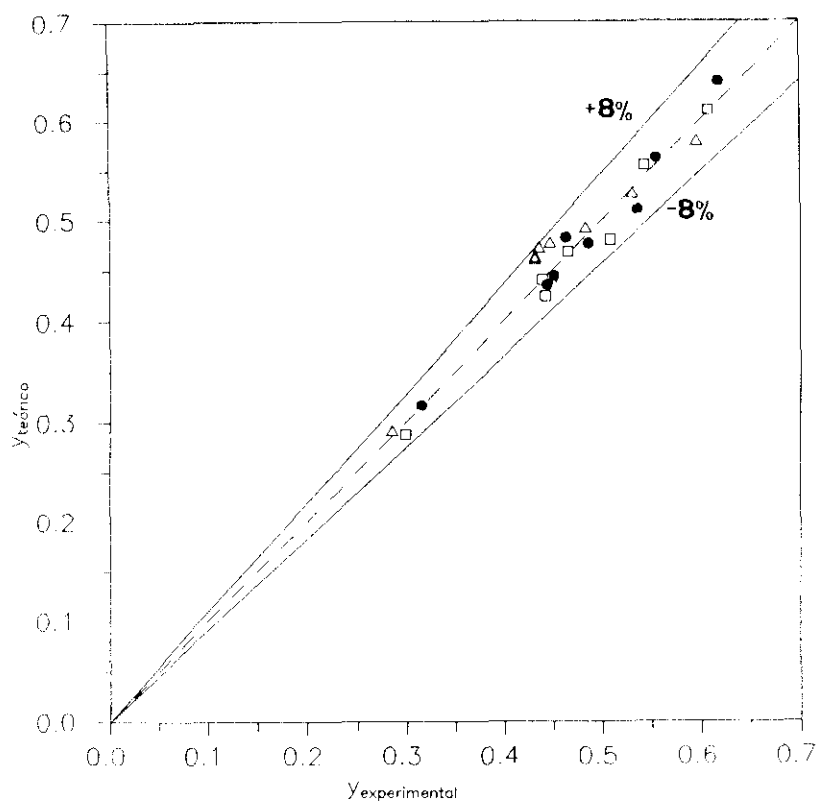


Figura 6.50. Comparación entre la fracción molar de tolueno experimental frente a los valores calculados a partir del modelo propuesto. ● 460 °C; □ 500 °C y △ 540 °C

- Constante cinética de alquilación (k_1):

La energía de activación obtenida (45.7 kJ/mol) es inferior a la apuntada por otros autores. Concretamente Rao y col. (1991) obtuvieron un valor de 79.83 kJ/mol en el mismo intervalo de temperaturas para la zeolita ZSM-5 sintetizada a partir de arroz. Wang y col. (1986) para la zeolita Y obtuvieron un valor de 71.5 kJ/mol mientras que Prasada Rao y col. (1989) obtuvieron una energía de 60.52 kJ/mol utilizando la zeolita HZSM-8.

- Constante cinética de isomerización (k_5):

A las tres temperaturas de trabajo, la relación k_1/k_5 obtenida fue próxima a 9, en concordancia con los resultados de Young y col. (1982) que observaron que esta razón era siempre superior a 3, cuando utilizaban zeolita ZSM-5 modificada.

La energía de activación obtenida para k_5 (\cong 49 kJ/mol) está comprendida entre las propuestas por Rao y col. (1991) para zeolita ZSM-5 sin modificar (28.3 kJ/mol) y Serrano (1990) para una zeolita HZSM-5 sobre la que se realizó una modificación mixta magnesio-silicio (69.2 kJ/mol), lo que parece indicar que existe una relación directa entre el valor de la energía de activación de la reacción de isomerización y el grado de modificación de la zeolita.

- Factores de efectividad η_3 y η_4 :

El factor de efectividad de la desproporción de tolueno es inferior a uno, como era de esperar por el mayor valor de la energía de activación de los procesos químicos frente a la de los procesos difusionales, que disminuye al crecer la temperatura.

Para el factor de efectividad de la reacción de desalquilación de p-xileno, η_4 , se obtiene un efecto parecido pero en sentido contrario que se explica de igual modo, dado que el p-xileno es un producto de reacción.

6.8. ESTUDIO DE LA DESACTIVACION DEL CATALIZADOR

Se realizaron veinticuatro experimentos cada uno con una duración total de 6.5 h, variando la temperatura de reacción, el tiempo espacial y la composición del alimento (tablas 5.31 a 5.54) con objeto de determinar la influencia de la deposición de coque sobre las propiedades del catalizador seleccionado.

6.8.1. Influencia sobre la conversión de tolueno

En las figuras 6.52, 6.53 y 6.54 se analiza la influencia de la desactivación sobre este parámetro a diferentes tiempos espaciales, para temperaturas de 460, 500 y 540 °C, respectivamente. Asimismo en la figuras 6.55, 6.56 y 6.57 se muestra el efecto de la desactivación a diferentes razones Tol/MeOH para las mismas temperaturas y tiempos espaciales próximos a 16 g.h/mol.

En todos los casos se observa que al aumentar el tiempo de operación el catalizador va perdiendo actividad catalítica.

Hay que destacar dos hechos:

- A una temperatura dada, al aumentar el tiempo espacial se favorece la desactivación del catalizador.

- Un aumento de la razón Tol/MeOH en el alimento conduce a una menor desactivación.

Estos resultados indican una relación directa entre el metanol, o un producto intermedio procedente de su descomposición, y la desactivación del catalizador.

6.8.2. Influencia sobre la paraselectividad

En las figuras 6.58, 6.59 y 6.60 se representa la paraselectividad frente al tiempo de reacción con el tiempo espacial como parámetro para cada una de las temperaturas estudiadas, 460, 500 y 540 °C, respectivamente. Del mismo modo, en las figuras 6.61, 6.62 y 6.63 se efectúa la misma representación con la razón Tol/MeOH como parámetro.

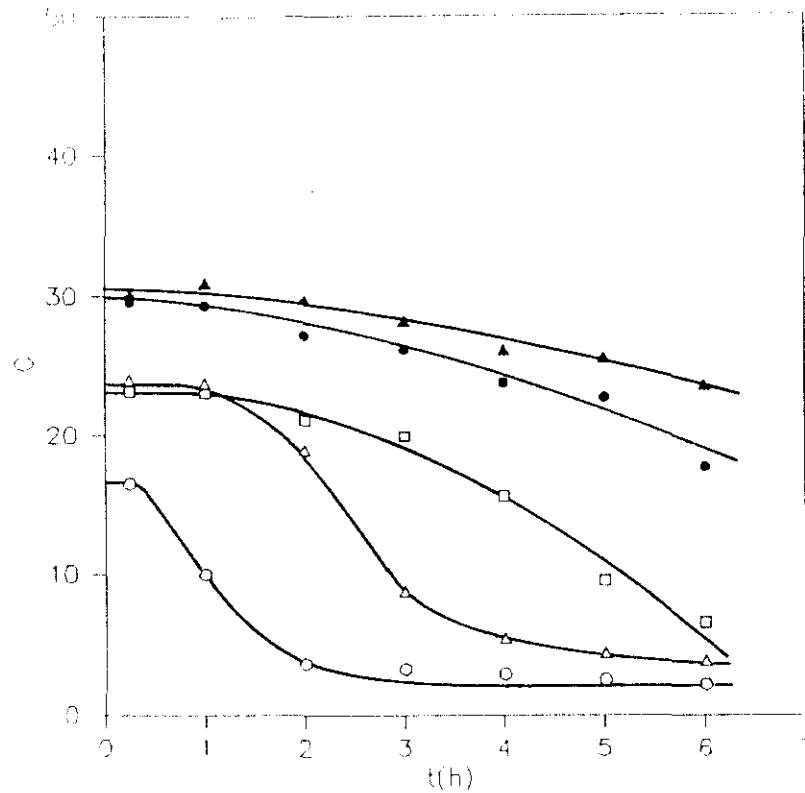


Figura 6.52. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 460 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

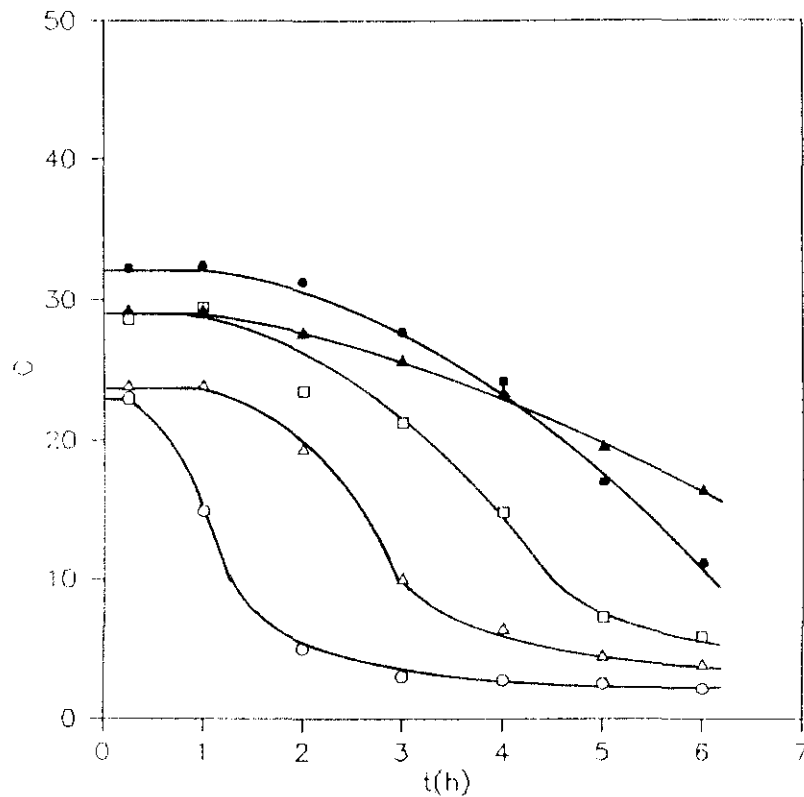


Figura 6.53. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 500 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

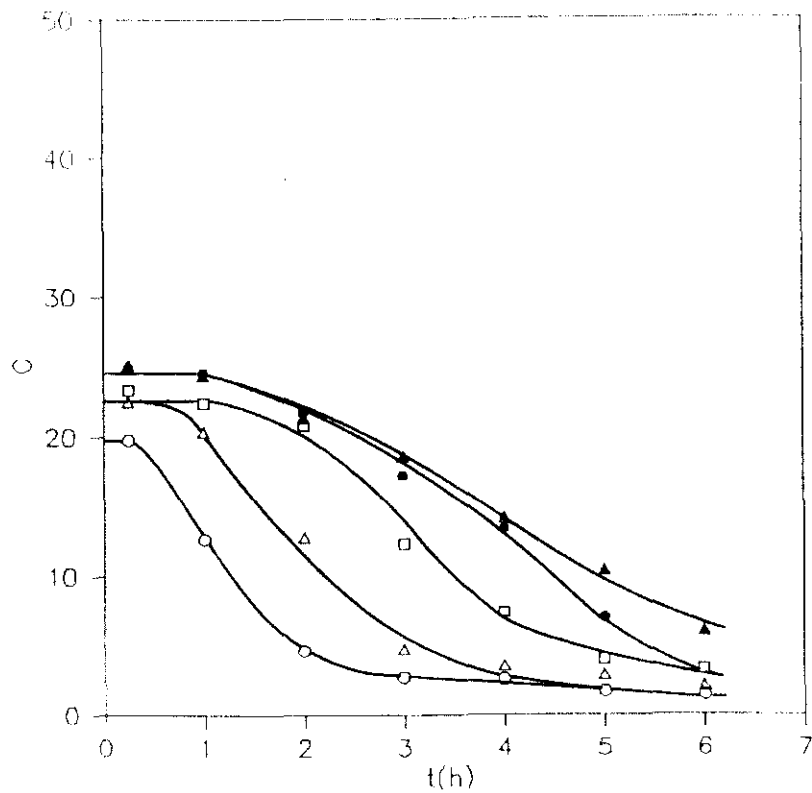


Figura 6.54. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 540 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

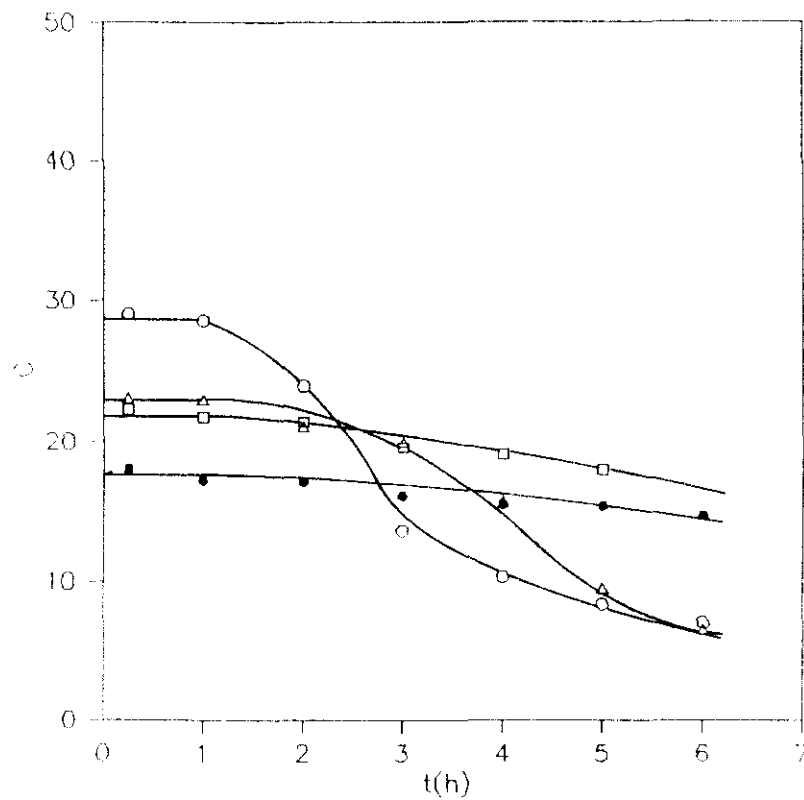


Figura 6.55. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 460 °C, para diferentes razones molares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. ○ 1; △ 2; □ 3 y ● 4

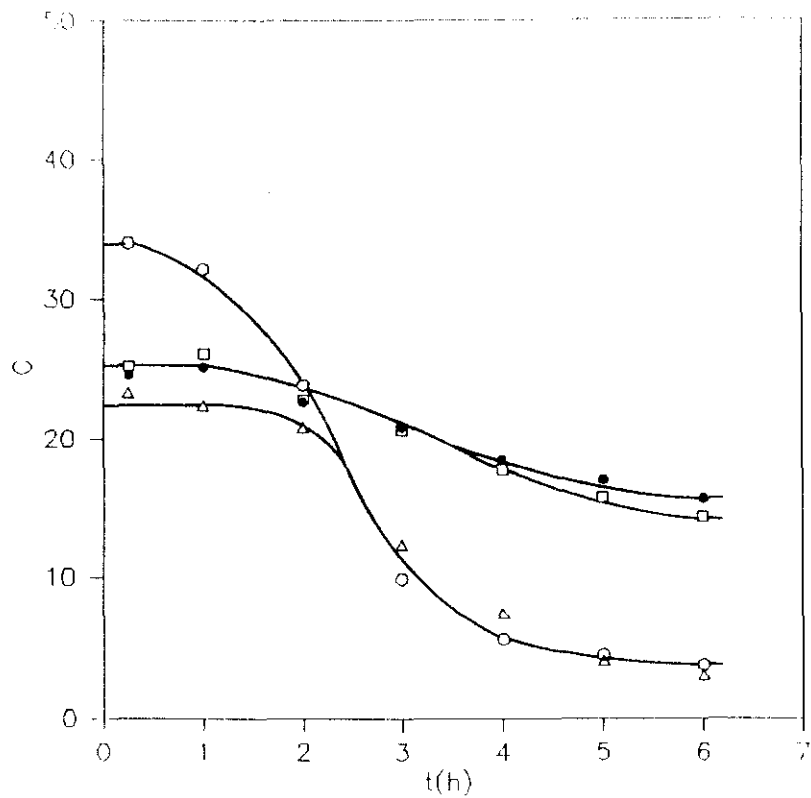


Figura 6.56. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 500 °C, para diferentes razones molares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. ○ 1; △ 2; □ 3 y ● 4

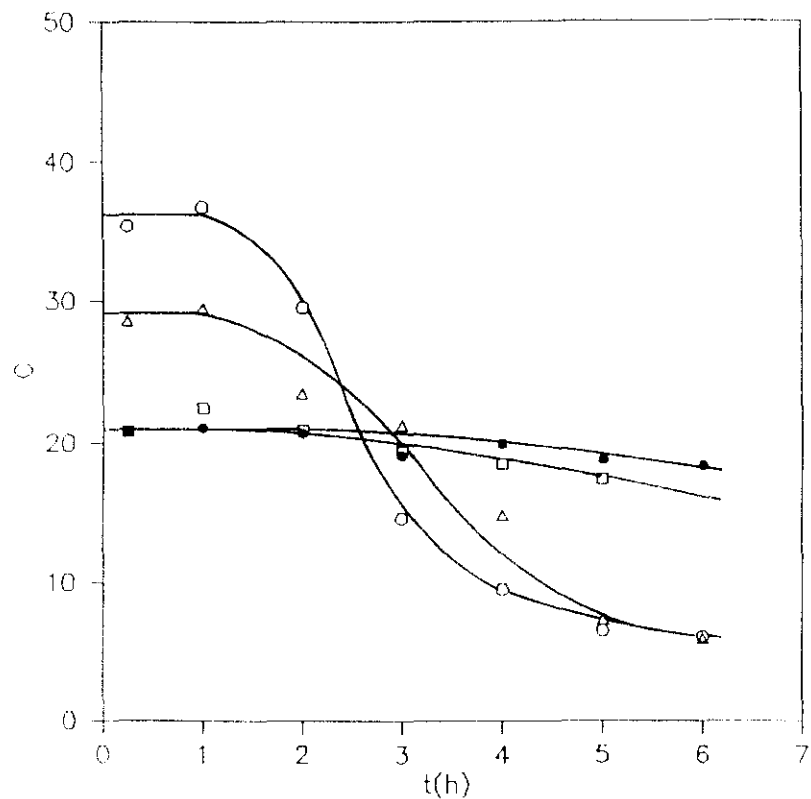


Figura 6.57. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la conversión de tolueno a 540 °C, para diferentes razones molares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. (○) 1; △ 2; □ 3 y ● 4

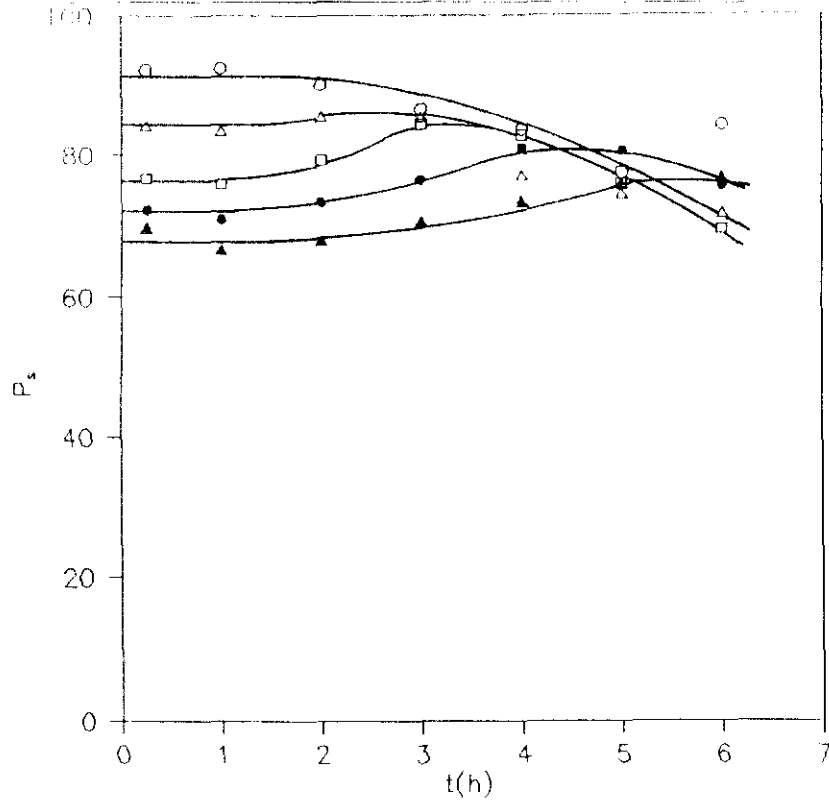


Figura 6.58. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la para-selectividad a 460 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

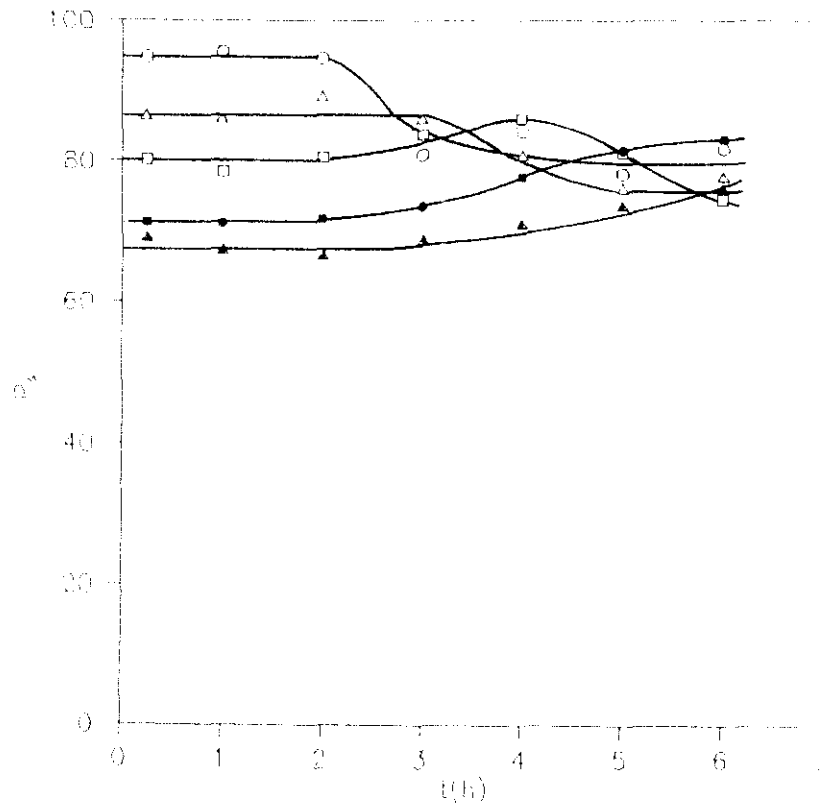


Figura 6.59. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la para-selectividad a 500 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

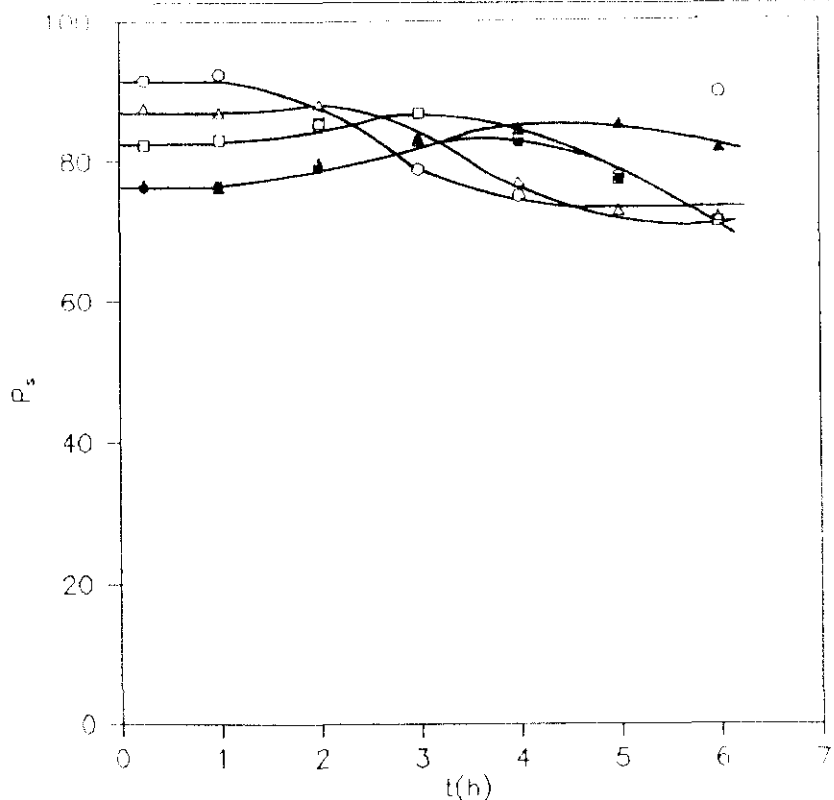


Figura 6.60. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la paraselectividad a 540 °C, para diferentes tiempos espaciales y una razón molar Tol/MeOH=2. ○ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; □ 16.2 g.h/mol; ● 21.6 g.h/mol y ▲ 27.0 g.h/mol

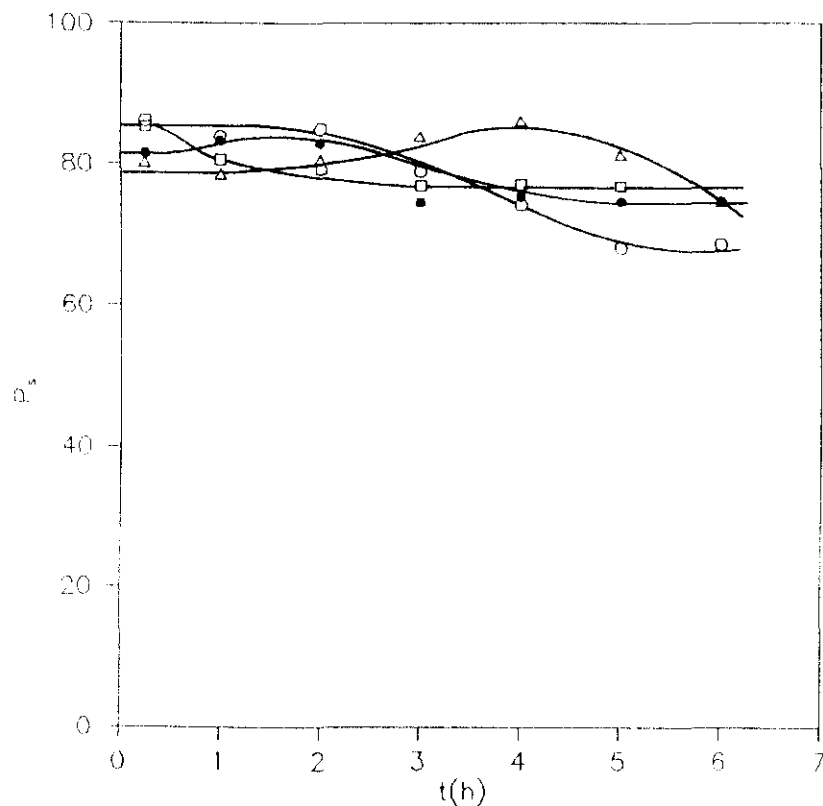


Figura 6.61. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la paraselectividad a 460 °C, para diferentes razones molares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. ○ 1; △ 2; □ 3 y ● 4

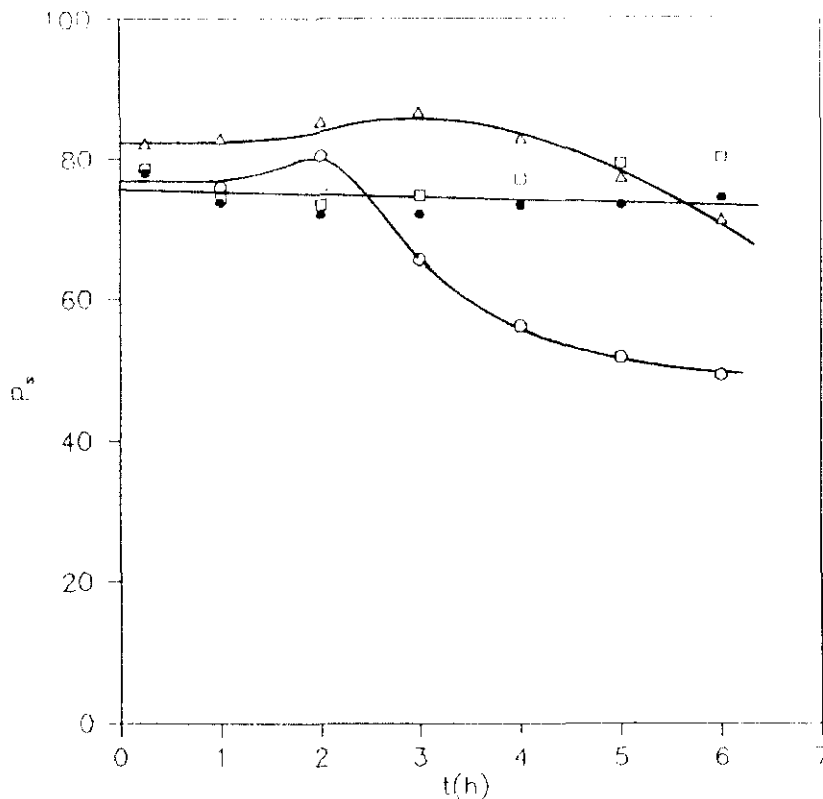


Figura 6.62. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la paraselectividad a 500 °C, para diferentes razones mo-lares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. ○ 1; △ 2; □ 3 y ● 4

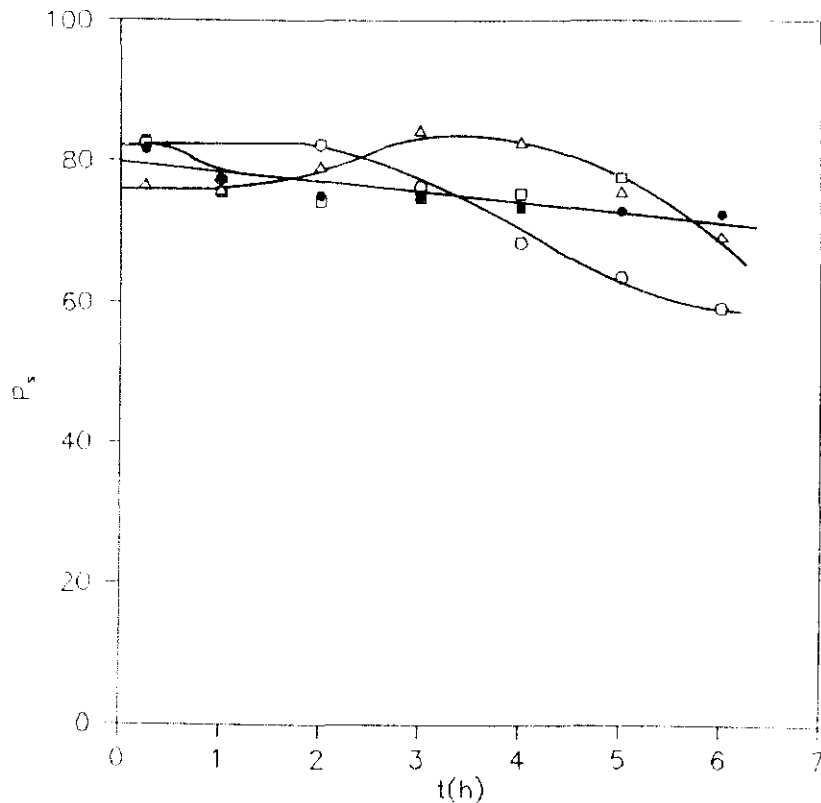


Figura 6.63. Influencia de la desactivación del catalizador sobre la paraselectividad a 540 °C, para diferentes razones mo-lares Tol/MeOH y un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol. ○ 1; △ 2; □ 3 y ● 4

Se aprecian los siguientes efectos de la desactivación sobre dicha variable:

- Para razones molares Tol/MeOH ≤ 2 aparecen máximos de paraselectividad que se desplazan hacia tiempos de operación mayores a elevados tiempos espaciales y bajas temperaturas. A tiempos espaciales bajos y conforme aumenta la temperatura, debido a la gran velocidad de desactivación, se observa un decrecimiento progresivo de la paraselectividad.

- Para razones Tol/MeOH ≥ 2 no existen máximos de paraselectividad, lo que parece indicar una fuerte dependencia de este parámetro con la composición del alimento.

- El máximo de paraselectividad coincide prácticamente en todos los casos con el tiempo de reacción en el que se produce una mayor caída de conversión.

Para tratar de explicar estos resultados se realizaron tres experimentos adicionales en las siguientes condiciones de operación: Tol/MeOH ≈ 2 , $W/F_{T_0} = 16.2$ g.h/mol y $T = 500$ °C, con tiempos totales de reacción de 1.5, 3.5 y 6.5 h, respectivamente. El segundo de estos valores, 3.5 h, corresponde precisamente a uno de los máximos de paraselectividad observados. Una vez finalizado cada experimento, se realizó un análisis elemental CHN del catalizador (apartado 9.5). En la tabla 6.29 se muestra el contenido en carbono y la relación H/C para cada catalizador, así como la paraselectividad obtenida al finalizar el experimento.

Tabla 6.29. Composición del coque depositado sobre el catalizador

t(h)	C (% peso)	razón molar H/C	P _S
1.5	3.3	1.452	75.91
3.5	4.6	1.044	84.46
6.5	5.3	0.900	69.41

Estos valores siguen la tendencia habitual observada en otros estu-

dios de desactivación sobre zeolita ZSM-5, es decir, la razón H/C decrece al aumentar la proporción de C sobre el catalizador (Guisnet y Magnoux, 1989). Sin embargo, no proporcionan información que permita explicar tanto el origen de los máximos de paraselectividad observados como la elevada desactivación que tiene lugar.

6.8.3. Otras observaciones

La existencia de un máximo de paraselectividad va acompañado de una alteración de la selectividad hacia o-xileno, como se observó en el apartado 6.1 de la discusión de resultados, atribuible al cambio del mecanismo de reacción de alquilación de tolueno.

Asimismo, se observó que conforme avanza la desactivación del catalizador aumenta la proporción de trimetilbenceno (TMB) en los productos y la cantidad de metanol no convertido, hechos que se pueden justificar del mismo modo, por el cambio de mecanismo de reacción.

6.8.4. Modelo de desactivación

Con objeto de completar el estudio cualitativo anterior se ha planteado un modelo de desactivación partiendo de las siguientes hipótesis:

- El agente responsable de la desactivación es el metanol.
- Para las reacciones de alquilación de tolueno con metanol, desproporción de tolueno y desalquilación de p-xileno se considera una única actividad (a_1) que representa el incremento en la resistencia difusional asociado a la deposición de coque en el interior de la zeolita creciente con el tiempo de operación. Esta hipótesis se apoya en el similar tamaño molecular de las reaccionantes implicados: tolueno y p-xileno (Csicsery, 1972)
- Para la reacción de isomerización de p-xilenos se supone un valor diferente de la actividad (a_2) que, no incluye efectos difusionales, dado el carácter superficial de esta reacción.
- Para la reacción de descomposición de metanol se considera también una actividad diferente (a_3) en la que se incluye el efecto difusional,

dado que esta reacción tiene lugar tanto en el interior como en el exterior de la zeolita.

De acuerdo con esta hipótesis, las velocidades de formación de cada producto son:

$$-R_T = \frac{dX_T}{d(W/F_{T_0})} = r_1 + \eta_3 r_3 - \eta_4 r_4$$

$$-R_M = \frac{dX_M}{d(W/F_{T_0})} = (\text{Tol/MeOH}) (r_1 + r_2)$$

$$R_{p-x} = \frac{dx_{p-x}}{d(W/F_{T_0})} = r_1 + 0.5 \eta_3 r_3 - \eta_4 r_4 - r_5$$

$$R_B = \frac{dx_B}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 \eta_3 r_3$$

$$R_{mo-x} = \frac{dx_{mo-x}}{d(W/F_{T_0})} = r_5$$

$$R_{HG} = \frac{dx_{HG}}{d(W/F_{T_0})} = 0.5 (\text{Tol/MeOH}) r_2 + 0.5 \eta_4 r_4$$

con las siguientes ecuaciones para la velocidad de cada etapa, que incluyen las diferentes actividades mencionadas:

$$r_1(t) = 403 \exp\left(-\frac{45700}{RT}\right) p_T p_M a_1(t) \quad [6.68]$$

$$r_2(t) = 1346 \exp\left(-\frac{50600}{RT}\right) p_M a_3(t) \quad [6.69]$$

$$r_3(t) = 96.2 \exp\left(-\frac{59000}{RT}\right) p_T a_1(t) \quad [6.70]$$

$$r_4(t) = 0.382 \exp\left(-\frac{19600}{RT}\right) p_{p-x} a_1(t) \quad [6.71]$$

$$r_5(t) = 46.94 \exp\left(-\frac{48880}{RT}\right) p_{p-x} a_2(t) \quad [6.72]$$

A su vez, dichas actividades varían en función del tiempo, de acuerdo con Khang y Levenspiel (1973), del siguiente modo:

$$-\frac{da_1}{dt} = k a_1 \exp\left(-\frac{E_{d_1}}{RT}\right) p_M a_1^3(t) \quad [6.73]$$

$$-\frac{da_2}{dt} = k_{d_2} \exp\left(-\frac{E_{d_2}}{RT}\right) p_M a_2(t) \quad [6.74]$$

$$-\frac{da_3}{dt} = k_{d_3} \exp\left(-\frac{E_{d_3}}{RT}\right) p_M a_3(t) \quad [6.75]$$

Estas ecuaciones diferenciales deben satisfacer las siguientes condiciones límite:

$$W/F_{T_0} = 0; t=0 \quad X_T = X_M = 0; x_X = x_B = x_{HG} = 0; a_1 = a_2 = a_3 = 1$$

En este modelo se ha supuesto que los factores de efectividad η_3 y η_4 , se mantienen constantes para cada temperatura y tienen el mismo valor calculado en el modelo cinético estudiado en el apartado anterior.

La aplicación de un método de incrementos finitos permitió la integración del sistemas de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que constituye el modelo. A partir de los datos experimentales obtenidos en los 24 experimentos realizados, en cada uno de los cuales se tomaron muestras a siete tiempos de reacción diferentes, y con ayuda del algoritmo de Marquardt (1963), se obtuvieron los valores más adecuados de las constantes que aparecen en le mismo.

En los primeros ajustes se observó claramente que las actividades a_2 y a_3 apenas variaban con el tiempo de operación y permanecían prácticamente iguales a 1. Esto permitió simplificar el modelo, manteniendo solamente una actividad (a_1). Finalmente, el ajuste condujo a la siguiente expresión para la velocidad de desactivación que, según se indicó anteriormente, es aplicable indistintamente a las reacciones de alquilación de tolueno con metanol, desproporción y desalquilación de p-xileno:

$$-\frac{da_1}{dt} = 2.75 \exp\left(-\frac{580}{T}\right) p_M a_1^3(t) \quad [6.76]$$

con una energía de activación $E_{d_1} = 4822 \frac{J}{mol}$ y un valor del factor preexponencial $k_{d_1} = 2.75 \frac{1}{atm \cdot h}$

Este valor resulta muy inferior al de 50.4 kJ/mol obtenido por Rao y col. (1991) para una zeolita ZSM-5 no modificada.

En la tabla 6.30 se muestra la evolución de la actividad, a_1 , con el tiempo de reacción para las distintas condiciones de operación, calculada con este modelo. Asimismo y a modo de ejemplo en la figura 6.64 se representa la evolución de la actividad con el tiempo a diferentes tiempos espaciales y 500 °C, representándose en la figura 6.65 esta variación para diferentes relaciones Tol/MeOH y la misma temperatura.

Tabla 6.30. Valores de a_1 a diferentes tiempos de operación para cada una de las condiciones de reacción.

T(°C)	W/F _{To} (g.h/mol)	Tol/MeOH	Tiempo						
			0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
460	5.4	2	1.0	0.84	0.74	0.67	0.61	0.57	0.53
	10.8		1.0	0.89	0.81	0.75	0.70	0.65	0.62
	16.2		1.0	0.93	0.86	0.81	0.76	0.72	0.68
	21.6		1.0	0.95	0.90	0.85	0.81	0.77	0.74
	27.0		1.0	0.96	0.92	0.88	0.85	0.81	0.78
	18.6	1	1.0	0.87	0.78	0.72	0.66	0.62	0.58
	15.4	3	1.0	0.96	0.93	0.89	0.86	0.83	0.80
	15.0	4	1.0	0.97	0.95	0.92	0.90	0.87	0.85
	500	5.4	2	1.0	0.86	0.77	0.70	0.65	0.60
10.8		1.0		0.92	0.85	0.79	0.75	0.70	0.67
16.2		1.0		0.95	0.90	0.86	0.82	0.78	0.75
21.6		1.0		0.96	0.93	0.90	0.87	0.83	0.80
27.0		1.0		0.98	0.95	0.93	0.90	0.88	0.86
18.6		1	1.0	0.90	0.83	0.77	0.72	0.68	0.88
15.4		3	1.0	0.98	0.96	0.94	0.92	0.90	0.88
15.0		4	1.0	0.99	0.98	0.96	0.95	0.93	0.92
540		5.4	2	1.0	0.89	0.82	0.76	0.70	0.64
	10.8	1.0		0.95	0.90	0.86	0.82	0.78	0.72
	16.2	1.0		0.97	0.94	0.92	0.89	0.86	0.82
	21.6	1.0		0.98	0.97	0.95	0.94	0.92	0.89
	27.0	1.0		0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.93
	18.6	1	1.0	0.94	0.88	0.83	0.79	0.77	0.73
	15.4	3	1.0	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.93
	15.0	4	1.0	0.99	0.99	0.99	0.98	0.97	0.96

De los datos de la tabla se deduce que la actividad del catalizador disminuye principalmente en dos situaciones:

- Elevadas concentraciones de metanol.
- Reducidos valores de W/F_{To} .

También se aprecia que la disminución de actividad es casi lineal con el tiempo para relaciones Tol/MeOH > 2

De los resultados del ajuste se desprende que el error medio obtenido en la determinación de la fracción molar de tolueno para los ciento sesenta y ocho experimentos considerados fue inferior al 10%. Para el resto de los componentes (p-xileno y benceno), el error fue mayor, principalmente a elevados tiempos de operación en los que la fracción molar de los mismos era muy reducida.

Es interesante destacar que sólo se ven afectadas de forma apreciable las reacciones que se localizan en el interior del catalizador y en las que intervienen moléculas voluminosas (tolueno, benceno o p-xileno). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Hashimoto y col. (1988). Estos autores mostraron que para la reacción de alquilación de tolueno, la desactivación del catalizador HZSM-5 tenía lugar principalmente en el interior de los cristales. Este hecho podría explicar que la reacción de isomerización de xileno no modifique su actividad, en el intervalo de condiciones de operación utilizado, tal y como predice el modelo de desactivación aplicado.

Behrsing y col. (1989), proponen que la descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos sólo se ve afectada cuando la cantidad de coque depositado supera el 21 %. Esta hipótesis se confirma con los resultados obtenidos por McLellan y col. (1986) y justifica que en este caso dicha reacción no esté influenciada por la desactivación del catalizador en los experimentos realizados, según los resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales al modelo propuesto.

Guisnet y Magnoux (1989) distinguen tres modos de desactivación de la zeolita HZSM-5 en el craqueo de n-heptano:

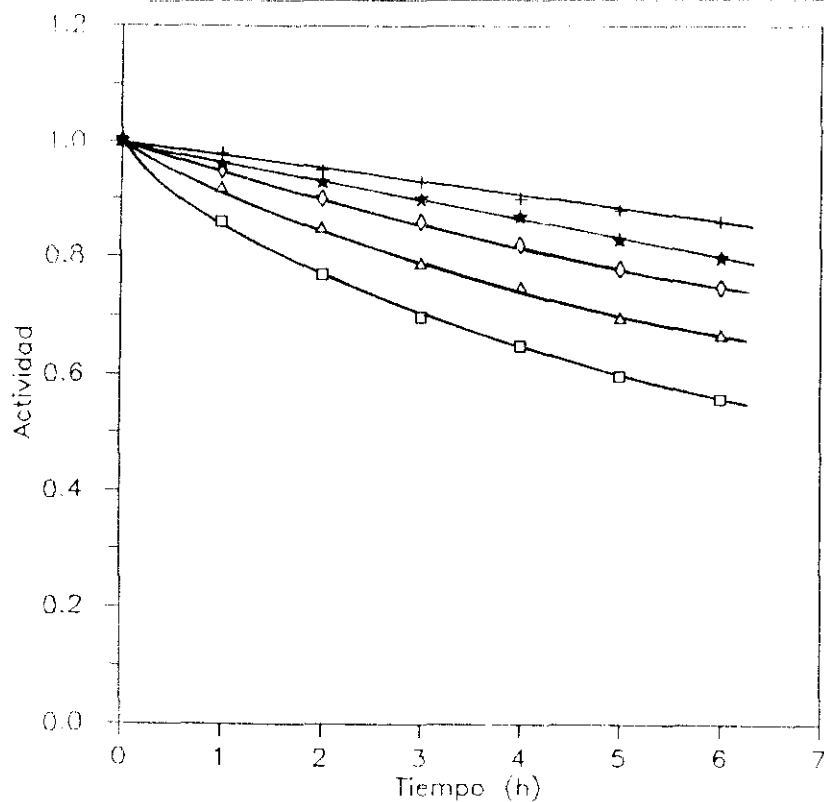


Figura 6.64. Evolución de la actividad del catalizador con el tiempo a 500 °C para una razón Tol/MeOH= 2 y diferentes tiempos espaciales (W/F_{T_0}): □ 5.4 g.h/mol; △ 10.8 g.h/mol; ◇ 16.2 g.h/mol; ★ 21.6 g.h/mol y + 27.0 g.h/mol

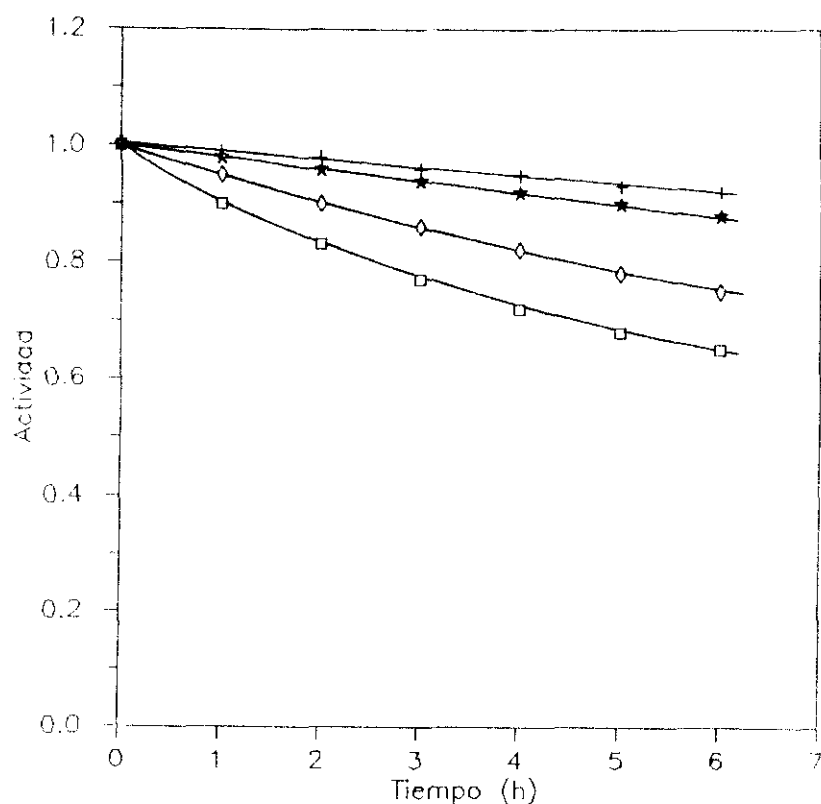


Figura 6.65. Evolución de la actividad del catalizador con el tiempo a 500 °C para un tiempo espacial de 16.2 g.h/mol y diferentes razones Tol/MeOH. □ 1; ◇ 2; ★ 3 y + 4.

Para contenidos bajos de coque:

- Modo 1): La desactivación del catalizador se inicia por moléculas de coque ocluidas en los canales de la zeolita, que limitan el acceso a los centros activos situados en el interior de su estructura (figura 66a).

- Modo 2): Posteriormente, la desactivación progresa por la acción de moléculas de coque de mayor tamaño que bloquean el acceso a los centros activos situados en la intersección de los canales internos de la misma (figura 6.66 b).

Para contenidos elevados de coque:

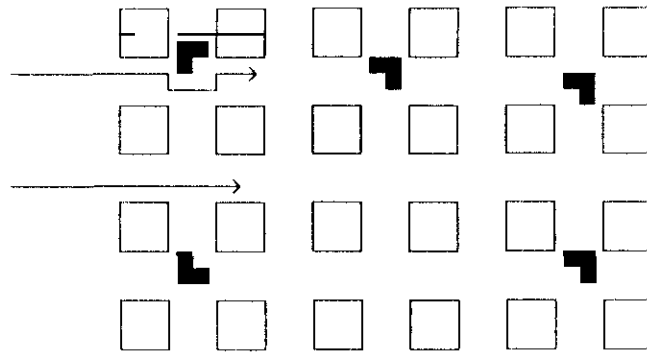
- Modo 3) La desactivación del catalizador prosigue por bloqueo de la superficie externa del cristal de zeolita, taponando el acceso a los poros de la misma (figura 6.66 c).

En este caso en el que el porcentaje de carbono depositado sobre el catalizador superior al 4 %, las moléculas que se encuentran sobre la superficie poseen, probablemente, una estructura pregrafítica ($C/H < 1$). Sexton y col. (1988) observaron, por otra parte, que la formación de coque en el exterior de la superficie se producía solamente para contenidos al 8 %.

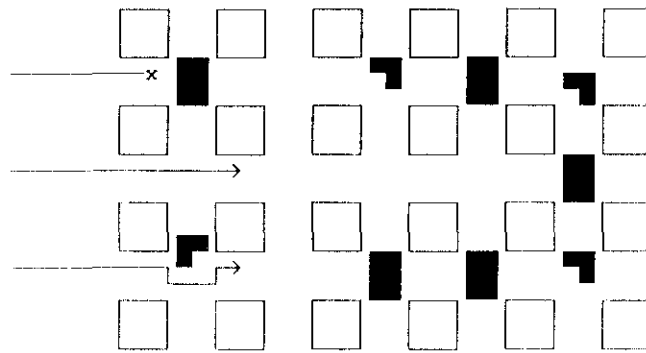
Con las ideas apuntadas se puede describir el fenómeno de desactivación observado para la reacción de alquilación de tolueno y las reacciones secundarias de la siguiente forma:

- Para tiempos de operación bajos la desactivación origina ligeros cambios en la difusividad de todas las moléculas en el interior de la zeolita lo que provoca una ligera disminución de la conversión observada (modo 1).

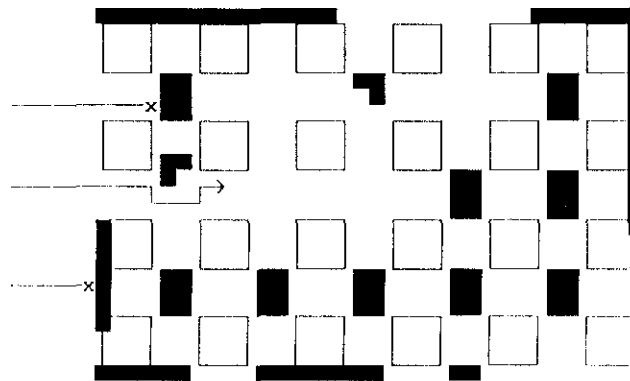
- El aumento del tiempo de operación conduce a la formación de moléculas de coque preferentemente en las proximidades de la superficie externa del catalizador (por ser el metanol el responsable de su formación). En consecuencia, se produce un bloqueo de los canales que se dirigen hacia el interior de la zeolita, lo que se traduce en una gran caída de la conversión (modo 2); aunque el contenido de coque sobre el ca-



a)



b)



c)

Figura 6.66. Modos de desactivación: a) Por limitaciones difusionales, b) Por bloqueo de los poros, c) Por deposición sobre la superficie externa

talizador sea reducido. Estos resultados coinciden con los observados por Hughes (1984).

- La elevada velocidad de desactivación observada en todos los casos provoca la formación simultánea de pequeñas cantidades de coque superficial, que contribuye a que la paraselectividad aumente ligeramente (modo 3). La formación de estas moléculas de coque en la superficie es apenas perceptible, como lo demuestra (tabla 6.29) el que para tiempos de reacción elevados la razón molar H/C no sea mucho menor que 1.

-La velocidad de desactivación de la superficie interna es mayor que la de la superficie externa, lo que puede dar lugar a que para elevados tiempos de reacción, ambas velocidades sean similares. En esta situación el catalizador no se muestra paraselectivo en la reacción de alquilación de tolueno con metanol, apareciendo en la distribución de productos la orientación orto-para característica de los catalizadores de Friedel y Crafts.

Bibby y col. (1986) representaron de cuatro modos diferentes las posibles distribuciones de coque sobre la zeolita ZSM-5. Definieron un parámetro K relacionado con otros dos, S (fracción de volumen interno de la zeolita determinada por medidas de capacidad de adsorción) y C (fracción de volumen interno ocupado por el coque), para los que se cumplen que $S + K C \equiv$ volumen interno inicial. De forma que cuando $K = 1$, el volumen libre de coque coincidiría con el medido por adsorción; $K < 1$, el volumen libre de coque sería superior al medido por adsorción, lo que indicaría que parte del coque recubre la superficie externa del catalizador; $K > 1$, el volumen de coque sería inferior al medido por adsorción, lo que indicaría que, o bien, el coque se dispondría aislando zonas del interior de la zeolita, o bien, se depositaría sobre la superficie exterior tapando la interior, y; $K = 0$, el volumen libre coincidiría con el inicial antes de producirse desactivación, lo que indicaría que la deposición del coque sólo afectaría a la superficie externa del catalizador.

De acuerdo con estos antecedentes los resultados alcanzados en el estudio de la desactivación serían del tipo $K > 1$; correspondiente a desactivaciones provocadas por pequeños contenidos de coque que originan una fuerte reducción de la capacidad de adsorción, situación que puede visualizarse gráficamente como se muestra en la figura 6.67, en la que el co-

que, representado en negrita, ocuparía una pequeña zona del catalizador, bloqueando todo el espacio interior que rodea.

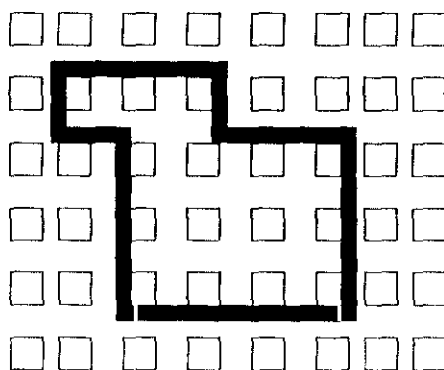


Figura 6.67. Esquema de desactivación correspondiente a pequeños contenidos en coque que originan una fuerte reducción de la capacidad de adsorción

6.9. REGENERACION DEL CATALIZADOR BASE

Con objeto de comprobar la regenerabilidad del catalizador de zeolita seleccionado se realizaron dos experimentos utilizando en el primer caso catalizador fresco y en el segundo catalizador regenerado por oxidación a 550 °C con aire tras su uso en reacción (tablas 5.47a y 5.55) . Los parámetros de reacción obtenidos con ambos se muestran a continuación:

	C (%)	S _x (%)	P _s (%)	R _x (%)
Catalizador fresco	19.73	90.01	91.53	18.58
Catalizador regenerado	19.77	92.91	95.12	19.12

Puede apreciarse que la eliminación del coque por combustión permite recuperar prácticamente las propiedades del catalizador de partida.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la alquilación de tolueno con metanol catalizada por zeolitas ZSM-5 modificadas se deducen las siguientes conclusiones:

1. Experimentos previos:

1.1. Se ha determinado la influencia de la temperatura, del tiempo espacial, composición del alimento y tiempo de operación, comprobándose el efecto favorable del tiempo espacial sobre la paraselectividad, la elevada velocidad de desactivación del catalizador y las reacciones secundarias que acompañan a la reacción principal, que se favorecen asimismo al aumentar la temperatura y el tiempo espacial.

2. Diseño del catalizador base:

2.1. Al incrementarse el contenido de aluminio se favorecen las reacciones secundarias, no afectando de manera apreciable a la conversión de tolueno, lo que pone de manifiesto el efecto de la resistencia a la difusión sobre la velocidad del proceso.

2.2. Las propiedades catalíticas de la zeolita ZSM-5 no se ven afectados por la concentración de la disolución ácida de intercambio ni por grados de intercambio superiores al 80%, lo que confirma el control difusional indicado en el punto anterior.

2.3. La etapa de calcinación influye muy positivamente sobre la activación del catalizador. Las condiciones de calcinación influyen directamente sobre la fuerza ácida del catalizador (lo que conduce a un máximo de conversión para una temperatura de calcinación de 600 °C) y sobre el bloqueo de los poros del catalizador (que origina un aumento de la paraselectividad del catalizador conforme aumenta la temperatura y el tiempo de calcinación).

3. Aglomeración del catalizador:

- 3.1. Conforme aumenta el porcentaje de aglomerante en el catalizador, se incrementa la paraselectividad del catalizador, por efecto combinado de la desactivación de los centros ácidos superficiales y del bloqueo de los poros, manteniéndose prácticamente constantes el resto de los parámetros de reacción.
- 3.2. La presencia del aglomerante favorece la velocidad de desactivación del catalizador.

4. Diseño del catalizador modificado:

- 4.1. Los diferentes agentes modificadores actúan desactivando los centros ácidos superficiales y/o aumentando la resistencia difusional, lo que provoca una disminución de la conversión y un aumento de la paraselectividad conforme crece su proporción en el catalizador.
- 4.2. Los mejores resultados se alcanzan utilizando magnesio como agente modificador ya que permite alcanzar paraselectividades más elevadas para valores aceptables del rendimiento en xilenos. Asimismo, es el único agente modificador que permite alcanzar paraselectividades del 100%, por extrapolación para rendimiento en p-xileno cero. A esto contribuye el efecto combinado de deposición sobre los centros ácidos superficiales y de intercambio iónico que daba lugar a una brusca reducción de la acidez del catalizador.
- 4.3. La proporción de magnesio en el catalizador se ha optimado mediante dos diseños factoriales. tomando como función objetivo el rendimiento en p-xileno, con la condición adicional de que la paraselectividad fuera superior al 90% deduciéndose como proporción de magnesio más adecuada 1.09 %.

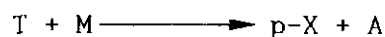
5. Estudio cinético:

- 5.1. La cinética de la reacción de alquilación de tolueno con metanol sobre zeolita ZSM-5 sin modificar se describe adecuadamente con

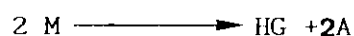
un modelo potencial de orden uno respecto al tolueno y metanol, considerando como reacciones secundarias la descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos (orden dos respecto a la presión parcial de metanol), la desproporción de tolueno (orden uno respecto a la presión parcial de tolueno) y la desalquilación de xilenos (orden uno respecto a la presión parcial conjunta de los tres isómeros del xileno).

5.2. La de alquilación de tolueno con metanol sobre el catalizador seleccionado modificado con magnesio, se ha interpretado mediante el siguiente esquema de reacciones:

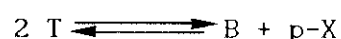
- Alquilación de tolueno con metanol:



- Descomposición de metanol a hidrocarburos gaseosos:



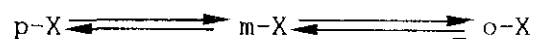
- Desproporción de tolueno a benceno y xilenos:



- Desalquilación de p-xileno:



- Isomerización de xilenos:



Las cuatro primeras reacciones se producen en el interior de la de la zeolita ZSM-5, estando afectadas las reacciones de desproporción y desalquilación por la difusión interna, mientras que la reacción de isomerización se desarrolla únicamente sobre los centros ácidos situados en la superficie externa de los cristales de zeolita.

5.3. Los resultados obtenidos con el catalizador definitivo se ajustan satisfactoriamente a un modelo cinético que incluye la resistencia a la difusión interna y que permite reproducir los resultados experimentales con un error medio del 12%.

6. Estudio de la desactivación del catalizador:

6.1. A medida que aumenta la cantidad de metanol en el alimento y se reduce el tiempo espacial, aumenta la pérdida de actividad del catalizador seleccionado. La paraselectividad presenta valores máximos cuando la razón molar Tol/MeOH ≤ 2

6.2. El estudio de la desactivación del catalizador combinando el modelo cinético propuesto y teniendo en cuenta un mecanismo de desactivación en paralelo, en el que el metanol es el precursor del coque. El modelo predice una mayor velocidad de desactivación para las reacciones que tiene lugar en el interior de la estructura, como consecuencia de la acción bloqueante de moléculas de coque situadas en las cavidades de la zeolita.

8. RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

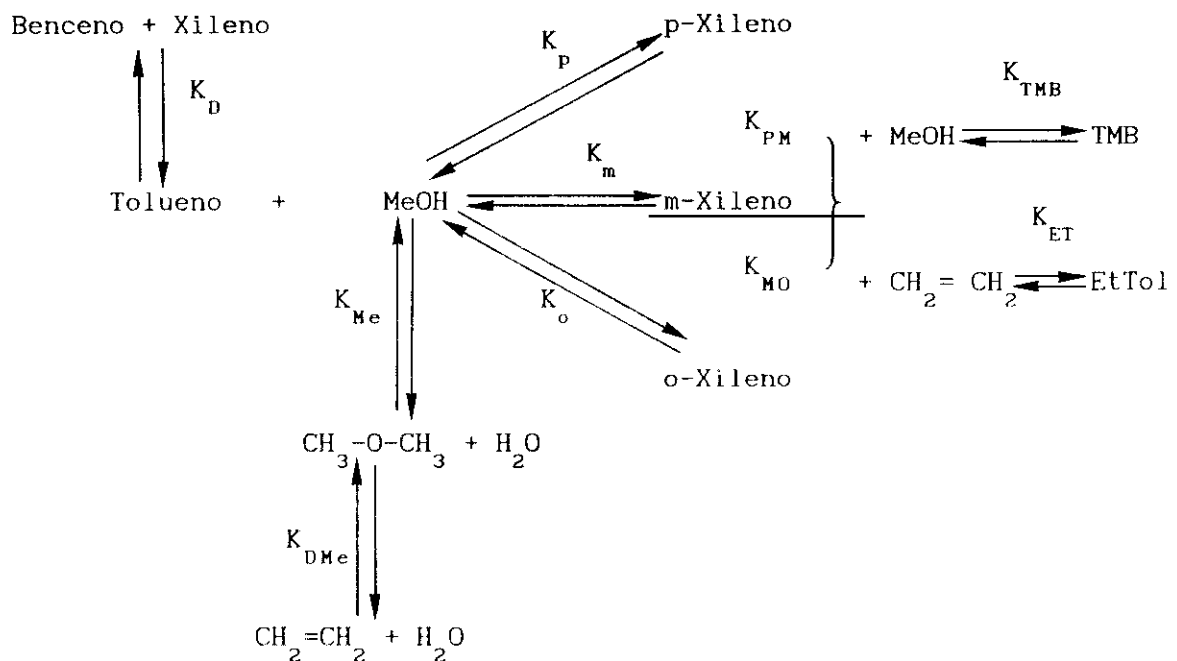
Como consecuencia de la presente investigación se recomienda:

1. Completar el estudio de la modificación del catalizador utilizando diferentes compuestos precursores de coque de tamaño superior al diámetro de los canales de la zeolita.
2. Estudiar de la influencia de los diferentes agentes modificadores del catalizador base aglomerado sobre la difusividad efectiva de los diferentes compuestos implicados en la reacción de alquilación de tolueno con metanol.
3. Búsqueda de alguna base orgánica que permita, por su tamaño, valorar únicamente la acidez de la superficie externa de la zeolita y determinar su distribución de fuerza ácida para relacionarlas con la reacción de isomerización superficial de p-xileno.
4. Estudiar la influencia de la presencia de hidrógeno en el alimento sobre la distribución de productos y sobre la velocidad de desactivación.
5. Ampliar el estudio cinético utilizando datos de reacción a temperaturas bajas con objeto de reducir o eliminar el efecto difusional sobre los parámetros cinéticos.
6. Estudiar la cinética de desactivación del catalizador utilizando técnicas termogravimétricas y analíticas que permitan determinar la composición del coque depositado.

9. APENDICE

9.1. TERMODINAMICA DE LA REACCION DE ALQUILACION DE TOLUENO CON METANOL Y DE OTRAS REACCIONES SECUNDARIAS

La estimación de las constantes de equilibrio de las reacciones de alquilación de tolueno con metanol y de las reacciones secundarias que normalmente la acompañan:



permite determinar la composición correspondiente a las condiciones de equilibrio a diferentes temperaturas.

Asimismo, a partir de las entalpías de formación y de los calores específicos a presión constante, puede evaluarse la variación entálpica de cada una de las reacciones en función de la temperatura.

Para efectuar este análisis termodinámico es necesario utilizar las siguientes ecuaciones:

- Relación entre la constante de equilibrio, K y la variación de energía libre estándar de una reacción, ΔG_R^0 :

$$\Delta G_R^0(T) = - R T \ln K \quad [9.1]$$

- Relación entre la variación de energía libre estándar de reacción a 298 K, ΔG_R^0 , y las correspondientes a la formación de reaccionantes, ΔG_r^0 , y productos, ΔG_p^0 , a la misma temperatura:

$$\Delta G_R^0(298) = \Delta G_p^0(298) - \Delta G_r^0(298) \quad [9.2]$$

- Relación entre las variaciones de energía libre estándar a 298 K y a otra temperatura T (K):

$$\Delta G^0(T) = \left[\sum \nu_p \Delta H_{Fp}^0(298) - \sum \nu_r \Delta H_{Fr}^0(298) - \int_{298}^T (\sum \Delta \nu_p C_{Pp} - \sum \Delta \nu_r C_{Pr}) dT \right] - T \left[\sum \nu_p \Delta S_{Fp}^0(298) - \sum \nu_r \Delta S_{Fr}^0(298) - \int_{298}^T \frac{1}{T} (\sum \Delta \nu_p C_{Pp} - \sum \Delta \nu_r C_{Pr}) dT \right] \quad [9.3]$$

donde ν_r y ν_p representan los coeficientes estequiométricos de reaccionantes y productos, respectivamente.

- Relación entre las variaciones de entalpía estándar de reacción, ΔH_R^0 , a 298 K, y las correspondientes de formación de reaccionantes, ΔH_r^0 , y productos, ΔH_p^0 , a la misma temperatura:

$$\Delta H_R^0(298) = \sum \nu_p \Delta H_p^0(298) - \sum \nu_r \Delta H_r^0(298) \quad [9.4]$$

- Ley de Kirchoff para determinar la variación entálpica estándar de una reacción a una temperatura T y presión constante:

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(298) + \int_{298}^T (\sum \nu_p C_{Pp} - \sum \nu_r C_{Pr}) dT \quad [9.5]$$

donde C_p representa el calor específico a presión constante, función de la temperatura y los subíndices p y r, productos y reaccionantes, respectivamente.

En la tabla 9.1 se reflejan los valores de $\Delta G_F^0(298)$ y $\Delta H_F^0(298)$ de todas las especies presentes en los productos de reacción (Hoerl, 1984), así como los correspondientes coeficientes C_{Pa} , C_{Pb} , C_{Pc} y C_{Pd} de la ecuación polinómica que representa la variación de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura (Sherwood y col, 1981):

$$C_p \text{ (J/mol K)} = C_{Pa} + C_{Pb} T + C_{Pc} T^2 + C_{Pd} T^3 \quad [9.6]$$

donde la temperatura T se expresa en Kelvin.

Reacción de alquilación de tolueno con metanol

Calculadas la variación entálpica y las constantes de equilibrio de la reacción de alquilación de tolueno con metanol en el intervalo de temperatura estudiado (100-550 °C), se ha deducido que se trata de una reacción exotérmica ($\Delta H_R > 67$ kJ/mol) e irreversible ($K_p, K_m, K_o > 10^4$, tabla 9.2).

Isomerización de xilenos

Para el cálculo del equilibrio termodinámico de la reacción de isomerización de xilenos, nos basaremos en los datos termodinámicos de la reacción principal de alquilación de tolueno con metanol:

La composición de equilibrio será para cada temperatura:

$$\text{p-xileno} = \frac{K_p}{K_p + K_m + K_o} * 100 \quad [9.7]$$

$$\text{m-xileno} = \frac{K_m}{K_p + K_m + K_o} * 100 \quad [9.8]$$

$$\text{o-xileno} = \frac{K_o}{K_p + K_m + K_o} * 100 \quad [9.9]$$

En la tabla 9.2 se muestra la composición de equilibrio a diferentes temperaturas.

TABLA 9.1

Propiedades termodinámicas de todos los compuestos, en forma gaseosa, habitualmente presentes en el producto de reacción

Compuesto	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	C_p (J/mol K)			
			C_{Pa}	$C_{Pb} \times 10^2$	$C_{Pc} \times 10^5$	$C_{Pd} \times 10^9$
Metano	- 17.88	- 50.86	19.27	5.22	1.20	-11.33
Etileno	12.49	68.22	3.81	15.67	- 8.35	17.56
Etano	- 20.23	- 32.17	5.41	17.82	- 6.94	8.72
Propileno	4.87	62.69	3.71	23.47	-11.61	22.06
Propano	- 24.82	- 23.52	- 4.23	30.65	-15.88	32.17
D-éter*	- 43.06	-109.19	17.03	17.92	- 5.05	- 1.92
N-butano	- 54.26	33.93	9.33	33.16	-11.09	- 2.82
Metanol	-201.45	-161.81	21.16	7.10	2.59	-28.54
Benceno	83.04	120.84	-33.94	47.47	-30.19	71.36
Tolueno	50.07	122.46	-24.37	51.29	-27.67	49.15
E-benc**	29.83	130.76	-43.13	70.77	-48.14	130.18
P-xileno	17.97	121.30	-25.11	60.46	-33.76	68.26
M-xileno	17.26	119.01	-29.19	63.02	-37.50	84.85
O-xileno	19.02	122.25	-15.86	59.67	-34.46	75.34
P-Etol ⁺	- 1.32	128.24	-16.46	70.01	-41.23	93.35
TMB ⁺⁺	- 13.21	119.28	- 4.67	62.43	-32.65	63.81
Agua	-242.17	-228.92	32.27	0.19	1.06	- 3.60

* Dimetiléter; ** Etilbenceno; + P-etiltolueno; ++ 1,2,4 Trimetilbenceno

Tabla 9.2

Constantes termodinámicas K_p , K_m , K_o y composición (%) de los isómeros del xileno en el equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas

T (°C)	K_p	p-Xileno	K_m	m-Xileno	K_o	o-Xileno
100	$2.44 \cdot 10^9$	23.83	$5.93 \cdot 10^9$	57.91	$1.87 \cdot 10^9$	18.26
200	$1.88 \cdot 10^7$	23.92	$4.37 \cdot 10^7$	55.60	$1.61 \cdot 10^7$	20.48
300	$8.20 \cdot 10^5$	23.64	$1.87 \cdot 10^6$	53.93	$7.78 \cdot 10^5$	22.43
400	$9.27 \cdot 10^4$	23.28	$2.10 \cdot 10^5$	52.74	$9.55 \cdot 10^4$	23.98
450	$3.93 \cdot 10^4$	23.14	$8.86 \cdot 10^4$	52.18	$4.19 \cdot 10^4$	24.68
500	$1.86 \cdot 10^4$	22.93	$4.20 \cdot 10^4$	51.79	$2.05 \cdot 10^4$	25.28
550	$9.69 \cdot 10^3$	22.81	$2.18 \cdot 10^4$	51.30	$1.10 \cdot 10^4$	28.89

9.2. METODO DE ANALISIS.

El análisis de los productos gaseosos y líquidos de la reacción de alquilación de tolueno con metanol, se ha realizado por cromatografía de gases en un equipo Hewlett- Packard 3700A, utilizando diferentes columnas y condiciones de análisis.

9.2.1. Análisis de la fase gaseosa

Los diferentes hidrocarburos y compuestos oxigenados identificados en el gas efluente del condensador son: metano, etano, propano, propileno, dimetiléter y varios gases correspondientes a la fracción C_4 . Las condiciones de análisis seleccionadas son las siguientes:

- Columna de acero inoxidable de 3 m de longitud y 1/8'' de diámetro nominal. Fase activa: Porapak Q. 80/100 mallas ASTM.
- Caudal de gas portador (N_2): $16 \text{ Ncm}^3/\text{min}$.
- Tipo de detector: ionización de llama (FID).
- Temperatura del portal de inyección: 200°C .
- Temperatura del detector: 250°C .
- Programación de temperatura:
 - Temperatura inicial: 80°C .
 - Tiempo inicial: 4 min.
 - Velocidad de calefacción: $8^\circ\text{C}/\text{min}$.
 - Tiempo final: 4 min.

La identificación de los diferentes picos que aparecen en el cromatograma, se ha realizado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras. Los porcentajes en área proporcionadas por un integrador, se han convertido en porcentajes en peso utilizando los factores de respuesta que se recogen en la tabla 9.3 (Gascó, 1970). En el caso del dimetiléter se ha supuesto un factor de respuesta igual a la unidad.

En la figura 9.1. se presenta a modo de ejemplo, un cromatograma típico correspondiente al análisis de la fase gaseosa.

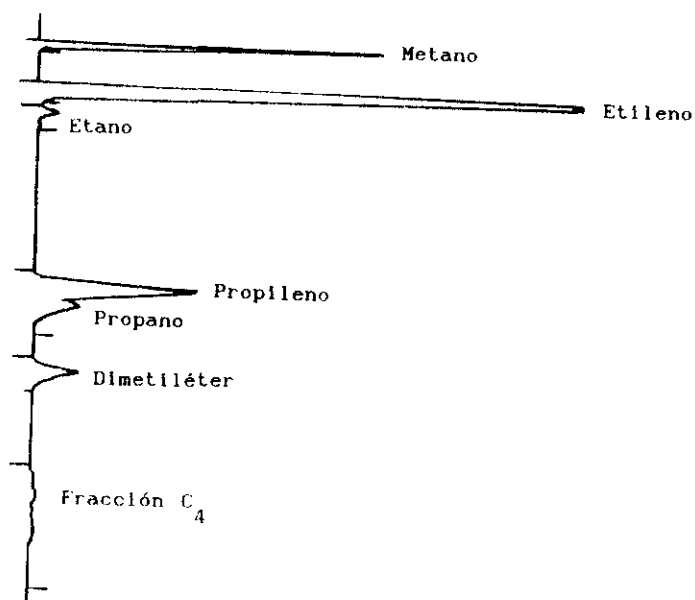


Figura 9.1. Cromatograma correspondiente al análisis de la fase gaseosa

TABLA 9.3.

FACTORES DE RESPUESTA CROMATOGRAFICOS REFERIDOS AL BENCENO.

COMPUESTO	f_i
Etano	1.230
Etileno	1.150
Propano	1.075
Propileno	1.125
Butanos	1.112
Butenos	1.075
Benceno	1.000
Etilbenceno	1.016
Tolueno	1.008
Xileno	1.018
Aromáticos C ₉	1.075

9.2.2. Análisis de la fase líquida.

En la fase líquida efluente de la reacción se han identificado los siguientes compuestos: agua, metanol, benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, m-xileno, o-xileno y tres isómeros del etiltolueno y del trimetilbenceno, además de trazas de gases disueltos. Las condiciones del análisis han sido:

- Columna de acero inoxidable de 3 m de longitud y 1/8'' de diámetro nominal. Fase activa: 5% SP-1200, 5% Bentona-34 sobre Supelcopart 100/120 mallas ASTM.
- Caudal de gas portador (N_2): 16 Ncm³/min.
- Tipo de detector: ionización de llama.
- Temperatura del portal de inyección: 200°C.
- Temperatura del detector: 250°C.
- Temperatura del horno (análisis isoterma): 110°C.

Del mismo modo que en el caso del análisis de las especies gaseosas, los diferentes picos del cromatograma se han identificado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras.

Especial importancia en este apartado tuvo la elección del tipo de relleno de la columna, dada la dificultad de conseguir la separación de los tres isómeros del xileno por la proximidad de sus temperaturas de ebullición.

La composición habitual de los productos líquidos de reacción provocaba que se separasen en dos fases: una acuosa y otra orgánica. Al ser pequeña la cantidad de producto de reacción obtenida, no era factible separarlas de modo que se pudiera efectuar un balance de materia fiable. Por esta razón se trató de localizar un compuesto que añadido al producto diese lugar a una fase única, permitiendo así un análisis conjunto de todos los productos. Este compuesto debía de cumplir los siguientes requisitos (Willet, 1987):

- Poseer propiedades físicas similares al producto de reacción, (por ejemplo, análoga presión de vapor).
- No interferir en el análisis cromatográfico con los restantes com-

ponentes de la mezcla, de forma que no exista solapamiento entre los picos correspondientes.

Entre los diferentes productos orgánicos estudiados (alcoholes: isopropílico, n-propílico, etílico, n-butílico y alílico; acetona; dietanolamina; diacetonolalcohol y n-butilamina) se seleccionó el alcohol n-propílico por cumplir en mayor grado los requisitos citados, utilizándose, además, como patrón interno para el análisis cromatográfico.

Posteriormente se realizaron las correspondientes curvas de calibrado cromatográfico. Los puntos se ajustaron satisfactoriamente a líneas rectas de ecuación: $y_i = A_i + B_i x_i$.

En la tabla 9.4 se muestran los valores de las constantes A_i y B_i para todos los hidrocarburos líquidos componentes del efluente de reacción, deducidas del ajuste por mínimos cuadrados. La semejanza de propiedades de los isómeros del xileno permite el ajuste de los puntos de calibrado de todos ellos a una recta única.

En la figura 9.2 se presenta a modo de ejemplo, un cromatograma típico correspondiente al análisis de la fase líquida de los productos de reacción.

TABLA 9.4
CONSTANTES A_i Y B_i DE LAS RECTAS DE CALIBRADO CROMATOGRÁFICO, UTILIZANDO N-PROPANOL COMO PATRÓN INTERNO.

COMPUESTO	A_i	B_i
Metanol	3.768E-4	2.163
Benceno	4.109E-3	0.557
Tolueno	-2.799E-3	0.573
Xilenos	1.507E-2	0.565
Etilbencenos	-3.450E-4	0.731
Etiltoluenos	-1.922E-3	0.730
Trimetilbencenos	-8.442E-5	0.668

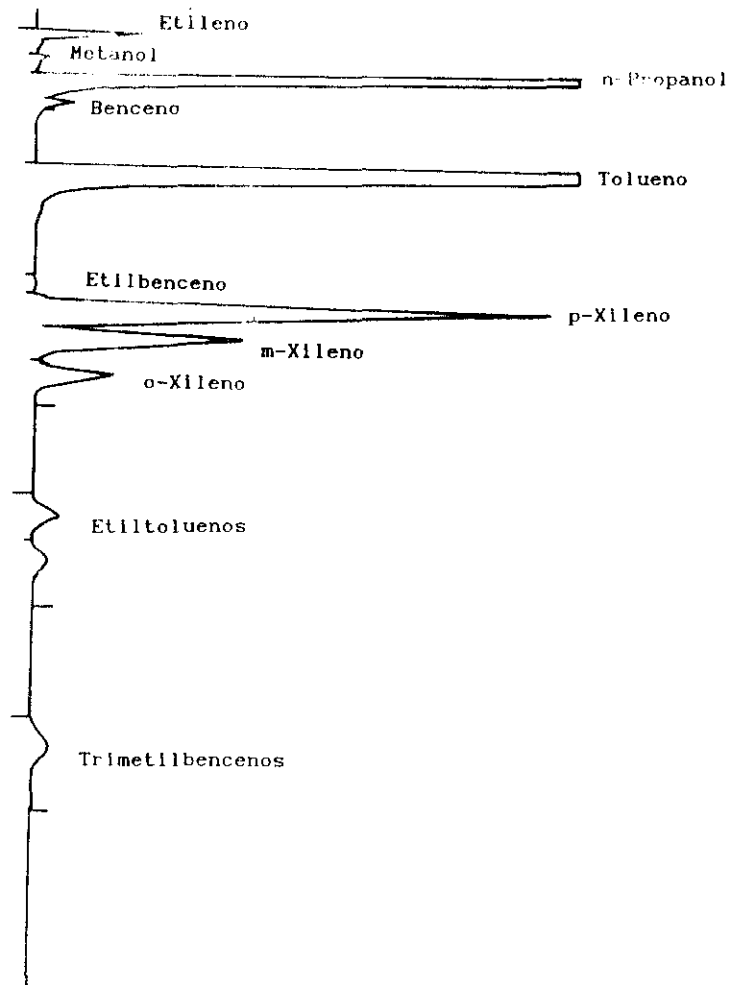


Figura 9.2. Cromatograma correspondiente al análisis de la fase líquida de los productos de reacción.

9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

9.3.1. Experimento de alquilación de tolueno con metanol

El producto efluente de la reacción de alquilación de tolueno con metanol está constituido por una mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos a temperatura ambiente. Además se origina cierta cantidad de coque que queda depositado sobre el catalizador, provocando un oscurecimiento del mismo.

La regeneración del catalizador inicial se consigue eliminando el coque por calcinación a temperatura elevada (entre 500 y 600 °C) en atmósfera de aire. Sin embargo, no ha sido posible determinar la proporción de coque depositado por diferencia de pesada antes y después de la regeneración, ya que la cantidad de agua retenida por la zeolita ZSM-5 es netamente superior a la de coque depositado, y durante la calefacción, su desorción enmascara la medida. Por ello, el cálculo de los resultados de los experimentos de alquilación de tolueno con metanol se han llevado a cabo sin tener en cuenta el coque formado.

Si denominamos A, L, G y W a los caudales másicos de las corrientes tolueno más metanol alimento, productos líquidos, productos gaseosos (exentos de nitrógeno) y agua producto, respectivamente, los balances de materia permiten establecer las siguientes ecuaciones:

Balance de materia total:

$$A = L + G. \quad [9.10]$$

Balance de carbono:

$$C_1 A = C_2 (L - W) + C_3 G \quad [9.11]$$

Balance de oxígeno:

$$O_1 A = O_2 (L - W) + O_3 G + W \frac{16}{18} \quad [9.12]$$

siendo C_1 , C_2 , C_3 , O_1 , O_2 y O_3 las fracciones másicas obtenidas a partir de los resultados analíticos de carbono y oxígeno en el alimento, en los productos líquidos orgánicos y en los productos gaseosos, respectivamente.

La resolución del sistema de ecuaciones planteadas permite conocer

los caudales máxicos A, G y W.

A continuación, y a modo de ejemplo, se detallan los cálculos correspondientes al experimento CB-SIAL58 cuyos resultados se encuentran en la tabla 5.7. realizado en las siguientes condiciones:

- Tipo de catalizador: zeolita ZSM-5.
- Composición del catalizador:
 - ZSM-5: 100%
 - Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 58
 - Montmorillonita sódica: 0%.
- Masa del catalizador: 0.1940 g.
- Condiciones de calcinación: 540°C, 14 horas.
- Caudal máxico de alimento: 3.880 g/h.
- Razón molar tolueno/ metanol: 2.
- Fracción molar de tolueno en el alimento: 0.67.
- Temperatura de reacción: $T=450^\circ\text{C}$.
- Tiempo espacial: 5.4 g.h/mol.

En el transcurso del experimento se midieron las siguientes variables:

- Temperatura ambiente: $T_a = 22^\circ\text{C}$.
- Presión atmosférica: $\Pi = 719 \text{ mmHg}$.
- Caudal volumétrico: $Q_g = 0.0321 \text{ l/h}$.
- Caudal máxico de líquidos: $M_l = 3.7707 \text{ g/h}$

En las tablas 9.5 y 9.6 se presentan las composiciones de las fases gaseosa y líquidas efluentes, obtenidas a partir de los análisis cromatográficos realizados siguiendo el procedimiento que se detalla en el apartado 9.2. del Apéndice. A partir de la composición de la fase gaseosa se determina su peso molecular medio:

$$M = 31.4$$

Conocido éste, el caudal volumétrico y las condiciones ambientales de presión y temperatura, se calcula el caudal máxico de gases. A partir de las composiciones de ambas fases y mediante las ecuaciones [9.10] y [9.11] se determinan asimismo, sus caudales máxicos, así como el caudal de agua producto.

TABLA 9.5
ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA FASE PRODUCTO GAS.

COMPUESTO	% MOLES
Metano	14.45
Etileno	49.99
Etano	4.49
Propileno	9.01
Propano	19.77
Dimetiléter	0.56
Butano	1.74

TABLA 9.6
ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA FASE LIQUIDA.

COMPUESTO	% MOLES
Etileno	3.04
Propileno	0.00
Metanol	0.00
Benceno	1.14
Tolueno	73.61
Etilbenceno	0.15
P-xileno	9.79
M-xileno	7.03
O-xileno	2.32
Etilbenceno	2.09
Trimetilbenceno	0.84

$$L = 3.81190 \text{ g/h}$$

$$G = 0.0685 \text{ g/h}$$

$$W = 0.3231 \text{ g/h}$$

De la comparación entre estos caudales máxicos calculados y las medidas experimentales se obtienen los siguientes errores relativos:

- Fase líquida:

$$(L - M_1)/L * 100 = 1.10\%$$

[9.13]

- Fase gaseosa:

$$(G - M_g) / G * 100 = 43.21\% \quad [9.14]$$

- Total:

$$\left(A - (M_1 - M_g) \right) / A * 100 = 1.81\% \quad [9.15]$$

Por último, a partir de los resultados anteriores se calculan los porcentajes molares de cada una de las especies en el producto final de reacción, que se indican en la tabla 9.7 para el experimento considerado.

TABLA 9.7
ANALISIS CROMATOGRAFICO GLOBAL DEL PRODUCTO DE REACCION.

COMPUESTO	% MOLES
Metano	0.55
Etileno	3.87
Etano	0.17
Propileno	0.33
Propano	0.75
Dimetiléter	0.02
Fracción C ₄	0.07
Metanol	0.00
Benceno	0.74
Tolueno	47.82
Etilbenceno	0.10
P-xileno	6.36
M-xileno	4.57
O-xileno	1.51
Etiltolueno	1.36
Trimetilbenceno	0.55
Agua	31.23

9.4. METODO DE MEDIDA DE LA FUERZA ACIDA Y DE LA DISTRIBUCION DE FUERZA ACIDA MEDIANTE EL METODO DE VALORACION CON BUTILAMINA

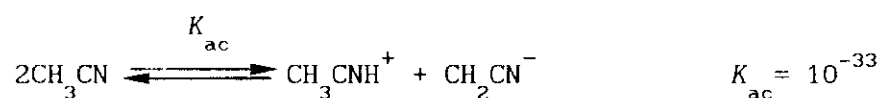
Este método ha sido elegido para realizar la medida de acidez de los catalizadores estudiados en la presente investigación, debido a la sencillez del equipo necesario para llevarlo a cabo.

Para la determinación de la acidez del catalizador de zeolita mediante el método potenciométrico es necesario considerar diferentes contribuciones al potencial de electrodo global (Cid y Pecci, 1985):

- a) El potencial del electrodo de referencia.
- b) La diferencia de potencial entre la solución acuosa de KCl sobre la que se sitúa el electrodo de referencia y la suspensión situada fuera del mismo, si aquél se encuentra separado del electrodo de vidrio.
- c) La diferencia de potencial a ambos lados de la membrana de vidrio que separa la suspensión y la solución amortiguadora del interior del electrodo, Ag-AgCl.
- d) La diferencia de potencial dentro del electrodo, en la interfase Ag-AgCl.

Las diferencias de potencial debidas a a) y d) no cambian durante la experimentación y la b), si existe, no se modifica tampoco de forma apreciable. Por tanto, el potencial de electrodo queda determinado fundamentalmente por la composición de la suspensión del catalizador en el disolvente apolar.

Como disolvente se seleccionó el acetonitrilo, compuesto de características anfipróticas, es decir, que puede presentar propiedades tanto ácidas como básicas, conforme al equilibrio de autoprotólisis:

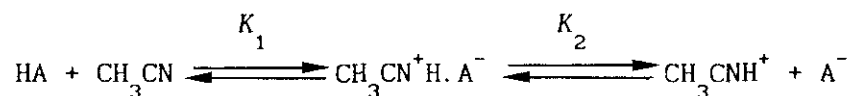


La constante de autoprotólisis del acetonitrilo es mucho menor que la del agua ($K_w = 10^{-14}$), por lo que cubre un rango de acidez-basicidad mucho mayor, lo que se traduce en un intervalo también más amplio de potencial

de electrodo, que se extiende desde -600 mV hasta +1000 mV, siendo el valor del potencial del acetonitrilo puro de -140 ± 5 mV (Einseman, 1971).

Los ácidos que se ionizan completamente en agua también se comportan del mismo modo en acetonitrilo, pero el pequeño valor de su constante dieléctrica impide la formación de pares de iones totalmente disociados.

Cuando se añade un ácido al acetonitrilo puro, se alcanza un equilibrio que puede representarse de la forma:

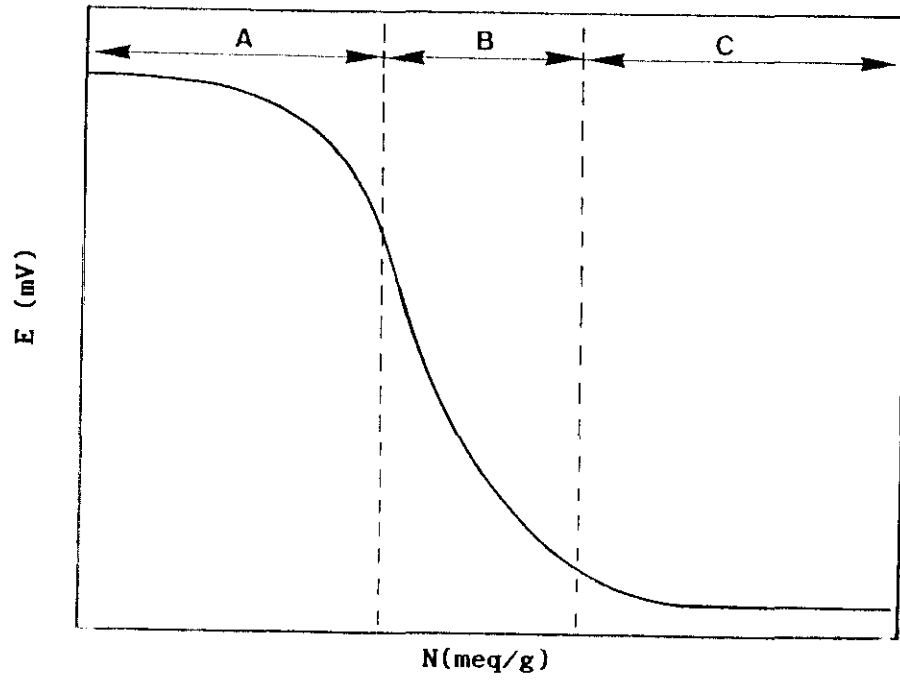


Durante la valoración con n-butilamina, este equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Si consideramos que la acidez la aporta un sólido, durante la valoración la base se adsorberá sobre la superficie ácida del mismo. Cuando se alcanza el potencial correspondiente al acetonitrilo puro puede considerarse finalizada la valoración.

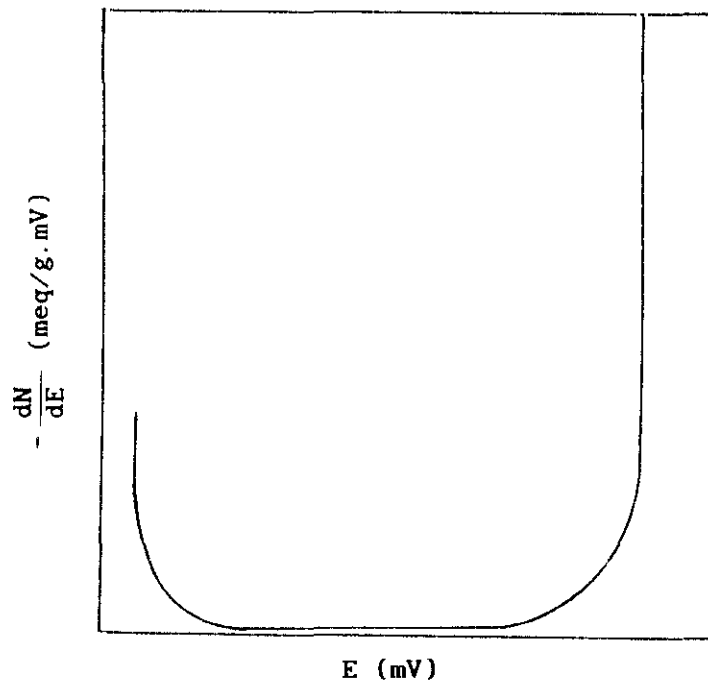
En la gráfica de valoración se representa el valor del potencial de electrodo, E (mV), frente a la cantidad de n-butilamina añadida, N (meq/g catalizador). En una curva de valoración típica, figura 9.3.a, pueden distinguirse tres zonas. Una parte inicial plana, A, que corresponde a la valoración de los centros ácidos más fuertes y que finaliza con un brusco descenso del potencial. Una segunda zona, B, de pendiente más suave y decreciente, debida a los centros ácidos más débiles, y finalmente una tercera zona, C, en forma de recta ligeramente decreciente, que expresa únicamente la disminución del potencial debida a la concentración creciente de n-butilamina.

El potencial de electrodo se relaciona directamente con la fuerza de los centros ácidos presentes en el catalizador, de modo que valores elevados del mismo representan mayor fuerza ácida, mientras que potenciales menores o próximos a -140 mV denotan una fuerza menor. Los valores representados en el eje de ordenadas se consideran proporcionales a las cantidades de n-butilamina consumidas en cada zona.

A partir de estos valores, y según el método seguido por Chessick y Zettlemyer, 1958, puede obtenerse la distribución de fuerza ácida por diferenciación de la curva de valoración, que permite construir la curva de



a) Valoración de fuerza ácida



b) Distribución de fuerza ácida

Figura 9.3. Gráficas de valoración y distribución de fuerza ácida

distribución de centros ácidos ($-dN/dE$) frente al potencial de electrodo (E). Esta curva suele presentar, una distribución binodal, en catalizadores con dos tipos de centros ácidos de diferente fuerza (como los tipo Brönsted y Lewis), correspondiendo cada nodo a uno de ellos (Cid y col, 1986), como se muestra en la figura 9.3.b.

9.4.1. Cálculo de un experimento de medida de acidez

En la valoración de la acidez del catalizador utilizado en el experimento CB-SIAL58 se dispusieron 0.1 g del mismo en 50 ml de acetonitrilo, obteniéndose los resultados que se indican en la tabla 9.8. A partir de ellos se calcularon:

a) Los meq de n-butilamina añadidos por g de catalizador:

$$N = V * N' / 0.1 \quad [9.16]$$

Donde:

V: volumen añadido de disolución de n-butilamina añadido, μ l.

N': normalidad de la disolución de n-butilamina

b) La inversa de la pendiente en cada punto de la curva, $-dN/dE$, calculada utilizando el método de los esplines cúbicos (Riggs, 1988).

En la tabla 9.9 se resumen los valores anteriores para el experimento citado.

A partir de los mismos, en las figuras 9.4 y 9.5, se han representado las curvas de valoración, E frente a N, y la distribución de fuerza ácida, $-dN/dE$ frente al potencial, E.

TABLA 9.8
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE VALORACION

VOLUMEN AÑADIDO (μl)	POTENCIAL (mV)
0	500
100	509
200	485
250	415
300	83
350	26
400	- 52
450	-112
500	-131
550	-146
600	-153

TABLA 9.9
RESULTADOS EXPERIMENTALES

N (meq)	E (mV)	$-\text{dN}/\text{dE}$ (meq/mV)
0.00	500	$4.00 \cdot 10^{-2}$
0.10	509	$2.00 \cdot 10^{-2}$
0.20	485	$6.09 \cdot 10^{-3}$
0.25	415	$4.84 \cdot 10^{-4}$
0.30	83	$6.42 \cdot 10^{-4}$
0.34	26	$9.51 \cdot 10^{-4}$
0.39	- 52	$4.83 \cdot 10^{-4}$
0.44	-112	$2.27 \cdot 10^{-3}$
0.49	-131	$3.25 \cdot 10^{-3}$
0.54	-146	$3.29 \cdot 10^{-3}$
0.59	-153	$7.03 \cdot 10^{-3}$

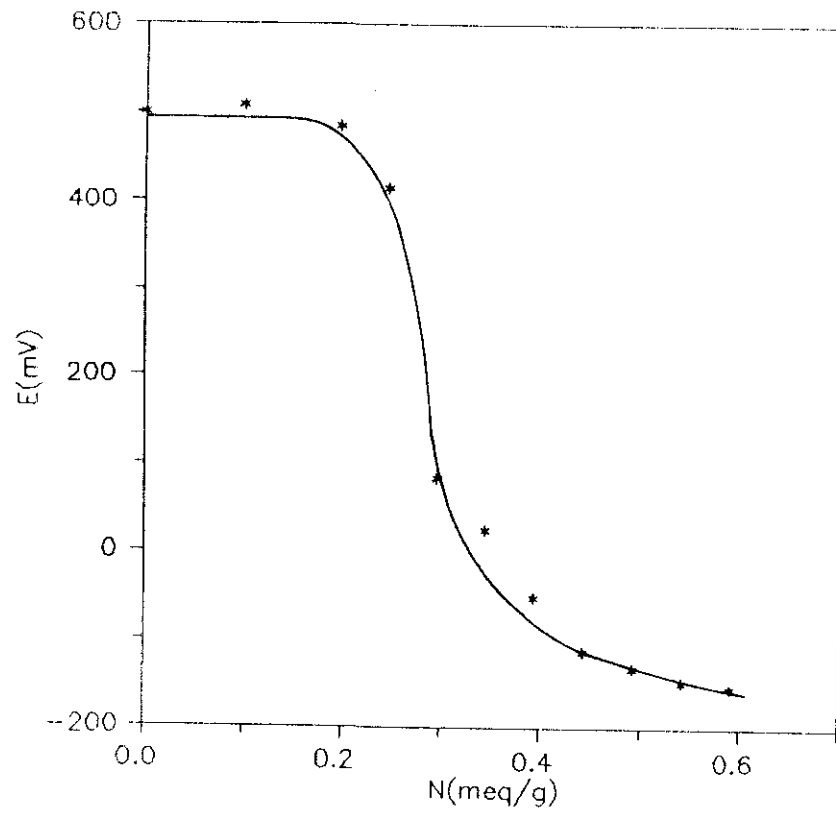


Figura 9.4. Curva de valoración de acidez del catalizador

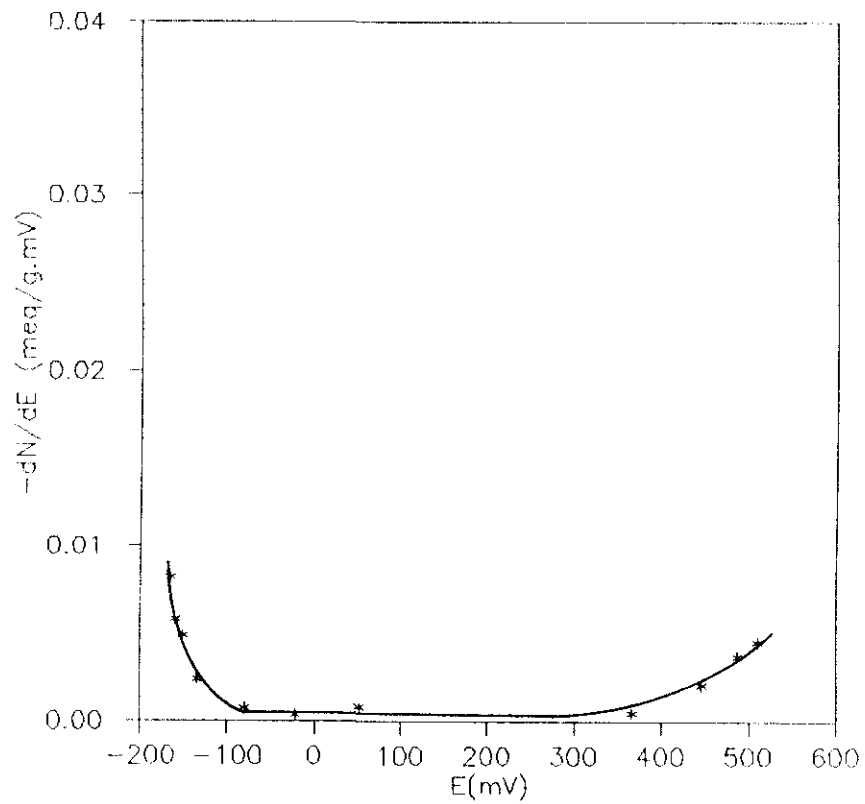


Figura 9.5. Curva de distribución de fuerza ácida

9.5. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

9.5.1. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y contenido en magnesio

El contenido en silicio de las diferentes zeolitas ZSM-5 utilizadas se determinó por gravimetría (Morales, 1988) mientras que la cantidad de aluminio existente en las mismas, así como la proporción de magnesio de la montmorillonita sódica empleada como aglomerante y de los catalizadores preparados por modificación por acetato magnésico se efectuó por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un equipo ThermoJarrel Ash, modelo Smith-Hieftje II, en las siguientes condiciones:

Aluminio:

- Intensidad: 8 mA
- Longitud de onda: 309.3 nm
- Anchura de la rendija: 320 nm
- Llama: óxido de nitrógeno-acetileno rica en combustible

Magnesio:

- Intensidad: 3 mA
- Longitud de onda: 285.2 nm
- Anchura de la rendija: 320 nm
- Llama: óxido de nitrógeno-acetileno pobre en combustible

Previamente a los análisis las muestras sólidas se disgregan y disuelven por tratamiento con ácido fluorhídrico, diluyéndose a continuación con agua destilada en el caso del análisis de aluminio, y con una disolución acuosa de Sr (1500 ppm) en el caso del magnesio, con objeto de eliminar las interferencias que sufre la medida de la concentración de este elemento cuando en el medio existe aluminio.

9.5.2. Cristalinidad

La identificación y determinación del grado de cristalinidad de las diferentes zeolitas ZSM-5 utilizadas se realizó por difracción de Rayos X, comparando sus difractogramas con el patrón correspondiente a este tipo de zeolita (Bärlocher, 1983; Costa y col., 1987). Para ello se utiliza un di-

fractómetro de polvo Siemens Kristalloflex D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de NaF, con radiación de CuK_α y filtro de Ni. El difractómetro se encuentra conectado a un microordenador DACOMPU2.1 con salida gráfica de resultados a través de una impresora Letterwriter 100. A modo de ejemplo, se representa en la figura 9.6 el difractograma de la zeolita ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$) más utilizada en la presente investigación.

9.5.3. Distribución de tamaños de partícula

El tamaño medio y la distribución de tamaños de partícula de las tres zeolitas utilizadas se ha determinado mediante un granulómetro de Rayo Laser CILAS modelo 715. Previamente al análisis, las muestras en suspensión se sometieron a un tratamiento con ultrasonidos a fin de conseguir su total disgregación.

En la figura 9.7 se ha representado a modo de ejemplo la distribución de tamaños de partícula de la zeolita de relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$, en forma de porcentaje en peso en cada intervalo, frente al tamaño de los mismos en micras, recogiendo, asimismo, el valores del tamaño medio de partícula obtenido a partir de esta distribución.

9.5.4. Morfología de los cristales

La morfología de los cristales de la zeolita ZSM-5 se determinó utilizando microfotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido PHILLIPS modelo SEM-505, trabajando con una tensión de 25 KV.

Debido al carácter aislante de los materiales y para hacer factible la absorción electrónica, las muestras fueron metalizadas con polvo de oro.

9.5.5. Relación atómica Si/Al superficial

Para la determinación del grado de desaluminización de la zeolita ZSM-5 se utilizó el mismo equipo descrito en el apartado 9.5.4., al que está incorporado un sistema de medición de la composición superficial de cristales, EDAX, con un grado de profundidad de 0.5 μm .

Con objeto de que la medida de la composición fuera representativa para la zeolita estudiada, se analizaron varios cristales, en la misma muestra, y se obtuvo la media de todas las determinaciones.

9.5.6. Superficie específica, densidad química y de partícula

Las superficies específicas (S_g) de la zeolita ZSM-5 seleccionada como catalizador base, del catalizador base aglomerado y del catalizador seleccionado, modificado con magnesio, se han determinado por el método BET, a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K, utilizando un aparato de adsorción gravimétrico convencional. Las densidades química y de partícula (ρ_q y ρ_p , respectivamente) para el catalizador seleccionado, se han obtenido por porosimetría de He-Hg.

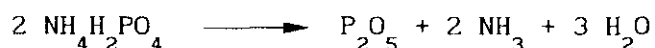
9.5.7. Análisis termogravimétricos: contenido en fósforo y silicio

El contenido en agente modificador de los catalizadores modificados con fósforo y silicio se ha obtenido por análisis termogravimétrico utilizando una termobalanza METTLER modelo TA3000 en las siguientes condiciones:

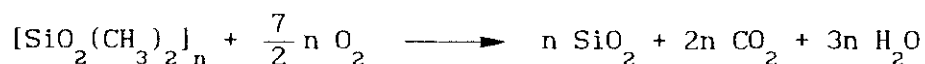
- Temperatura inicial: 25 °C
- Temperatura final: 700 °C
- Velocidad de calefacción: 5 °C/min.
- Atmósfera: aire

La proporción de fósforo y silicio, se ha calculado a partir de la pérdida de peso experimentada a temperaturas superiores a 200 °C (temperatura que corresponde a la total eliminación de agua de hidratación de la zeolita), teniendo en cuenta la estequiometría de la transformación de cada compuesto precursor en el óxido del elemento correspondiente:

- Modificación con fósforo:



- Modificación con silicio:



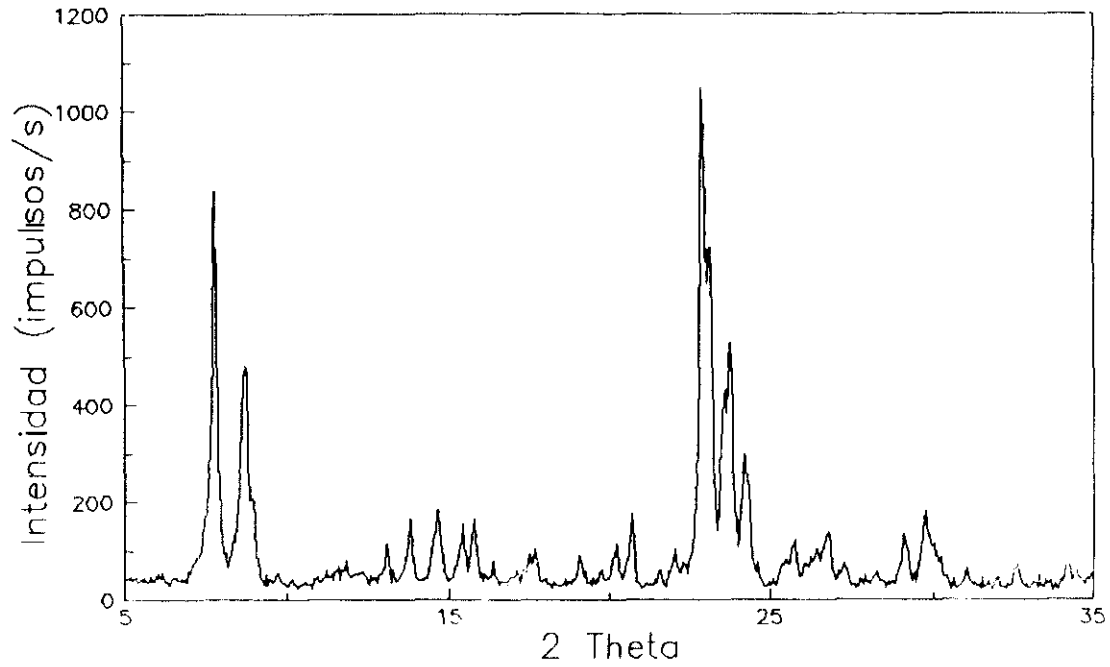


Figura 9.6. Diffractograma de la zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$

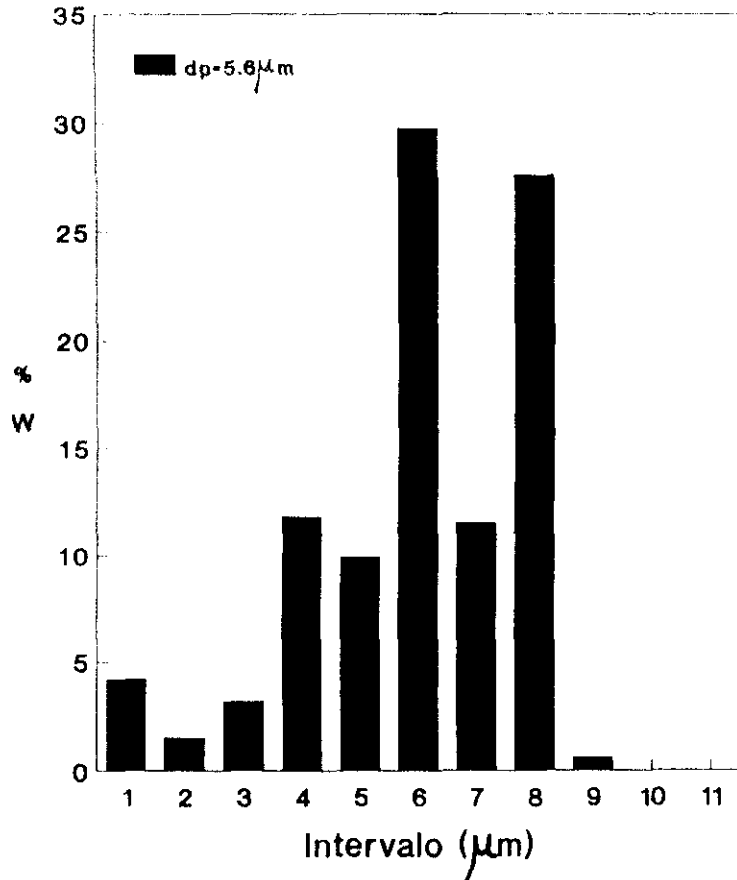


Figura 9.7. Distribución de tamaños de partícula de la zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$.

9.5.8. Análisis del contenido y composición del coque

El contenido y composición del coque se ha medido utilizando un analizador elemental de carbono, hidrógeno y azufre Carlo Erba modelo NA 1500.

9.5.9. Determinación del coeficiente de difusividad efectivo en macroporos

Para la medida de esta magnitud en el catalizador seleccionado como definitivo, se utilizó un método cromatográfico (Ruthven, 1984), en el que el propio catalizador era el relleno de una columna cromatográfica (Hewlett-Packard 3700A), y por el que se hacía pasar un determinado caudal de gas portador, a temperatura constante. Por inyección de un volumen de adsorbato (Ar) a la entrada de la columna, se creaba una señal en impulso. La respuesta a la salida del detector se registraba en forma de pico cromatográfico, que adecuadamente interpretado permitió obtener la difusividad en los macroporos.

9.5.10. Determinación del grado de intercambio

Con objeto de estudiar la influencia que tiene sobre los parámetros de la reacción de alquilación de tolueno con metanol la utilización de catalizadores de zeolita ZSM-5 con diferentes grados de intercambio, se realizaron una serie de experimentos de intercambio iónico para obtener una isoterma de intercambio iónico.

En cada experimentos se evaluó la cantidad intercambiada determinando la concentración de H^+ en la disolución en equilibrio a partir de la medida de la conductividad iónica de la misma. Las condiciones de medida fueron:

- Temperatura, 30 °C.
- Volumen de disolución de intercambio, 50 ml.
- Concentración iónica total, 0.119 M.

El control de la temperatura se efectuó utilizando un vaso calorifugado conectado al sistema de impulsión de un baño, LAUDA K2R.

El calibrado del conductímetro se llevó a cabo utilizando tres disoluciones en las que se mantuvo constante la temperatura (30 °C) y la concentración iónica total (0.119 N):

1. Disolución de HCl, 0.119 N.
2. Disolución de NaCl, 0.119 N.
3. Disolución formada a partes iguales por las dos disoluciones anteriores, concentración iónica total $\text{Na}^+ + \text{H}^+$, 0.119 N.

La representación de la medida de la conductividad frente a la concentración de H^+ permite ajustar los datos a una línea recta.

La zeolita ZSM-5 en su forma sódica se lavó sucesivas veces con objeto de eliminar todos los iones adsorbidos durante la etapa de síntesis. Posteriormente se secó a 250 °C durante 12 h para eliminar todo el agua de constitución. La zeolita todavía caliente se trasvasó a un pesa-sustancias tarado, y se enfrió en un desecador. Una vez fría la zeolita se pesó el conjunto lo que permitió conocer el peso de la zeolita seca.

A continuación se suspendía una cierta cantidad de zeolita seca (W), en 50 ml de disolución 0.119 M de HCl y se llevaba al vaso calorifugado donde se mantenía el conjunto a una temperatura de 30 °C bajo agitación.

Al cabo de 4 horas se retiraba la suspensión del vaso calorifugado y se centrifugaba con objeto de separar las aguas madres. Estas se llevaban de nuevo al vaso calorifugado y se medía con el conductímetro (a la temperatura de 30 °C), la cantidad total de iones H^+ remanentes en la disolución.

Variando la cantidad W se realizó una serie de experimentos que permitieron obtener una isoterma de equilibrio. Se representó gráficamente para cada experimento las siguientes cantidades, de acuerdo con Chu y Dwyer (1981):

- Abcisas S_x :
$$\frac{\text{concentración de } \text{H}^+ \text{ en el equilibrio}}{\text{concentración de } \text{H}^+ \text{ iniciales}}$$

- Ordenadas Z_x :
$$\frac{\text{moles de } \text{Na}^+ \text{ intercambiados}}{\text{moles de } \text{Na}^+ \text{ iniciales}}, \text{ referida a la zeolita.}$$

La pareja de valores (S_x, Z_x) obtenidos en todos los experimentos realizados presentaron un buen ajuste a la isoterma de Freundlich (error medio de la predicción: 2.6 %):

$$Z_x = (1.07 \pm 0.04) S_x^{(0.24 \pm 0.04)} \quad [9.17]$$

i) Cálculo de la relación Si/Al

El método de medida conductimétrica propuesto permite conocer la relación Si/Al de la zeolita utilizada en los experimentos de intercambio iónico.

Para ello se eligieron unas condiciones de operación que aseguraban el intercambio total de la zeolita ($W < 2$ g). Conocida la cantidad de iones H^+ entrantes en la zeolita y, comprobando mediante un experimento de reintercambio, que la conductividad iónica inicial de la disolución de intercambio no variaba, se determinó como relación Si/Al el valor de 28.9, prácticamente coincidente con el valor de la relación Si/Al obtenido por absorción atómica, que fue de 29.

10. BIBLIOGRAFIA

10. BIBLIOGRAFIA

- Anónimo, "Key Chemical: p-xilene", *C&EN*, 1986, June 9, 18.
- Anónimo, *Hydrocarbon Processing*, 1978, 56(2), 240.
- AHN, B.J.; HWANG, B.W. y CHON, H. "Shape Selective Catalysis of Cation-Exchanged Pentasil Zeolites", *Taehan Hwahakhoe Chi*, 1984, 28(1), 62-70.
- ARGAUER, R.S. y LANDOLT, G.K. "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparation of the Same", US. Patent 3.702.886, 1972.
- ASHTON, A.G.; BATMANIAN, S.; DWYER, J.; ELLIOT, I.S. y FITCH, J.R. "The Catalytic Properties of Modified Pentasil Zeolites", *J. Mol. Catal.*, 1986, 34, 73-83.
- BAKSHI, G.R. y GAVALAS, J.; *J. Catal.*, 1984, 87, 121.
- BARLOCHER, C.; *Proc. Intl. Conf. Zeolites 6th*, Reno, 1983.
- BARRER, R.M. y MANKI, M.B., *Can. J. Chem.*, 1964, 42, 1481.
- BARTHOMEUF, D., *Materials Chem. and Pys.*, 1987, 17, 49.
- BARTHOMEUF, D. Y BEAUMONT, R. "X,Y Aluminium-Deficient and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites. III. Catalytic Activity", *J. Catal.*, 1973, 30, 288-297.
- BEHSING, T.; JAEGER, H. y SANDERS, J.V. "Coke Deposits on H-ZSM-5 Zeolite", *Appl. Catal.*, 1989, 54, 289-302.
- BELENKAYA, I.M.; DUBININ, M.M. y KRISTOFOR1, I.I., "Formation and Properties of H Form Mordenite (I). Preparation of Synthetic H Form Mordenite its Exchange Properties of Zeolite", *Isv. Akad. Nauk. USSR Ser. Khim.*, 1967, 67(10), 2164-2171.
- BENESI, H.A. "Acidity of Catalyst Surfaces (II) Amine Titration using Hammett Indicators", *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 970-973.
- BEYER, H.K. y BELENKAYA, I.M. "Properties of Ion-Exchanged Forms of Stilbite and Heulandite. 1. Behavior of Calcium and Sodium Forms of Stilbite during Heat Treatment", *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, 1980, 6, 1240-1246.
- BEZOUHANOVA, C.V.; DIMITROV, Chr.; NENOVA, V.; SPASSOV, B. y LECHERT, H. "Dependence of para-Xylene Selectivity of Pentasils on the Si/Al-Ratio", *App. Catal.*, 1986, 21, 149-155.
- BHATIA, S. y SREEDHARAN, V. "Vapor Phase Isomerization. Study of m-Xylene over a Nickel Hydrogen Mordenite Catalysts", *The Chemical and Engineering Journal*, 1987, 36, 101-109.
- BHAVIKATTI, S.S. y PARWARDHAN, S.R. "Toluene Disproportionation over Nickel-Loaded Aluminium-Deficient Mordenite. 2. Kinetics", *Ind. Eng.*

- Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, 20, 106-109.
- BIBBY, D.M.; MILESTONE, N.B.; PATTERSON, J.E. y ALDRIDGE, L.P. "Coke Formation in Zeolite ZSM-5", *J. Catal.*, **1986**, 97, 493-502.
 - BLANES, J. "Síntesis de Zeolitas Tipo Pentasil", Tesis Doctoral, Fac. Cien. Quím., Univ. Comp., Madrid 1985.
 - BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G. y HUNTER, J.S.; *Estadística para Investigadores*, Reverté, Barcelona 1989.
 - BRECK, D.W.; BLASS, H. y SKEELS, G.W. "", US Patent, 4,503,023, 1985.
 - BROUGHTON, D.B. "Bulk Separations Via Adsorption", *Chem. Eng. Prog.*, **1977**, 73(10), 49-57.
 - BUTTER, S.A. y KAEDING, W.W. "Methylation of Toluene", U.S. Patent 3,965,208, 1976.
 - CALLES, J.A., Tesis Doctoral, Fac. Cien. Quím., Univ. Comp., Madrid 1991, pendiente de lectura.
 - CAVALLARO, S.; PINO, L.; TSIKARAS, P.; GIORDANO, N. Y RAO, B.S. "Alkylation of Toluene with Methanol III: Para-selectivity on Modified ZSM-5 Zeolites", *Zeolites*, **1987**, 7(10), 408-411.
 - CID, R. y PECCHI, G. "Potentiometric Method for Determining the Number and Relative Strength of Acid Sites in Colores Catalysts", *App. Catal.*, **1985**, 14, 15-21.
 - COLLADO, J. "Industria y Mercado de los Principales Productos Químicos. Productos Orgánicos. Parte IV", *Ingeniería Química*, **1987**, 10, 250-254.
 - CORTES; A. y CORMA, A. "The Mecanism of Catalytic Isomerization of Xylenes: Kinetics and Isotopic Studies", *J. Catal.*, **1978**, 51, 338-340.
 - COSTA, E.; UGUINA, M.A.; DE LUCAS, A. y BLANES, J. "Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the Ethanol-Sodium Oxide-Alumina-Silica -Water System", *J. Catal.*, **1987**, 107, (2), 317-324.
 - CSICSEY, S.M. "Shape Selective Catalysis in Zeolites", *Chemistry in Britain*, **1985**, 4, 474-477.
 - CSICSEY, S.M. "The Cause of Shape Selectivity of Transalkylation in Mordenite", *J. Catal.*, **1971**, 23, 124-130.
 - CSICSEY, S.M. "Selective Disproportionation of Alquilbenzenes over Mordenite Molecular Sieve Catalyst", *J. Catal.*, **1970**, 19, 394-397.
 - CSICSEY, S.M. "Acid Catalyzed Isomerization of Dialkylbenzenes", *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3388-3392.
 - CHANG, C.D. y SILVESTRI, A.J. "The conversion of Methanol and Other Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts", *J. Catal.*, **1977**, 47, 249-260.
 - CHANG, J.; SHEU, F.; CHENG, Y. y WU, J.Ch. "Kinetics and Optimization of

- the Toluene Disproportionation Reaction over Solid Acid Catalyst", *App. Catal.*, **1987**, 33(1), 39-53.
- CHEN, L. y BAO, Z. "Modification of Some ZSM-5 Zeolites Catalyst for Selective Disproportionation of Toluene to p-Xylene", *Dalian Gougxueyuen Xuebao*, **1984**, 23(1), 67-73.
 - CHEN, N.Y. y DEGNAN, T.F. "Industrial Catalytic Applications of Zeolites", *Chem. Eng. Prog.*, **1988**, 84(2), 32-41.
 - CHEN, N.Y.; KAEDING, W.W. Y DWYER, F.G. "Para-Directed Aromatic Reaction over Shape-Selective Molecular Sieve Zeolite Catalysts.", *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6783-6784.
 - CHESSICK, J.J. y ZETTLEMOYER, A.C. "Studies of Silicate Minerals (V). Determination of the Acid Strength of Exchange Sites on Attapulгите", *J. Phys. Chem.*, **1958**, 62, 1717-1719.
 - CHOUDHARY, V.R. y NAYAK, V.S. "Conversion of Alcohols to Aromatics on HZSM-5: Influence of Silicon/Aluminium Ratio and Degree of Cation Exchange on Product Distribution", *Zeolites*, **1985**, 5(5), 325-328.
 - CHU, P. y DWYER, F.G. *Symposium on Advances in Zeolite Chemistry*, Am. Chem. Soc, Las Vegas Meeting, 28 Marzo-2 Abril, **1982**, 502-518.
 - DATKA, J.; PIWOWARSKA, Z.; RAKOCZY, S. y SULIKOWSKI, B. "Catalytic and Acid Properties of Pentasil Zeolites: Isomerization of o-Xylene and Alkylation of Toluene", *Zeolites*, **1988**, 8(4), 199-204.
 - DAVIS, M.E. y MIELCZARSKI, E. "Infrared Investigations of the Alkylation of Toluene with Methanol by Alkali-Modified Zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1579-1582.
 - DEJAIFVE, P.; AUROUX, A.; GRAVELLE, P.C.; VEDRINE, J.C; GAVELICA, Z. Y DEROUANE, E.G. "Offretite and Mordenite Zeolites: A Comparative Study of the Formation and Stability of Coke Deposits" *J. Catal.*, **1981**, 70, 123-126.
 - DEREWINSKY, M. "Influence of Ni, Mg and P on Selectivity of ZSM-5 Class Zeolite Catalysts in Toluene-Methanol Alkylation and Methanol Conversion", en *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
 - DEROUANE, E.G.; GIBSON, J.P.; GABELICA, Z.; MOUSTY-DESBUQOIT, C. y VERBIST, J.J. "Concerning the Aluminum Distribution Gradient in ZSM-5 Zeolites", *J. Catal.* **1981**, 71, 447-448.
 - DEROUANE, E.G. "New Aspects of Molecular Shape-Selectivity: Catalysis by Zeolite ZSM-5", *Stud. Surf. Sci. Catal*, **1980**, 5, 5-18.
 - DO, D.D. "Enhanced Paraxylene Selectivity in a Fixed-Bed Reactor", *AIChE J.*, **1985**, 31(4), 574-580.

- DRAIN, L.E. y MORRISON, J.A. "Interpretation of the Thermodynamic Properties of Adsorbed Argon at Low Surface Coverages", *Trans. Faraday Soc.*, **1951**, 48, 316-326.
- DUCARME, V. y VEDRINE, J.C. "ZSM-5 and ZSM-11 Zeolites: Influence of Morphological and Chemical Parameters on Catalytic Selectivity and Deactivation", *Appl. Catal.*, **1985**, 17, 175-184.
- ENGELHARDT, J.; SZANY, J. y VALYON, J. "Alkylation of Toluene with Methanol on Commercial X Zeolites in Different Alkali Cations Forms", *J. Catal.*, **1987**, 107, 296-306.
- FARCASIU, M. y DEGNAN, T.F. "The Role of External Surface Activity in the Effectiveness of Zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 45-47.
- FORNES, V.; CRUZ, S.M. y CORMA, A. "Framework and Extra-Framework Aluminium Distribution in $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -Dealuminated Y Zeolites", *Appl. Catal.*, **1989**, 59, 287-293.
- FORNES, V.; GARRALON, G. y CORMA, A. "Faujasites Dealuminated with Ammonium Hexafluorosilicate. Variables Affecting the Method of Preparation", *Zeolites*, **1988**, 8(7), 268-272.
- FRAENKEL, D. "Role of External Surface Sites in shape Selective Catalysis over zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1814-1821.
- FRAENKEL, D. y LEVY, M. "Comparative Study of Shape-Selective Toluene Alkylations over HZSM-5", *J. Catal.*, **1989**, 118, 10-21.
- FRAENKEL, D.; CHERNIAVSKY, M. y LEVY, M. "Evidence for the Involvement of Two Sieving Effects in the Catalytic Alkylation of Aromatics over HZSM5-Type Zeolites", *Proceedings (8th International Congress on Catalysis, DECHEMA: Frankfurt-am-Main,FRG)*, **1984**, IV, 545-554.
- FROMENT, G.F. y BISCHOFF, K.B.; *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1990.
- GASCO, S.L.; *Teoría y práctica en la cromatografía en fase gaseosa*, J.E.N., Madrid, 1970.
- GIORDANO, N; PINO, L.; CAVALLARO, S.; VITARELLI, P. y RAO, B.S. "Alkylation of Toluene with Methanol on Zeolites. The Role of Electronegativity on the Chain or Ring Alkylation", *Zeolites*, **1987a**, 7, 131-134.
- GUERRA, M.J. "Alquilación de Tolueno con metanol: Determinación de la Acidez Superficial de Catalizadores de Zeolita ZSM-5", Tesina de Licenciatura, Fac. Cien. Quim., Univ. Comp., Madrid 1990.
- GUISNET, M. y MAGNOUX, P. "Coking and Deactivation of Zeolites. Influence of the Pore Structure", *App. Catal.*, **1989**, 54, 1-27.
- GUTIERREZ RIOS, E. *Química Inorgánica*, Reverté, Madrid, 1978.
- HAAG, W.O.; LAGO, R.M. y WEISZ, P.B. "Transport and Reactivity of Hydr-

- carbon Molecules in a Shape-Selective Zeolite", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1982**, 72, 317-330.
- HASHIMOTO, K.; MASUDA, T. y MORI, T. "Kinetics of Combustion of Carbonaceous Deposits on HSZM-5 Zeolites", *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, 43(8), 2275-2280.
 - HASHIMOTO, K.; MASUDA, T.; MOTOYAMA, H.; TAKUSHLJL, H. Y ONO, M. "Method for Measuring Acid Strength Distribution on Solid Acid Catalysts by Use of Chemisorption Isotherms of Hammett Indicators", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, 25, 243-280.
 - HIMMELBLAU, D.M.; *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1969.
 - HOCEVAR, S. y DRZAJ, B. "Electronegativity and Catalytic Properties of Zeolites", *J. Catal.*, **1984**, 86, 205-215.
 - HOERL, A.E.; GREEN, D.W. y otros; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill, Nueva York, 1984.
 - HSU, Y.S.; LEE, T.Y. y HY, H.C. "Isomerization of Ethylbenzene and m-Xylene on Zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 942-947.
 - HUGHES, R.; *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, London, 1984.
 - JENTYS, A.; RUMPLMAYR, G. y LERCHER, J.A. "Hydroxyls Groups in Phosphorus-Modified HZSM-5", *Appl. Catal.*, **1989**, 53, 299.
 - JINXIANG, L.; QINGXIA, W. y LIXIN, Y. "Study of the Surface Acidity Before and After Heat or Steam Treatment for P o Mg Modified ZSM-5 Zeolites", *Termochimica Acta*, **1988**, 135, 385-390.
 - KAEDING, W.W. "Shape-Selective Reactions with Zeolite Catalysts V. Alkylation or Disproportionation of Ethylbenzene to Produce p-Diethylbenzene", *J. Catal.*, **1985**, 95, 512-519.
 - KAEDING, W.W.; YOUNG, L.B. Y CHU, C. "Shape-Selectivity Reactions With Zeolite Catalyst. IV. Alkylation of Toluene with Ethylene to Produce p-Ethyltoluene", *J. Catal.*, **1984**, 89(4), 267-273.
 - KAEDING, W.W.; BARILE, G.C. y WU, M.M. "Mobil Zeolite Catalysts for Monomers", *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1984**, 26(3 y 4), 597-612.
 - KAEDING, W.W.; CHU, C.; YOUNG, L.B.; WEINSTEIN, B. y BUTTER, S.A. "Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce para-Xylene", *J.Catal.*, **1981a**, 67, 159-174.
 - KAEDING, W.W.; CHU, C.; YOUNG, L.B. y BUTTER, S.A. "Shape-Selective Reactions with Zeolite Catalysts II. Selective Disproportionation of Toluene to Produce Benzene and p-Xylene", *J. Catal.*, **1981b** 69, 392-398.
 - KAEDING, W.W. y YOUNG, L.B. "Selective Production of p-Xylene", U.S. Patent 4,034,053, 1977.

- KANG, S.J. y LEVENSPIEL, O. "The Suitability of an nth-Order Rate Form to Represent Deactivating Catalyst Pellets", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1973**, 12(2), 185-190.
- KÄRGER, J.; PFEIFER, H.; CARO, J.; BULOW, M.; SHLODDER, H.; MOSTOWICZ, R. y VOLTER, J., *Appl. Catal.*, **1987**, 29, 21-.
- KIETH, C.D.; DALSON, M.H. y PFERFERLE, W.C.; US. Patent 3.646.236, 1972.
- KIJENSKI, J. y BAIKER, A. "Acidic Sites on Catalyst Surfaces and Their Determination", *Catalysis Today*, **1989**, 5(1), 1-119.
- KING, S.T. y GARCES, S.M. "In Situ Infrared Study of Alkylation of Toluene with Methanol on Alkali Cation-Exchanged Zeolite", *J. Catal.*, **1987**, 104, 71-79.
- KIOVSKY, J.R.; GOYETTE, W.J. y NOTERMANN, T.M. "Acid Site Promotion of Mordenite", *J. Catal.*, **1978**, 52, 25-31.
- KÜRSCHNER, U.; PARLITZ, B.; SCHREIER, E.; OHLMANN, G. y VÖLTER, J. "Effect of Thermal Treatments on Shape Selectivity and Acidity of ZSM5 Type Zeolite Catalysts", *App. Catal.*, **1987**, 30, 159-166.
- LEACH, B.E.; *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando, 1984.
- LEE, B. y WANG I. "Kinetics Analysis of Ethylation of Toluene on HZSM-5", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1985**, 24, 201-205.
- MARQUARDT, D.W. "An algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", *J. Soc. Ind. Appl. Math*, **1963**, 11(2),.
- McLELLAN, B.D.; HOWE, R.F.; PARKER, L.M. y BIBBY, D.M., *J. Catal.*, **1986**, 99, 486-.
- MESHARAM, N.R.; HEGDE, S.G. y KULKARNI, S.B. "Active Sites on ZSM-5 Zeolites for Toluene Disproportionation", *Zeolites*, **1986**, 6, 434-438.
- MIRODATOS, C. y BARTHOMEUF, D. "A New Concept in Zeolite-Catalyzed Reactions: Energy Gradient Selectivity", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 39-49.
- MORALES, R. "Influencia de la Relación Si/Al en las Propiedades de la Zeolita ZSM-5", Tesina de Licenciatura, Fac. Cien. Quim., Univ. Comp., Madrid 1988.
- NAYAK, V.S. y RIEKERT, L. "Catalytic Activity and Product Distribution in the Disproportionation of Toluene on Different Preparations of Pentasil Zeolite Catalysts", *Appl. Catal.*, **1986**, 23, 403-411.
- NUNAN, J.; CRONIN, J. y CUNNINGHAM, J. "Comparisation of the Surface Reactivity and Spectroscopy of Alkaline-Earth-Metal Oxides. Part 2. Dependences upon Temperature of Preactivation for Strontium (II) Oxide", *J. Catal.*, **1984**, 87, 77-81.

- OBLAD, A.G., *The Oil and Gas Journal*, **1972**, 27, 84-106.
- OLSON, D.H. y HAAG, W.O. "Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation" en *Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity*, Eds. Whyte, T.E., Jr.; DellaBetta, R.A.; Derouane, E.G. y Baker, R.T.K., *ACS Symposium Series*, Washington D.C. 1984, 275-307.
- OLSON, D.H. y RODEWALD, D.G. "Silica-Modified Zeolite Catalysts"; U.S. Patent 4,379,761, 1981.
- PRASADA RAO, T.S.R.; BHAT, Y.S. Y HALGERI, A.B. "Kinetics of Toluene Alkylation with Methanol on HZSM-8 Zeolite Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, 28, 890-894.
- PINES, H.; *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbons Conversions*, Academic Press, New York, 1981.
- PITZER, K.S. y SCOTT, D.W. "The Thermodynamics and Molecular Structure of Benzene and its Methyl Derivates", *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 803-824.
- RAJADHYAKSKA, R.A. y ANDERSON, J.R. "Activation of ZSM-5 Catalysts", *J. Catal.*, **1980**, 63, 510-514.
- RANSLEY, D.; OTHMER, D.F. y otros.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1978-1984.
- RAO, M.S.; MANTHA, R. y BHATIA, S. "Kinetics of Deactivation of Methylation of Toluene over H-ZSM-5 and Hydrogen Mordenite Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 281-286.
- RATNASAMY, P.; MESHARAM, N.R.; HEGDE, S.G. y KULKARNI, S.B. "Disproportionation of Toluene over HZSM-5 Zeolites", *Appl. Catal.*, **1983**, 8(3), 359.
- REID, R.C; PRAUSNITZ, J.M. y SHERWOOD, T.K.; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, Nueva York, 1977.
- REISCH, M.S. "Top 50 Chemicals Production Markedly Last Year", *C&EN*, **1990**, April 9, 11-15.
- REISCH, M.S. "Top 50 Chemicals Production Reaches Record High", *C&EN*, **1989**, April 10, 11-15.
- REISCH, M.S. "Top 50 Chemicals Production Turned Back up in 1987". *C&EN*, **1988**, April 11, 30-34.
- REISCH, M.S. "Top 50 Chemicals Production Steadied in 1986". *C&EN*, **1987**, April 13, 20-26.
- RIGGS, J.B.; *An Introduction to Numerical Methods for Chemical Engineers*, Texas Tech University, Lubbock, 1988.
- RODEWALD, P.G. "Silica Modified Zeolite Catalysts", U.S. Patent

- 4, 402, 867, 1983.
- RUIZ, F., Tesis Doctoral, Fac. Cien. Quim., Univ. Comp., Madrid 1991, pendiente de lectura.
 - RUTHVEN, T.H., *Principles of Adsorption & Adsorption Process*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1984.
 - SAYED, M.B. y VEDRINE, J.C. "The effect of Modification with Boron on the Catalytic Activity and Selectivity of HZSM-5. I. Impregnation with Boric Acid", *J. Catal.*, **1986**, 101, 43-55.
 - SCHRIESHEIM, A. "Toluene Disproportionation", *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 3530-3533.
 - SENCHENYA, I.N.; KAZANSKY, U.B. y BERAN, S. "Quantum Chemical Study of the Effect of the Structural Characteristics of Zeolites on the Properties of their Bridging OH groups", *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 4857-4859.
 - SENDODA, Y. y ONO, Y. "Effect of the Pretreatment Temperature on the Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolites", *Zeolites*, **1988**, 8, 101-105.
 - SERRANO, D.P. "Obtención Selectiva de para-Xileno por Desproporción Catalítica de Tolueno sobre Zeolitas ZSM-5 Modificadas", Tesis Doctoral, Fac. Cien. Quim., Univ. Comp., Madrid 1990.
 - SEXTON, B.A.; HUGHES, A.E. y BIBBY, D.M., *J. Catal.*, **1988**, 109, 126-.
 - SUNDARESAN, S. y HALL, C.K. "Mathematical Modelling of Diffusion and Reaction in Blocked Zeolite Catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41(6), 1631-1645.
 - TABLER, D.C. y JOHNSON, M.H.; US. Patent 3.663.265, 1972.
 - TOPSOE, N.Y.; PEDERSEN, K. y DEROUANE, E.G. "Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5 Type Zeolites", *J. Catal.*, **1981**, 70, 41-.
 - TAMELE, M.W. "Chemistry of the Surface and the Activity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Cracking Catalyst", *Discuss Faraday Soc.*, **1950**, 8, 270-279.
 - VEDRINE, J.C.; AUROUX, A.; DEJAIFVE, P.; DUCARME, U.; HOSER, H. y ZOU, S. "Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolites", *J. Catal.*, **1982**, 73, 147-160.
 - VEDRINE, J.C. y NACCACHE, C. "Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbons on a New Type of Synthetic Zeolite", *J. Catal.*, **1978**, 53, 40-.
 - VON BALLMOOS, R., Tesis Doctoral, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1981.
 - WANG, I.; AY, Ch.L.; LEE, G.J. y CHEN, M.H. "Para-selectivity of Dialkylbenzenes over Modified HZSM-5 by Vapour Phase Deposition of Silica", *Appl. Catal.*, **1989**, 54, 257-266.

-
- WANG, Q.; MENG, Y.; HAN, Q.; MIAO, G. Y LIU, N. "Pulse Catalytic Reaction Kinetics of Toluene on HCeY Zeolite", *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **1986**, 7(10), 912-916.
 - WARD, J.W. en *Applied Industrial Catalysts*; Leach, B., Ed., Academic Press, N. Y. 1984.
 - WEI, J. "A Mathematical Theory of Enhanced para-Xylene Selectivity in Molecular Sieve Catalysts", *J. Catal.*, **1982**, 76, 433-439.
 - WEISZ, P.B. "Molecular Shape Selective Catalysts", *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 2091-2103.
 - WEISZ, P.B. y FRILETTE, V.S. "Intracrystalline an Molecular Shape Selective Catalysis by Zeolite Salts", *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 382-383.
 - WILLET, J.; *Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Londre, 1987.
 - YASHIMA, T.; AHMAD, H.; YAMAZAKI, K.; KATSUTA, M. y HARA, N. "Alkylation on Synthetic Zeolites. I. Alkylation of Toluene with Methanol", *J. Catal.*, **1970**, 16, 273-280.
 - YOO, J.S.; AHN, B.J. y CHON, H. "Selective Disproportionation of Toluene over Various Cation-Exchanged ZSM-5 Catalysts", *Taehan Hwahakhoe Chi*, **1983**, 27(2), 127-135.
 - YOUNG, L.B.; BUTTER, S.A. y KAEDING, W.W. "Shape Selective Reactions with Zeolite Catalysts III. Selectivity in Xylene Isomerization. Toluene-Methanol Alkylation, and Toluene Disproportionation over ZSM-5 Zeolite Catalysts", *J. Catal.*, **1982**, 76, 418.432.