
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**"Efecto de la modificación post- síntesis de zeolitas tipo MFI en la
reacción de alquilación de benceno con etileno"**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br Odarca C.
Salas R., para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, mayo de 2012

Yo, Prof. Edgardo Leal, Investigador a dedicación exclusiva Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Lic. Libertad Arias, Investigadora de la Gerencia Técnica de Valorización de Corrientes y Carboquímica, de PDVSA-INTEVEP S.A., certificamos, que el presente Trabajo Especial de Grado titulado:

"Efecto de la modificación post- síntesis de zeolitas tipo MFI en la reacción de alquilación de benceno con etileno"

Ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Lic. Libertad Arias

(Tutor)

Prof. Edgardo Leal

(Tutor)

Yo, Prof. Edgardo Leal, Investigador a dedicación exclusiva Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Lic. Libertad Arias, Investigadora de la Gerencia Técnica de Valorización de Corrientes y Carboquímica, de PDVSA-INTEVEP S.A., certificamos, que el presente Seminario de Investigación, titulado:

"Efecto de la modificación post- síntesis de zeolitas tipo MFI en la reacción de alquilación de benceno con etileno"

Que presenta la Br. Odarca Salas, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el los laboratorios pertenecientes a la Gerencia Técnica de Valorización de Corrientes y Carboquímica, de PDVSA-INTEVEP S.A., bajo nuestra dirección, durante los años 2010 - 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, mayo de 2012

Lic. Libertad Arias
(Tutor)

Prof. Edgardo Leal
(Tutor)

Prof. Eglet Pietri de García
(Jurado)

Prof. Viginia Sazo
(Jurado)

RESUMEN

La alquilación de hidrocarburos aromáticos es aplicada a gran escala en la industria petroquímica, donde cerca de un 70% de la demanda mundial de benceno es usada para la reacción de catalizada de alquilación, con propileno o etileno. Entre los productos de mayor interés se encuentra el etilbenceno, cuya producción industrial viene dada por una amplia gama de catalizadores, ácidos tipo Lewis donde todo el proceso se lleva a cabo en fase líquida. Sin embargo esta tecnología trae consigo grandes problemas ambientales asociados.

El uso de zeolitas como catalizadores para la producción de etilbenceno ofrece una ruta más amigable al medio ambiente y la posibilidad de lograr una selectividad superior. Múltiples modificaciones han sido aplicadas a las zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad, optimizar la acidez de su superficie y su selectividad. Se ha evaluado la influencia de la superficie externa y el tamaño de la boca del poro en la conversión y selectividad. Se cree que los sitios activos externos son responsables de la obtención de subproductos no deseados.

Debido a esto, este trabajo de investigación consistió en modificar la superficie externa de una zeolita tipo MFI, a través de de la adsorción de surfactante y su posterior coquización. De esta manera, se pretende que la superficie externa quede desactivada, ya que el surfactante por sus grandes dimensiones no puede acceder a través del sistema poroso de la zeolita y por lo tanto el coque depositado por su coquización solo desactivará la superficie externa.

Se obtuvo una serie de catalizadores modificados a partir de una zeolita sódica inicial, donde se evaluó la eficiencia del empleo de surfactante catiónico y aniónico y

diversos métodos para proporcionar sitios ácidos que permitieran la alquilación de benceno con etileno.

La investigación consistió en la evaluación de la cristalinidad, propiedades químicas y texturales, así como las propiedades catalíticas, en términos de conversión, rendimiento y selectividad, para ello se utilizó una planta de micro-reatividad con flujo continuo de reactivos, donde los productos, tanto gaseosos como líquidos eran analizados por un cromatógrafo de gases acoplado a la planta

Se obtuvo que la modificación con surfactante catiónico, bajo las condiciones utilizadas para la reacción, disminuyó la formación de productos secundarios no deseados, aumentó la productividad para la formación de etilbenceno y en comparación con las zeolitas que no fueron modificadas con dicho surfactante.

Sin embargo, el método utilizado para la modificación con surfactante aniónico, afectó considerablemente las propiedades catalíticas del catalizador, causando que la conversión y rendimiento de éste, estuviese muy por debajo de los obtenidos para los demás catalizadores estudiados.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco a Dios y a la Santísima Virgen María, ya que cada día me han ayudado a superar las diversas barreras, me han guiado a seguir el camino correcto y corregido cuando escogía los incorrectos.

A mis tutores el Prof. Edgardo Leal y la Lic. Libertad Arias por haberme dado la oportunidad de hacer este Trabajo especial de Grado, gracias a sus conocimientos, experiencia y atenciones pude terminar satisfactoriamente cada etapa de este proyecto.

Me gustaría agradecer especialmente al personal que conforma la Gerencia de Refinación, Valorización de Corrientes y Carboquímica de PDVSA-Intevep, en especial a Orly Rivas y Dany Prado, cuya paciencia, conocimientos y espíritu permitieron que pudiera llevar a cabo cada uno de los experimentos sin importar las trabas que surgían de repente, siempre les estaré agradecida chicos.

A mis padres, Carlos y Odalis, que siempre me han dado las herramientas para llegar a cada meta que me he propuesto y siempre han estado ahí sin importar mis decisiones, aciertos o equivocaciones, siempre serán mi mayor orgullo y motor para seguir adelante.

De igual manera quiero agradecer a mis hermanas, Emínes, Damelis y Rosalis que estuvieron conmigo desde mis momentos alegres, hasta los más tristes siempre viéndole el lado gracioso a todo y evitando que el mal humor fueran un obstáculo.

Sin duda alguna no puedo dejar de agradecer a esa gran persona que en los últimos años se ha convertido en mi confidente, consejero y amigo, que me enseñó que es de humanos equivocarse, me ha ayudado a levantarme después de las caídas y siempre ha sido una guía para tener la determinación y la fortaleza para nunca decaer y siempre encontrar las soluciones y que siempre cuando la noche se torna más oscura es porque pronto amanecerá, gracias Oliver sin ti no habría llegado tan lejos

INDICE GENERAL

	PÁG.
INTRODUCCIÓN _____	1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA _____	5
1.- CATÁLISIS _____	5
1.1-. Tipos de catálisis _____	6
1.2-. Etapas del proceso catalítico heterogéneo _____	7
1.3-. Propiedades de un catalizador _____	8
2.- ZEOLITAS _____	10
2.1-. Definición	10
2.2-. Estructura.....	10
2.3-.Propiedades de las zeolitas.....	12
2.4-.Aplicaciones industriales.....	14
3.-DESCRIPCIÓN DE UNA ZEOLITA TIPO MFI _____	16
3.1-. Selectividad geométrica.....	19
4.- MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS _____	21
4.1-.Acidez.....	21
4.2-.Intercambio catiónico.....	24
4.3-. Modificación del tamaño de los poros	25
4.4-. Modificación de la superficie externa.....	26

4.4.1-.Deposición de Silicio	26
4.4.2-.Coquización	26
4.4.3-.Aplicación de surfactantes sobre zeolitas.....	27
4.4.3.1-.Definición de surfactante.....	27
4.4.3.2-.Clasificación de los surfactantes.....	29
4.4.3.3-.Adsorción de surfactantes sobre una zeolita.....	31
5-.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
5.1.-.Difracción de Rayos X	33
5.2.-.Análisis Textural	35
5.2.1-.Fisorción de Nitrógeno	35
5.2.2-.Teoría de BET.....	38
5.2.3-.Método t-plot.....	39
5.3-Pruebas catalíticas.....	41
Síntesis de etilbenceno	41
ANTECEDENTES	45
OBJETIVOS	49
SECCION EXPERIMENTAL	50
6-. MODIFICACIÓN POST-SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	50
6.1-.Preparación de las soluciones de surfactantes	50
6.2-. Modificación de la zeolita con el surfactante aniónico	51
6.2.1-. Intercambio iónico.....	51
6.2.2-. Modificación de zeolita H-MFI	52

6.3-. Modificación de la zeolita con el surfactante catiónico	53
6.3.1-.Modificación de zeolita Na-MFI	53
6.3.2-. Modificación de la acidez de la zeolita MFI-CAT	53
7-. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	56
8-. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	57
RESULTADOS Y DISCUSIONES	65
9-.CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA	65
9.1-.Difracción de rayos X	65
9.2-. Análisis Químico Elemental	68
9.3-.Análisis Textural	71
10-. Pruebas de reactividad de los catalizadores	76
10.1-. Conversión de reactivos.....	78
10.2-. Rendimiento de los productos de reacción	82
10.3-. Productividad de los productos de reacción.....	93
CONCLUSIONES	98
RECOMENDACIONES	100
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	110

INDICE DE FIGURAS

	PÁG.
Figura 1 Esquema del proceso de formación de una zeolita.....	11
Figura 2 Adsorción física de una superficie plana, un mesoporo y un microporo.	13
Figura 3 Creación de las unidades de pentasil.....	16
Figura 4 Láminas características de la estructura pentasil y su estructura tridimensional.....	17
Figura 5 Sistema de canales de la zeolita MFI.....	18
Figura 6 Selectividad hacia los reactivos.....	20
Figura 7 Selectividad hacia los productos.....	20
Figura 8. Selectividad hacia los estados de transición.....	21
Figura 9. Molécula de dodecil sulfato de sodio.....	28
Figura 10. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase.....	28
Figura 11. Surfactante aniónico Lauril éter sulfato de sodio.....	29
Figura 12. Surfactante no iónico. Laurato de sorbitán.....	30
Figura 13. Surfactante catiónico cloruro de n-dodecil piridinio.....	30
Figura 14. Adsorción en una interfase.....	31
Figura 15 Interacciones de surfactantes al ser absorbidos sobre un sólido.....	33
Figura 16 Esquema de difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido	34
Figura 17 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.	36
Figura 18 Tipos de comportamiento de la gráfica V vs. t. cuando N ₂ es el adsorbato.....	41
Figura 19. Mecanismo general para la sustitución Electrofílica Aromática en la síntesis de un alquilbenceno por un carbocatión.	42
Figura 20. Diagrama de reacción de alquilación de benceno con etileno.....	43
Figura 21 Estado de transición propuesto para alquilación de benceno con etileno.....	44
Figura 22 Formación de dietilbenceno.....	44
Figura 23 esquema del proceso de modificación del catalizador.....	56
Figura 24 Esquema de trabajo para la planta de microactividad.....	58

Figura 25. Esquema del reactor de lecho fijo.....	61
Figura 26. Rampa de calentamiento para el pretratamiento del catalizador.....	64
Figura 27. Comparación de los patrones de difracción obtenidos para la zeolita sódica (sin modificar) y las zeolitas modificas	66
Figura 28. Comparación de los patrones de difracción obtenidos para la zeolita sódica (sin modificar) y las zeolitas modificas por tratamiento con ácido fosfórico	68
Figura 29 Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores.....	72
Figura 30 Distribución del tamaño de poro entre las zeolitas modificadas.....	75
Figura 31 Conversión de benceno, pentano, etileno y total observada para los catalizadores Patrón y MFI-CAT-NH ₄ a las diferentes temperaturas de Estudio.	80
Figura 32 Conversión de benceno, pentano, etileno y total observada para los catalizadores modificados con surfactante aniónico y catiónico	81
Figura 33 Distribución de los productos parafínicos y olefínicos para cada catalizador a las diferentes temperaturas de estudio.	86
Figura 34 Reacciones que sufre el pentano y etileno bajo las condiciones de reacción.	87
Figura 35 Rendimiento total de productos olefínicos y parafínicos totales para cada catalizador.	88
Figura 36. Rendimiento de los principales productos Vs temperatura de reacción, para cada catalizador utilizado.	89
Figura 37 Reacciones asociadas con las obtención de productos voluminosos, tolueno y xileno	91
Figura 38. Rendimiento de los principales productos Vs temperatura de reacción, para catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -Imp	92
Figura 39. Selectividad obtenida para los catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -Imp	95
Figura 40. Selectividad obtenida para los catalizadores H-MFI y MFI-CAT-NH ₄	96
Figura 41 Selectividad obtenida para los catalizadores MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₁ y MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₂	97

INDICE DE TABLAS

Tabla #1. Cantidad de Benceno en reacción por unidad de tiempo.....	59
Tabla #2. Cantidad de etileno en reacción por unidad de tiempo.....	59
Tabla # 3. Calibración del cromatógrafo de gases.....	62
Tabla #4. Condiciones de operación para la reacción en continuo de alquilación de benceno con etileno.	63
Tabla # 5 Cristalinidad de los sólidos obtenida a partir de los DRX.....	68
Tabla # 6 Análisis químico elemental de los catalizadores modificados.....	69
Tabla # 7 Análisis químico de las zeolitas modificadas.....	70
Tabla # 8 Resultados de área específica.....	73
Tabla # 9 Conversión obtenida para cada catalizador.....	79
Tabla 10. Rendimiento obtenido para los catalizadores H-MFI y patrón.....	83
Tabla 11 Rendimiento de productos olefínicos y parafínicos para cada catalizador.	84
Tabla 12. Productividad obtenida para los catalizadores en estudio.....	93

INTRODUCCIÓN

En muy pocos años, la industria petroquímica ha llegado a ser una de las actividades industriales de mayor importancia a nivel mundial, principalmente por su alto grado de integración con otros sectores industriales y su influencia, a través de sus diversas cadenas productivas, sobre cualquier actividad de la vida moderna.

La alquilación de hidrocarburos aromáticos es aplicada a gran escala en la industria petroquímica, donde cerca del 70% de la demanda mundial de benceno es usada para la reacción catalizada de alquilación, con propileno o etileno ^[1]. Un gran número de líquidos y soluciones se han probado como catalizadores ácidos para la conversión de hidrocarburos, como parte de la investigación académica. Es evidente que sólo unos pocos de ellos han encontrado una aplicación industrial real debido principalmente a razones económicas ^[2].

Entre los productos de mayor interés en la industria petroquímica se encuentra el etilbenceno, cuya importancia radica en que es precursor en la producción de estireno, así como su rol como disolvente de pintura y como intermediario importante en la industria farmacéutica. La producción de etilbenceno estimada para el 2010, a nivel mundial, es alrededor de 34 millones de toneladas métricas. La mayoría de esta producción viene dada por una amplia gama de catalizadores ácidos tipo Lewis (halogenuros metálicos), como el cloruro de aluminio, y ácidos inorgánicos (ácidos tipo Brønsted), como el ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y ácido fosfórico soportado, donde todo el proceso se lleva a cabo en fase líquida ^[3].

Los sistemas de HCl y AlCl₃ se proponen como catalizadores para la alquilación de aromáticos, así como para reacciones de acilación de Friedel-Crafts, desde finales del siglo XIX y, a partir de 1940, son empleados a nivel industrial. Las condiciones del

proceso requerían una baja relación benceno/etileno (2: 3,5), temperaturas cercanas a los 250 °C y el uso de co-catalizadores, que por lo general eran otros cloruros metálicos ^[3], en presencia de pequeñas cantidades de cloruro de etilo como fuente de HCl ^[2].

El uso industrial de catalizadores ácidos en fase líquida ofreció grandes ventajas, tales como: alta actividad y selectividad a bajas temperaturas, bajos costos de inversión y mayor flexibilidad. Así como ciertas desventajas relacionadas con la difícil separación del catalizador y el producto, la corta vida del catalizador, la necesidad de un co-catalizador como promotor, la continua eliminación del catalizador, ya que el mismo es utilizado sólo una vez, la alta toxicidad y corrosividad de los reactivos, la difícil manipulación y tratamiento de los residuos del proceso, la eliminación de residuos y sobre todo los problemas ambientales asociados ^[1, 4, 5].

El uso de zeolitas como catalizadores para la producción de etilbenceno ofrece una ruta más amigable al medio ambiente y la posibilidad de lograr una selectividad superior, a través del control del tamaño de poro.

El proceso Mobil Badger fue introducido en 1980, es extensamente utilizado en la síntesis de etilbenceno catalizada por zeolitas. Desde su aplicación comercial en 1981, cerca de 35 licencias han sido otorgadas, con una capacidad de producción anual de 8 millones de toneladas métricas. En este proceso el benceno es alquilado en un reactor de lecho fijo, con etileno en fase gaseosa, usando como base una zeolita ZSM-5 como catalizador. Las condiciones del proceso usaban un rango de temperatura de 370 a 420 °C y una relación molar de Benceno: Etileno de 1:4 y la presión oscilaba entre 6,8 a 27,2 bar.

Este proceso tenía un rendimiento cercano al 99 % de etilbenceno. Junto con el Badger Technology Center of Raytheon Engineers & Constructor, Mobil introduce la

segunda y tercera generación del proceso en 1986 y 1991, las cuales mejoraron la extensión de los ciclos de vida útil del catalizador, de 60 días a más de un año, y optimizaron el rendimiento a un 99,5 %. La selectividad disminuyó el porcentaje de aromáticos pesados, así como los xilenos a más de un 50% ^[3].

En los últimos años, múltiples modificaciones han sido aplicadas a las zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad, optimizar la acidez de su superficie y su selectividad hacia un producto de interés. Se ha evaluado la influencia de la superficie externa y el tamaño de la boca del poro en la conversión y selectividad, para diversas reacciones ^[2, 6, 7]. Se cree que los sitios activos externos son responsables de la obtención de subproductos no deseados, en el caso de los procesos de alquilación de aromáticos sobre H-MFI. En estos sistemas se han observado subproductos de reacción compuestos por moléculas aromáticas ramificadas, las cuales no deberían entrar al interior de los poros debido a su gran tamaño ^[2].

Varias investigaciones afirman que la superficie externa de una zeolita es similar a la de una sílico-alúmina, debido a que en esta zona, la rigidez de la estructura cristalina se relaja y los efectos de cavidad obviamente no existen ^[8, 9]. Entre las estrategias más utilizadas para desactivar la superficie externa de una zeolita están la deposición de silicio con alcoxilanos ^[10], que pueden destruir los sitios ácidos de Lewis exteriores, la precoquificación de la superficie externa, el envenenamiento de los sitios ácidos externos por uso de bases como 2,6-di-tert-butilpiridina ^[11], la desaluminación, entre otros.

La adsorción de surfactantes catiónicos en superficies sólidas ha sido objeto de un amplio estudio en los últimos años. En el caso particular de las zeolitas, se ha encontrado que el intercambio con el surfactante se realiza solamente en la superficie externa del mineral; debido, esencialmente, a las grandes dimensiones del surfactante,

lo que le impide el acceso a los poros, por lo que la capacidad de intercambio de la zeolita determina la capacidad de intercambio con el surfactante ^[12]. Esta modificación le confiere a la zeolita un carácter dual, con la que la superficie externa adquiere un carácter hidrofóbico, mientras que la superficie interna continúa siendo hidrofílica, lo que permite que futuras modificaciones realizadas con compuestos polares y de dimensiones adecuadas, sólo ocurran en la superficie interna ^[13, 14].

Dada la necesidad de optimizar el proceso de síntesis de etilbenceno con zeolitas, surge este trabajo Especial de Grado, cuyo objetivo es determinar la influencia de la modificación post-síntesis de la superficie externa de una zeolita ZSM-5 y su estudio en la reacción catalizada de alquilación de benceno con etileno.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.- CATÁLISIS

El término catálisis fue usado por primera vez por Berzelius en 1836, para describir algunas reacciones de conversión y descomposición causadas por ciertas sustancias. Este efecto se describió en aquella época como una nueva manifestación de la afinidad electroquímica del material ^[15].

En la actualidad se considera catálisis como un proceso a través del cual se acelera una reacción química. Generalmente, involucra a una especie conocida como catalizador, que es una sustancia que se encuentra dentro del proceso de una reacción, puede sufrir temporalmente un cambio en la estructura molecular, pero al final, la molécula del catalizador es restaurada a su estructura original ^[16].

El concepto fundamental de catalizador, derivado desde el punto de vista químico, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos finales, restaurándose el sitio activo original y continúa el ciclo ^[17]. Aunque los catalizadores no se consumen directamente en la reacción, sí hay que tener en cuenta la posibilidad de envenenamiento del catalizador; la reacción con una impureza da lugar a una especie sin actividad catalítica. Se estima que un 90% de los procesos actuales de producción de sustancias químicas y de refino son catalíticos ^[18].

1.1-. Tipos de catálisis

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en la que actúan los catalizadores. Existen dos grandes grupos: los catalizadores homogéneos y los heterogéneos.

Catálisis homogénea: Involucra los procesos donde el catalizador está presente en la misma fase que los reactantes. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos, y ácidos minerales. El mayor crecimiento se ha producido tras el avance de complejos organometálicos ^[19]. La elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones, por lo que las reacciones, donde ocurre catálisis homogénea, están controladas principalmente por la cinética y, en mucha menor medida, por el transporte de materia ^[20]. La principal desventaja de este tipo de procesos radica en la etapa de separación del catalizador de los productos de reacción, la cual puede ser complicada y costosa.

Catálisis heterogénea: Consta de aquellos procesos en los cuales el catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en fases diferentes. La velocidad de reacción no es función de la masa del catalizador sino de su superficie, ya que en esta se encuentran sus sitios activos. Dentro de los catalizadores heterogéneos se pueden distinguir dos tipos; los catalizadores másicos cuya fase activa la constituye el conjunto del catalizador y los soportados en los cuales pequeñas cantidades de material, catalíticamente activo, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido poroso, llamado soporte ^[15]. Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados

en la industria, una de las características que los hace atractivos es que muchos de estos son robustos a temperaturas altas y, por consiguiente, permiten trabajar en condiciones muy diversas. Otra razón de su amplia utilización es que no se necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador ^[19].

1.2-. Etapas del proceso catalítico heterogéneo

El modelo físico más utilizado para representar un proceso catalítico consta de 7 etapas. Si el catalizador es poroso y posee centros activos en la superficie de los poros, para que la reacción tenga lugar, los reactantes migran desde el seno del fluido al interior de la partícula, allí reaccionan y los productos formados abandonan la partícula y migran a la fase fluida. Las etapas elementales que componen el proceso catalítico son las siguientes:

- i. Transferencia externa de materia, de los reactantes desde el seno de la fase fluida hasta las proximidades de la superficie externa del catalizador.
- ii. Transferencia de materia interna o difusión, de los reactantes por el interior de los poros del catalizador.
- iii. Adsorción de los reactantes en los centros activos del catalizador.
- iv. Reacción química entre las especies adsorbidas. Donde por lo general se obtienen el producto adsorbido sobre los centros activos del catalizador.
- v. Desorción del producto de reacción.

-
- vi. Transferencia interna o difusión del producto por los poros hacia la superficie exterior del sólido.

 - vii. Transferencia de materia externa del producto desde la superficie exterior del sólido hasta el seno de la fase fluida ^[21].

En la catálisis heterogénea, hay que tener presente que no toda la superficie de un catalizador es activa. La “densidad” de sitios activos por unidad de superficie es un factor clave, de hecho, es necesario conocer bien la superficie, ya que se pueden encontrar sitios activos con diferente comportamiento catalítico ^[17].

1.3-. Propiedades de un catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, las más importantes son:

Actividad: Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar las reacciones indeseables.

Selectividad: Se define como el porcentaje de reactante consumido para formar los productos deseados. Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados, evitando la formación de subproductos que eventualmente puedan reducir el

rendimiento de la reacción. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y la naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

Si consideramos esta reacción, donde B es el producto deseado, la selectividad del catalizador para esta reacción se calcula según la ecuación:

$$\begin{array}{c} \text{A} \begin{array}{l} \nearrow \text{B} \\ \searrow \text{C} \end{array} \end{array} \quad S_{B/C} = \frac{\text{moles B}}{\text{moles B} + \text{moles C}} \times 100 \quad (1)$$

El **rendimiento** es un término usado industrialmente que se refiere a la cantidad de producto que se forma por cantidad de reactante que se consume en la operación global del reactor.

$$\Phi_{B/C} = \frac{\text{moles B}}{\text{moles A}} \quad (2)$$

Estabilidad: Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad también puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador ^[17].

2.- ZEOLITAS

2.1.- Definición

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) la define como: "...una estructura de tetraedros enlazados que contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos (OH^- , F^-) que ocupan vértices de los tetraedros adyacentes. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En las fases hidratadas, ocurre la deshidratación a temperaturas moderadas (fundamentalmente por debajo de 400°C y esta es ampliamente reversible" ^[22].

La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán salir o ingresar al espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra ^[23].

2.2.- Estructura

Las zeolitas constan de un esqueleto cristalino cuya unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central TO_4 , donde T generalmente es Si o Al. Sin embargo, es difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de una simple unión de tetraedros, más bien se trata de

la existencia en el gel de síntesis de unidades secundarias de construcción originada por la unión de tetraedros, cuya combinación sencilla conduce a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas ^[24].

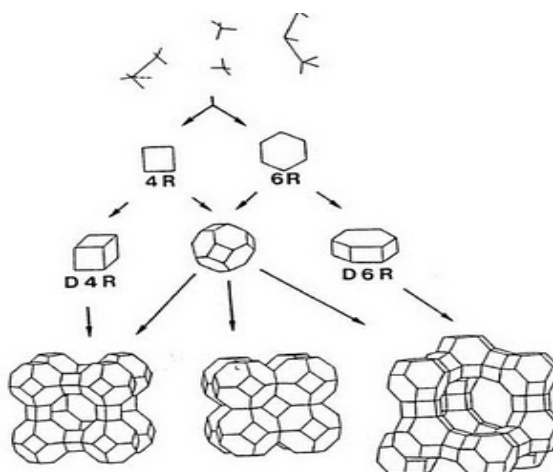
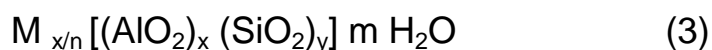
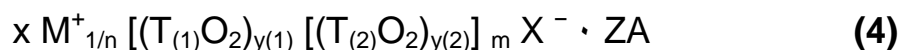


Figura 1. Esquema del proceso de formación de una zeolita ^[25]

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{-5}$ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos ^[23]. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde M es el catión de compensación (Na, K, Li) de valencia n y/o (Ca, Ba, Sr, Mg), m es el número de moléculas de agua; y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria. Actualmente, átomos de diferentes especies pueden sustituir isomórficamente al silicio o aluminio. Para este tipo de estructuras la más reciente definición puede escribirse como:



Donde M es el catión de valencia n (con $x > 0$)

T ($T_{(1)}$, $T_{(2)}$, etc.) son los elementos del esqueleto cristalino (Si, Al, P, Ga, Ge, Be, B, Co, P, Zn)

A Son moléculas diversas, agua, pares iónicos (con $x > 0$) ^[24].

2.3.-Propiedades de las zeolitas

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico.

a) Porosidad

Las zeolitas están formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares comprendidas entre 3 y 13 nm, que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos ^[26].

b) Adsorción

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido y son, en definitiva, los responsables de las propiedades de adsorción de los sólidos.

El potencial de adsorción origina una fuerza atractiva, que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida ^[18].

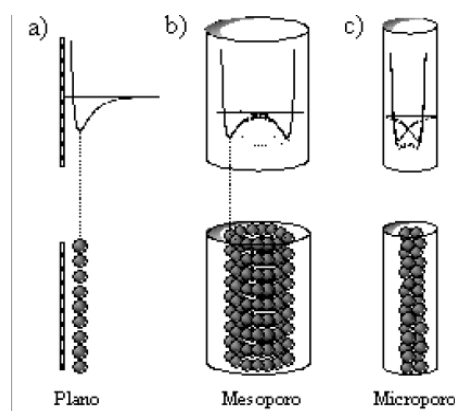


Figura 2. Adsorción física de una superficie plana, un mesoporo y un microporo ^[20]

c) Intercambio iónico

Para el caso de las zeolitas este fenómeno ocurre por los átomos tetravalentes de aluminio, los cuales producen una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso ^[26].

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química ^[27]. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[28]. La Capacidad de intercambio iónico teórica máxima, número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles ^[27].

2.4.-Aplicaciones industriales

La propiedad de adsorción y el intercambio iónico son las principales características que hacen a las zeolitas tan útiles en varios campos. Existen tres usos de estos materiales en la industria: catálisis, separación de gases e intercambiador de iones.

✧ **Catálisis:** Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina. Entre las que se destacan: el craqueo, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a las mejoras en la actividad y la selectividad. Estas pueden promover una serie de reacciones catalíticas, incluyendo ácido-base y reacciones de metal inducido. Las zeolitas también pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos.

✧ **Absorción:** Las zeolitas se usan para la absorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Poseen una gran capacidad de absorción, la cual depende del volumen y el diámetro de los poros.

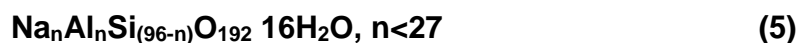
Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases. La estructura porosa de las mismas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros. Otras aplicaciones que pueden tener lugar dentro del poro incluye la polimerización de materiales semiconductores y polímeros conductores para producir materiales con propiedades físicas y eléctricas extraordinarias.

✧ **Intercambio de iones:** Cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su aplicación como ablandadores de agua, y el uso de zeolitas en detergentes y jabones, así como también se ha aprovechado de utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radiactivos ^[29].

3-DESCRIPCIÓN DE UNA ZEOLITA TIPO MFI

Uno de los catalizadores más importantes desde el punto de vista de aplicaciones industriales es la zeolita MFI (Mobil Five). Este compuesto no se encuentra en la naturaleza y fue sintetizado por primera vez por los químicos de la Mobil Oil, en 1963, y contiene más silicio que la mayor parte de las zeolitas sintéticas ^[24].

El nombre genérico de zeolitas pentasil se le atribuye a familia de zeolitas caracterizadas por un alto porcentaje de silicio (Relación Si/Al comprendida entre 10 e infinito). Estas zeolitas, presentan la siguiente formula empírica por celda unitaria:



La estructura tridimensional se construye a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros. La asociación de estas unidades conduce a cadenas, las cuales al combinarse entre sí producen láminas características de las zeolitas pentasil. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la zeolita.

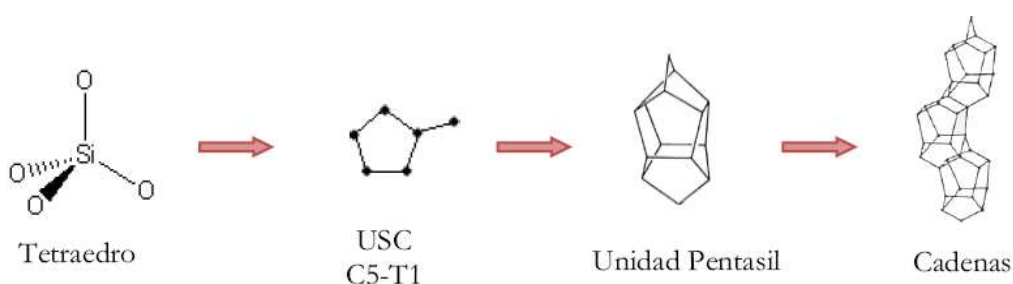


Figura 3. Creación de las unidades de pentasil ^[25]

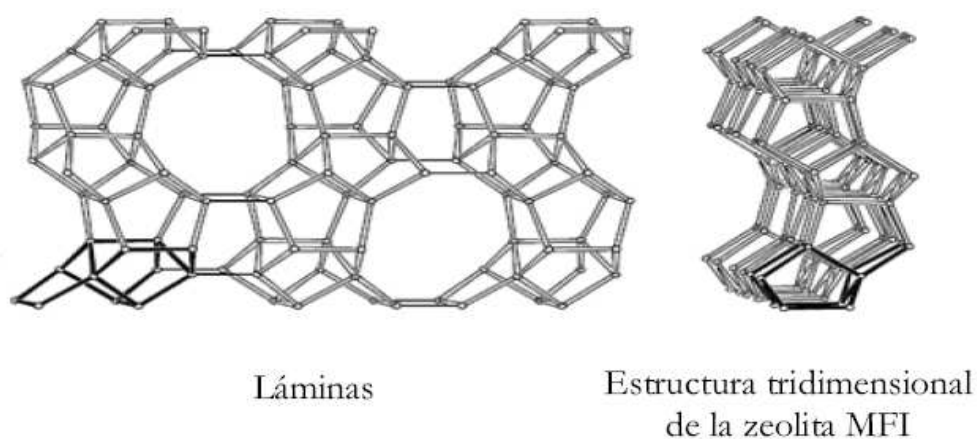


Figura 4. Láminas características de la estructura pentasil y su estructura tridimensional ^[25]

La combinación de láminas se hace de forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas, la estructura resultante es tridimensional y de simetría ortorrómbica. La zeolita, dependiendo de la relación Si/Al, presentará los siguientes parámetros de celda unitaria:

$$a=20,2-20,7 \text{ \AA} \quad b=19,2-19,86 \text{ \AA} \quad c=13,42-13,36 \text{ \AA}$$

La estructura presenta dos canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal. A los canales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno, con diámetros entre 5 y 6 Å ^[25]. Desde el punto de vista geométrico, los canales y cavidades interconectados, facilitan la difusión en tres dimensiones de los productos y los reactivos, desde y hacia los sitios activos del catalizador. Con esto se aumentan los niveles de actividad de la zeolita, ya que se incrementa el número de moléculas en llegar al centro del poro del catalizador.

De igual forma, si se obstruye alguno de los canales por deposición de coque, la difusión se ve aún favorecida en las direcciones restantes.

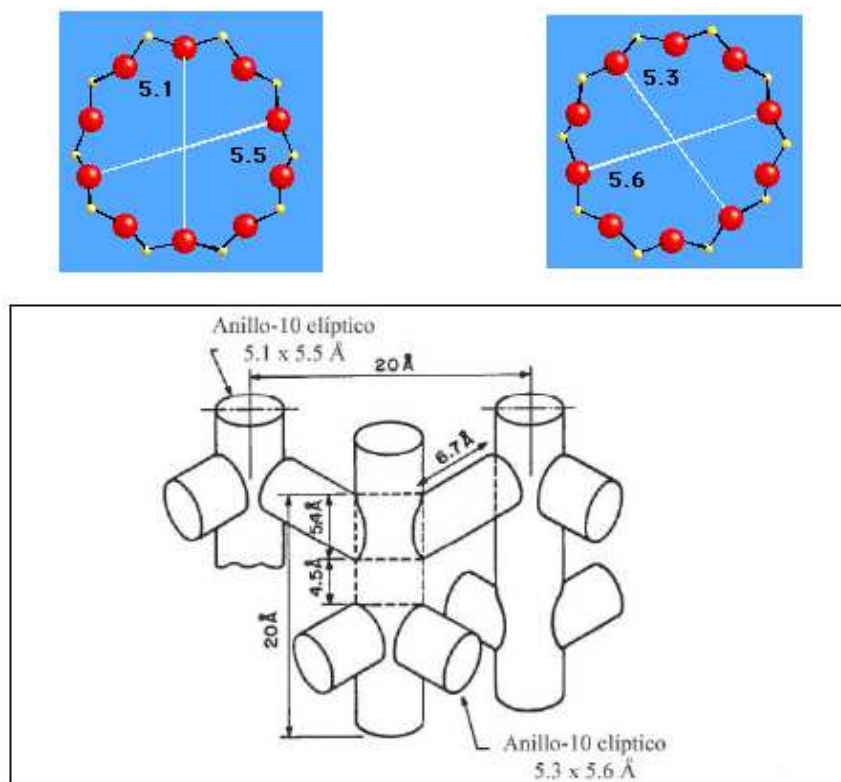


Figura 5. Sistema de canales de la zeolita MFI con sus respectivos diámetros ^[30]

El uso de la zeolita ZSM-5 dentro de la industria petroquímica y de la refinación se encuentra ampliamente difundido, principalmente debido a su estabilidad y resistencia térmica, lo cual le permite soportar altas temperaturas sin perder su estructura y propiedades catalíticas. Así mismo, su selectividad geométrica hacia los isómeros *para* le proporciona una gran ventaja en reacciones donde se presenten diferentes isómeros como productos.

Durante las reacciones catalíticas pueden ocurrir una serie de reacciones secundarias que conduzcan a productos de aromatización, polimerización y alquilación, que generen depósitos carbonáceos en los poros de catalizador, conocidos como coque. Estos depósitos deben ser removidos por medio de una combustión en una corriente de gas oxidante. La estabilidad de la zeolita ZSM-5 le brinda un comportamiento excepcional en este sentido ^[31].

Algunas de las aplicaciones industriales más importantes de la zeolita tipo ZSM-5 es en el proceso de isomerización de xilenos, en el cual se busca convertir una mezcla de isómeros de xilenos hacia el más valioso, el cual corresponde al *p*-xileno. Este el isómero se encuentra ampliamente favorecido por la selectividad de forma de la zeolitas ZSM-5, la cual interviene favoreciendo la transformación vía una reacción de transalquilación en lugar de una dismutación ^[24].

3.1-. Selectividad geométrica

La MFI es una zeolita de poro mediano, que por su estructura particular, tiene una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Su selectividad geométrica viene dada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que desean ingresar al espacio intracristalino de la zeolita. Es por ello que actúan como tamices moleculares, en algunos casos impiden el acceso de especies y en otros dificulta su difusión dentro del espacio intercrystalino de moléculas muy voluminosas.

Existen tres tipos de selectividad de forma:

i. **Selectividad hacia los reactivos:** Ocurre cuando las moléculas de reactivo poseen diámetros cinéticos muy grandes, respecto a los diámetros de los poros de la zeolita. En consecuencia, el reactivo no difunde, o lo hace muy lentamente, hacia el interior del sistema microporoso y por lo tanto, le es difícil o imposible alcanzar los sitios activos de la zeolita.

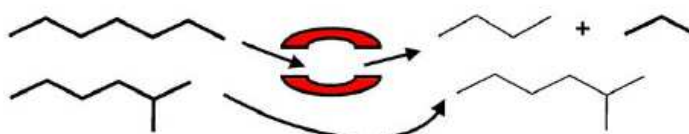


Figura 6. Selectividad hacia los reactivos ^[32]

ii. **Selectividad hacia los productos:** Está relacionada con la dificultad o imposibilidad que ciertas moléculas de producto presentan en su difusión hacia el exterior del sistema poroso de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de moléculas más pequeñas. La posibilidad de que grandes moléculas se formen en el interior de la zeolita, sin que puedan salir al exterior, implica la existencia, dentro del sistema poroso, de cavidades con diámetros superiores a la apertura de los poros.

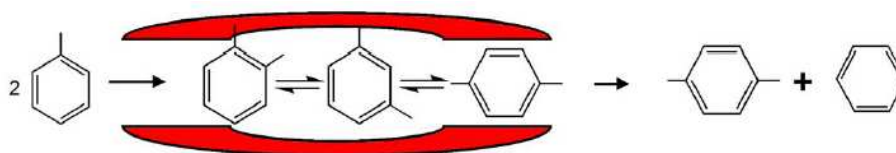


Figura 7. Selectividad hacia los productos ^[32]

iii. **Selectividad hacia los estados de transición:** Se refiere a la imposibilidad que presentan ciertos estados de transición voluminosos, para formarse en el interior del sistema poroso zeolítico, debido al espacio limitado en la cercanía de los centros activos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares ^[24, 32].

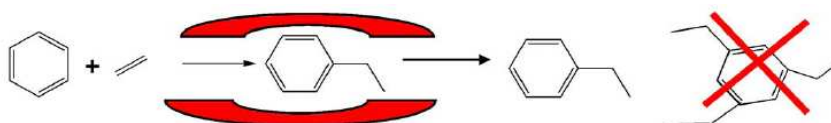


Figura 8. Selectividad hacia los estados de transición ^[32]

4-. MODIFICACIÓN DE ZEOLITAS

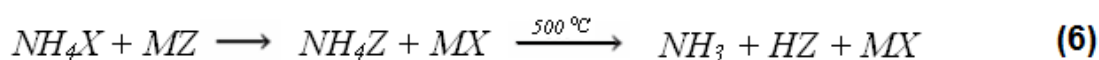
Las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos por medio de los cuales es posible darles las propiedades físicas y químicas deseadas.

4.1-.Acidez

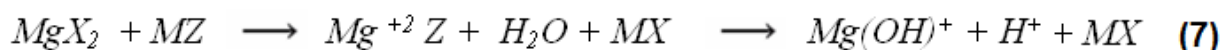
A partir de la definición de acidez de Brønsted, se puede decir que un sólido ácido es aquel capaz de donar o transferir parcialmente un protón que se encuentra asociado a un anión presenta en la superficie del sólido. De igual forma se aplica la definición de acidez según Lewis: un sólido ácido es aquel capaz de aceptar un par de electrones en su superficie ^[33].

La existencia de átomos de aluminio en la estructura de silicio, tetraédricamente coordinado, requiere de la necesidad de compensar la carga del sistema con cationes que se ubiquen dentro de la estructura. Estos cationes son accesibles para el intercambio de iones, y, por tanto, la acidez se puede lograr por: intercambio con NH_4^+ y la posterior descomposición térmica, hidrólisis de iones polivalentes intercambiados o reducción de un ión del metal cargado a una menor valencia. En estos casos se forman los sitios ácidos de Brønsted, los cuales pueden seguir participando en reacciones de hidroxilación, para formar sitios ácidos de Lewis, por medio de tratamientos térmicos a temperaturas superiores a los 500 °C [34].

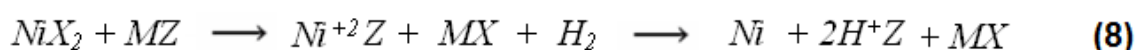
Intercambio con amonio



Hidrólisis de ión polivalente intercambiado



Reducción



Teóricamente, un protón, u otro catión, debe introducirse en la estructura por cada átomo de aluminio de manera de poder balancear las cargas negativas presentes, de ahí se tiene que el total de número de sitios ácidos Brønsted presentes en la zeolita dependerá del número de átomos de aluminio existentes.

La actividad catalítica de los sitios ácidos depende de la naturaleza de los mismos (Brønsted y Lewis), así como de su distribución de fuerza y ubicación, de la

estructura y topología de la zeolita, la composición química de su entorno, en especial su relación Si/Al ^[35].

Para valores altos se tienen sólidos con poca cantidad de átomos de aluminio, por lo tanto el número de sitios ácidos Brønsted también es pequeño, considerando que por cada átomo de aluminio presente se tiene el correspondiente protón de compensación. Sin embargo, la densidad de fuerza ácida permanece constante, de aquí se tiene que la fuerza de estos sitios tiende a ser mayor. Para relaciones Si/Al bajas se tiene un número mayor de átomos de aluminio, lo que corresponde a una mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted, pero con una fuerza ácida menor ^[34].

Se desea que los sitios ácidos de las zeolitas se encuentren en el interior de sus poros, de tal manera que sólo tengan acceso a estos lugares las moléculas que pasen a través del poro o que posean las dimensiones adecuadas. Desde el punto de vista catalítico es sumamente importante esta característica, ya que permite unir las propiedades geométricas y estructurales de las zeolitas de manera de garantizar una mejor actividad y selectividad para la reacción de interés ^[35].

Por otra parte, también es importante señalar que comúnmente, durante los tratamientos post-síntesis que se le aplican a las zeolitas, pueden generarse alteraciones en la configuración superficial del sólido, lo cual genera la aparición de especies de aluminio +3 con geometría octaédrica, las cuales pueden actuar como sitios ácidos Lewis, por lo tanto son capaces de catalizar las reacciones de alquilación de aromáticos. Las estructuras de aluminio octaédricas se encuentran fuera del sistema microporoso de la zeolita; es decir, su ubicación se halla en la superficie del sólido, por lo tanto se evita su aparición, ya que la selectividad geométrica no actúa sobre ellos y generan una pérdida en la selectividad de los productos de reacción ^[36].

4.2-Intercambio catiónico

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar, total o parcialmente, sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ . Dicho intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica.

El comportamiento de las zeolitas en el proceso de intercambio catiónico depende, entre otros factores de:

- a) Naturaleza de la especie catiónica (tamaño del catión anhidro e hidratado y la carga del catión).
- b) Temperatura.
- c) Concentración de la especie catiónica en solución.
- d) Solvente.
- e) Características estructurales de la zeolita ^[27].

La capacidad total de intercambio en una zeolita se refiere al nivel máximo de intercambio, expresado como la cantidad total de cationes intercambiables en una cantidad determinada de material. Es un valor constante e independiente de cualquier pretratamiento. Este valor de capacidad de intercambio se debe a que algunos de los cationes en las zeolitas no pueden ser removidos fácilmente, debido a su baja movilidad y fuerzas de unión dentro de la estructura del material ^[36].

4.3-. Modificación del tamaño de los poros

Gran parte del éxito de las zeolitas se puede atribuir a la presencia de microporos (diámetro $< 20\text{\AA}$), con estructuras bien definidas, que son los responsables de la selectividad exhibida por estos catalizadores. Sin embargo, en muchos casos, la sola presencia de microporos también puede ser una limitación importante, ya que el transporte de masa desde y hacia los sitios activos, situados en los microporos, es mucho más lento y a menudo limita el tiempo de vida útil del catalizador. En estos casos, es conveniente aumentar la accesibilidad para alcanzar grandes beneficios asociados a alta actividad, selectividad y/o tiempo de vida útil del catalizador ^[37].

La desilicación, es decir la extracción de Silicio de la estructura zeolítica, es una metodología eficaz para crear mesoporosidades intercristalinas, este proceso se realiza convencionalmente bajo tratamiento alcalino. La extracción de silicio, y por lo tanto la formación de mesoporosidades, se encuentra limitada por el aluminio en la estructura. Una concentración muy alta evita la extracción de silicio, mientras que una baja concentración conduce a la extracción excesiva y a la formación de poros grandes ^[38].

La resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular. Sin embargo los intentos por sintetizar zeolitas de poro grande y tridimensionales, en cuanto a la difusión de reactivos han sido infructuosos. Es por ello que la desaluminación se ha convertido en una de las técnicas de modificación de zeolitas más utilizada, la misma consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio del esqueleto cristalino sin afectar apreciablemente el grado de cristalinidad del sólido. ^[24].

4.4-. Modificación de la superficie externa

La superficie externa de la zeolita posee sitios activos, los cuales pudieran catalizar las reacciones de moléculas voluminosas, las cuales no entran en las cavidades debido al impedimento estérico, disminuyendo la selectividad hacia los productos de interés ^[2].

4.4.1.-Deposición de Silicio

La deposición química de alcóxidos de silicio sobre la superficie externa de los cristales de la zeolita se ha utilizado como un método eficaz para controlar el tamaño de la boca de los poros de los diferentes tipos de zeolitas y desactivar su superficie externa. Estos compuestos al ser tan voluminosos no entran en los canales, por lo que se depositan en los sitios activos externos del catalizador, sin afectar la acidez dentro de los poros. El tamaño de los agentes utilizados del alcóxido es un factor determinante, ya que grupos poco voluminosos ocasionan que el alcóxido entre en los poros y desactive tanto la superficie externa de la zeolita como los poros ^[39].

4.4.2.-Coquización

Un método muy utilizado fue la pre-coquificación, donde a través del tratamiento anaeróbico de la zeolita con compuestos de carbono adecuados, el coque se deposita selectivamente en la superficie externa. En general, se emplean moléculas voluminosas

con grandes diámetros cinéticos, que no puedan penetrar en los poros de la zeolita, por lo que el coque formado, es esencialmente depositado en la superficie externa del catalizador, mientras que los sitios internos permanecen esencialmente sin cambios. Este proceso también conlleva a una disminución de la boca de los poros, lo que limita el acceso de especies voluminosas al interior de la zeolita. Hay que tener en cuenta que gran cantidad de coque tiene la capacidad inclusive de desactivar los sitios activos internos, por lo que el proceso tiene que ser controlado cuidadosamente ^[40].

4.4.3.-Aplicación de surfactantes sobre zeolitas

4.4.3.1.-Definición de surfactante

La palabra anfífilo ha sido construida por Paul Winsor a partir de dos raíces griegas. De una parte el prefijo "amphi", que significa de ambos lados, doblemente o alrededor y de "philos" que significa amigo de. Una sustancia anfífila tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble característica, polar y apolar a la vez.

Típicamente un anfífilo tiene una molécula que se puede dividir en dos partes, de un lado una parte polar que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales, tales como: alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y de otra parte, un grupo apolar compuesto, en general, por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos.

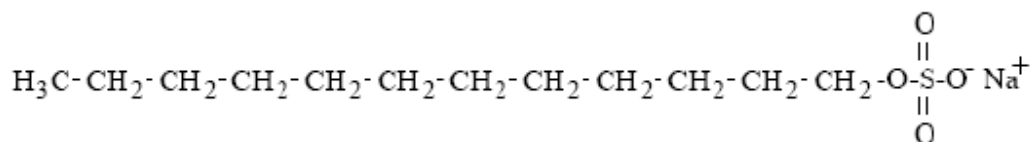


Figura 9. Molécula de dodecil sulfato de sodio ^[41]

La parte polar tiene afinidad por los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad por los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas, o simplemente es repelida por el agua. Por esta razón, la parte polar se denomina también hidrofílica, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de lipofílico o hidrófobo.

Debido a su doble afinidad una molécula anfífila no se encuentra "cómoda" ni en solvente polar, ni en solvente orgánico. Para satisfacer ambos tipos de afinidades, el grupo polar debe estar solvatado por un solvente polar, mientras que el grupo apolar debe encontrarse en un solvente orgánico, o por lo menos fuera del solvente polar. Tales condiciones ocurren solamente en la frontera de las dos fases. Se llamará superficie a la frontera entre una fase condensada y un gas, e interfase la frontera entre dos fases condensadas, es decir dos líquidos, o un líquido y un sólido.

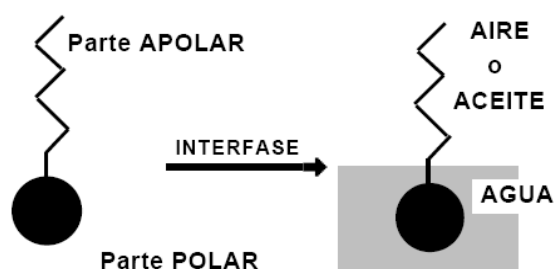


Figura 10. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase ^[42]

Ya que las sustancias anfífilas tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una superficie o una interfase se han denominados también Surfactantes, como contracción de las palabras inglesas "surface-active substances". Es necesario resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, es decir, que no sea demasiado hidrófoba ni demasiado hidrofílica ^[41]. Ciertos anfífilos, como por ejemplo los sulfonatos de tolueno no son surfactantes porque su grupo apolar es muy pequeño, por lo que domina al carácter apolar de la cadena alquílica ^[42].

4.4.3.2.-Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican de acuerdo al tipo de molécula, particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución.

a. Surfactantes aniónicos: Se disocian en un anión anfifílico y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción; detergentes como alquilbenceno sulfonatos, jabones como sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfonato.

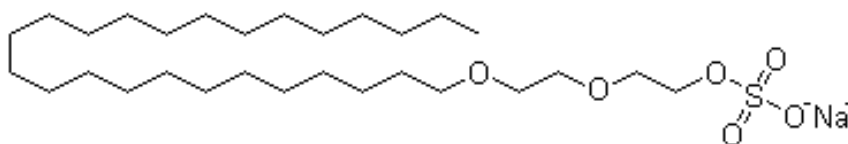


Figura 11. Surfactante aniónico Lauril éster sulfato de sodio ^[43]

b. Surfactantes no iónicos: En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados, como alcohol, tiol, éter o éster. La mayoría de los surfactantes no iónicos son polioxietilenos y polioxipropilenos derivados de compuestos tales como alquilfenol y alcohol, ésteres de ácidos grasos, alquilamidas, amidas, mercaptanos o polialcoholes.

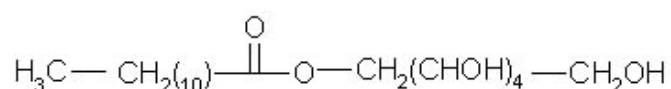


Figura 12. Surfactante no iónico. Laurato de sorbitán ^[44]

c. Surfactantes catiónicos: Son aquellas que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solo en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o en emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponde a un grupo amonio cuaternario. Poseen dos propiedades importantes y casi únicas, se adsorben sobre substratos cargados negativamente y muchos de ellos tienen propiedades bactericidas ^[41].

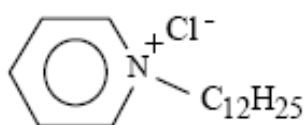


Figura 13. Surfactante catiónico cloruro de n-dodecil piridinio ^[41]

4.4.3.3-Adsorción de surfactantes sobre una zeolita

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

En la presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y el líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar o la parte apolar, la adsorción también puede atribuirse a atracciones del tipo electrostático. La tendencia de los surfactantes es de adsorberse en interfases de un modo orientado, lo cual depende de la naturaleza de los grupos en la superficie activa (densidad de los sitios activos, cargas eléctricas superficiales y heterogeneidades de la superficie), la temperatura, características del disolvente y estructura del surfactante ^[45].

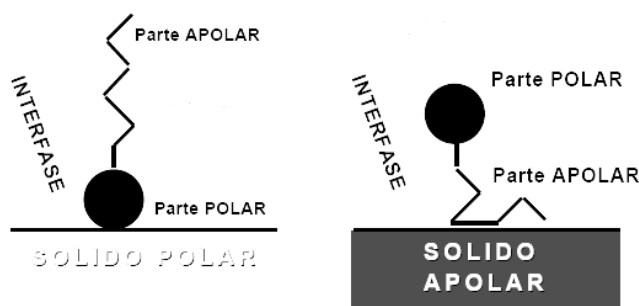


Figura 14. Adsorción en una interfase ^[42]

El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la fase líquida, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el

surfactante posee una energía libre menor. A muy bajas concentraciones los monómeros de surfactante adsorbido comienzan a aglomerarse y formar tipos de micelas llamadas admicelas (monocapa), en estas estructuras las moléculas del surfactante están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Típicamente una molécula de surfactante posee un área interfacial comprendida entre 30 y 50 Å².

Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege al metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación ^[41].

Una vez saturada la superficie del sólido se forman una bicapa de surfactante, o hemimicela, donde las colas de los surfactantes, están enlazadas mediante fuerzas de London. Una vez que estas estructuras se forman sobre la superficie del sólido, la adsorción de surfactante adicional puede rápidamente incrementar la bicapa del surfactante hasta cubrir la superficie sólida ^[45].

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tienden a aumentar. A partir de esta concentración, llamada concentración micelar crítica, el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación, llamadas micelas. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso. Este proceso se puede observar en la figura 15.

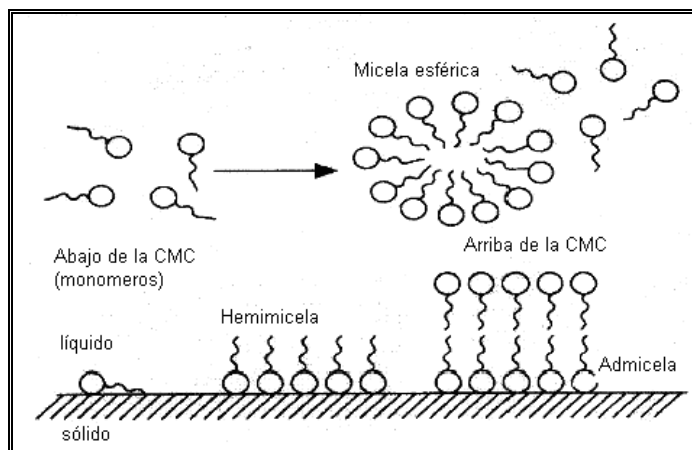


Figura 15 Interacciones de surfactantes al ser absorbidos sobre un sólido, por debajo y por encima de su concentración micelar crítica ^[46]

La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares) ^[41].

5.-TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1.-Difracción de Rayos X

La aplicación más común en muestras policristalinas es la identificación de los componentes de un agregado policristalino dado, ya que un patrón de difracción puede servir para identificar el o los materiales que constituyen la muestra. Todo patrón de

difracción de rayos X está caracterizado por un conjunto de líneas en posiciones 2θ de intensidades relativas I , relacionadas con la distancia interplanar, de acuerdo con la Ley de Bragg ^[47].

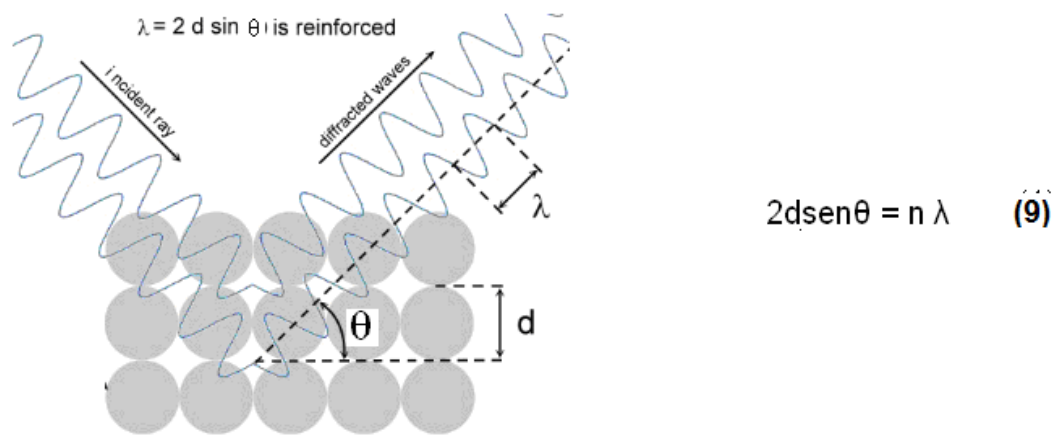


Figura 16 Esquema de difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido ^[48]

La interpretación de un patrón de difracción de rayos X permite obtener una amplia información de la muestra:

- ✦ Grupo espacial y geometría de la celda unitaria
- ✦ Identificación de la muestra (fases cristalinas presentes)
- ✦ Posiciones atómicas en cada celda
- ✦ Tamaño del dominio cristalino
- ✦ Parámetros de red.
- ✦ Cuantificación del grado de cristalinidad de la muestra ^[49].

5.2.-Análisis Textural

5.2.1.-Fisorción de Nitrógeno

La fisorción de gases ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos microporosos. Este fenómeno se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de gas inerte (generalmente nitrógeno) a una presión relativa bien determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene al sólido se sumerge en un recipiente criogénico (usualmente nitrógeno líquido) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas. Esto se repite para diferentes dosificaciones.

La cantidad adsorbida a una presión P, está descrita por la expresión:

$$cantidad\ adsorbida = \left(\frac{moles}{g} \right) f \left(\frac{P}{P_o} \right)_{s,G,T} \quad (10)$$

Donde P/P_o es la presión reducida o relativa del gas, P_o la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo. Como se ve de esta relación, la cantidad adsorbida está directamente relacionada con la presión parcial, manteniendo el sólido el gas y la temperatura constantes ^[52].

La adsorción física de gases se caracteriza por su reversibilidad, ya que al disminuir la presión decrecerá la cantidad adsorbida y viceversa. La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción, la cual es una expresión

matemática donde se relaciona la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio a una temperatura constante.

Por otra parte, la textura del sólido, superficie interna y porosidad, también juega un papel muy importante en cómo ocurre la adsorción. Un sólido con una gran densidad de poros pequeños (sólidos microporosos) se comporta diferente a un sólido con poros más grandes (mesoporoso o macroporoso). Por lo tanto, los sólidos de diferentes texturas poseen isothermas de adsorción de diferentes formas. De tal forma que una isoterma de adsorción es útil en la identificación de sólidos porosos.

La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción:

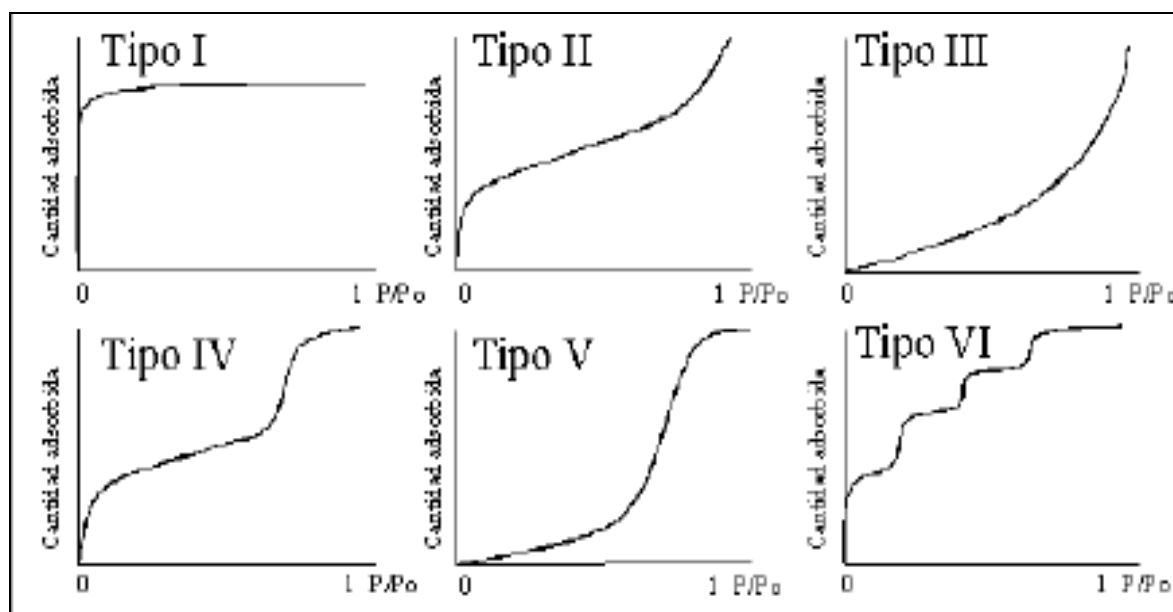


Figura 17. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción ^[18]

❖ La isoterma tipo I se caracteriza por un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.

❖ La isoterma tipo II esta frecuentemente asociada a sólidos no porosos o macroporosos, con la formación inicial de una monocapa de moléculas adsorbidas y la posterior adsorción en multicapas, a presiones relativas cercanas a la unidad.

❖ La isoterma tipo III, corresponde a sólidos macro y mesoporosos. Esta isoterma sigue un incremento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a uno, esto se debe a que a medida que la presión del gas aumenta comienza la condensación en multicapas y ocurre la adsorción.

❖ La isoterma tipo IV, posee un comportamiento parecido al de la isoterma II, con la diferencia de que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas y características de sólidos mesoporosos.

❖ La isoterma tipo V, es similar a la isoterma tipo II, pero en este caso la condensación capilar a ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que se trata de sólidos mesoporosos.

❖ La isoterma tipo VI es poco frecuente y, este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme ^[18].

La forma de la isoterma nos puede indicar sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como: el volumen de los poros, la distribución de los poros y su área superficial. Entre estos métodos se encuentran los siguientes: ^[51]

5.2.2.-Teoría de BET

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la siguiente ecuación ^[53]:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_o - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad (11)$$

V_{ads} = Volumen de gas absorbido.

V_m = Volumen de la monocapa.

P = Presión parcial del adsorbato.

P_o = Presión de saturación de N_2 .

C = Constante relacionada con la energía de adsorción.

5.2.3-.Método t-plot

Es aplicable a sólidos microporosos, mesoporosos y macroporosos. Este método permite la determinación del volumen y área superficial, asociados al sistema microporoso V_o y S_o respectivamente, así como también del área superficial total y externa.

La adsorción en los poros, ocurre en orden decreciente de su diámetro d_p , razón por la cual las moléculas de adsorbato ocupan primeramente, a presiones muy bajas, los microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$), luego los mesoporos ($20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$) y finalmente los macroporos ($d_p > 500 \text{ \AA}$) [52].

Si se grafica el volumen gaseoso de N_2 adsorbido en función del espesor estadístico t de la capa adsorbida, se obtiene una línea recta que pasa por el origen, donde la pendiente es directamente proporcional al área superficial del sólido. El espesor estadístico t es determinado en cualquier punto de la isoterma multiplicando la fracción de la capacidad de la monocapa de cada punto por el espesor de la monocapa, si el espesor de de la monocapa de nitrógeno se toma como $3,54 \text{ \AA}$, el factor t viene expresado por [53].

$$\begin{array}{l}
 V_{\text{ads}} = \text{Volumen adsorbido} \\
 V_m = \text{Volumen de la monocapa}
 \end{array}
 \qquad
 t = 3,54 \left(\frac{V_{\text{ads}}}{V_m} \right) \text{ \AA} \qquad (12)$$

Sin embargo existen variantes respecto a este comportamiento ideal, de hecho se conocen cuatro casos:

-
1. La multicapa se forma sin dificultad sobre la superficie, por lo que la gráfica V vs. T es una línea recta en toda su extensión. Tal es el caso de los sólidos macroporosos o no-porosos.
 2. Inicialmente los microporos se llenan a presiones muy bajas y la gráfica V vs. t exhibe una línea recta (que es una medida del área superficial S). Posteriormente, con el incremento de la presión relativa ocurre una disminución de la superficie disponible para el crecimiento de la capa adsorbida lo que conduce a una desviación horizontal respecto a la línea original.

La extrapolación de la porción lineal de la curva, que sigue después del doblez, con el eje de las ordenadas, da el volumen de microporos V_o , mientras que la pendiente de esta nueva porción lineal es una medida del área superficial externa S_{ex} . Este comportamiento es característico de sólidos microporosos.

3. Puede ocurrir condensación capilar en el interior de los poros, dando lugar a una mayor adsorción de adsorbato que la correspondiente a una presión relativa y a ese espesor t . En consecuencia la pendiente de la gráfica V vs. t se incrementa dando lugar a una desviación vertical respecto a la línea original. El punto en el cual la condensación capilar comienza a ocurrir coincide con un doblez hacia arriba. tal es el caso de sólidos mesoporosos.
4. También se puede identificar sólidos micro y mesoporosos por la combinación de los casos 1 y 2 ^[52].

A continuación en la figura 18, se observa el comportamiento de la gráfica para cada caso:

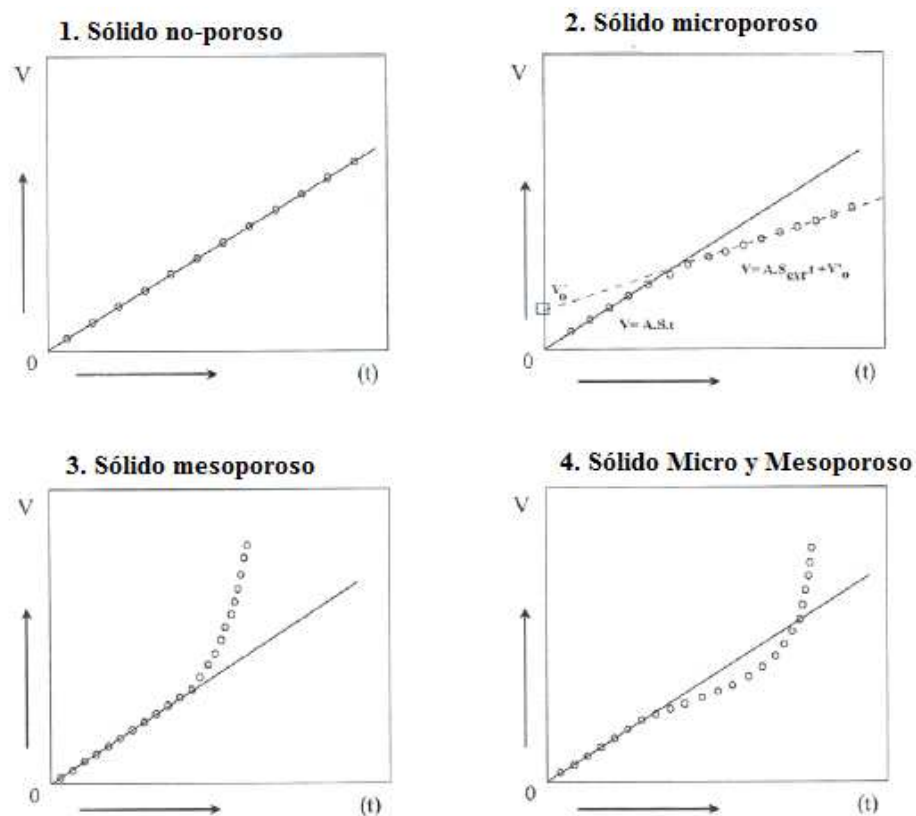


Figura 18. Tipos de comportamiento de la gráfica V vs. t . $A=0,06464$, cuando N_2 es el adsorbato. S se expresa en m^2/g y t en \AA . $V_0 = V'_0 A 10^{[54]}$

5.3-Pruebas catalíticas.

Síntesis de etilbenceno

La reacción de Friedels-Crafts es el método más importante para unir cadenas alquílicas con anillo aromáticos. Se emplean un ácido de Lewis como catalizador, el

cual actúa conjuntamente con un halogenuro de alquilo, alcohol u olefina; empleados como agentes de alquilación.

El mecanismo va vía sustitución electrofílica aromática, donde la nube π del anillo aromático actúa como nucleófilo, usando un par de electrones para formar un nuevo enlace con un electrófilo, el cual es una especie deficiente en electrones con una carga parcial positiva, o bien un compuesto capaz de aceptar un par de electrones para promover un enlace (ácidos de Lewis). Como intermediario, se forma un carbocatión estabilizado por resonancia, denominado complejo sigma, el cual no es aromático debido a la hibridación sp^3 del carbono sustituido. La pérdida de la aromaticidad conlleva a la naturaleza endotérmica de esta etapa de la reacción, ya que hay que suministrarle energía al sistema para que pierda su aromaticidad. El sistema tendrá una fuerte tendencia a recuperar su aromaticidad, por lo que el pierde el protón del carbono tetraédrico donde se produjo la sustitución, restableciéndose la aromaticidad del sistema y obteniéndose el producto de reacción ^[55].

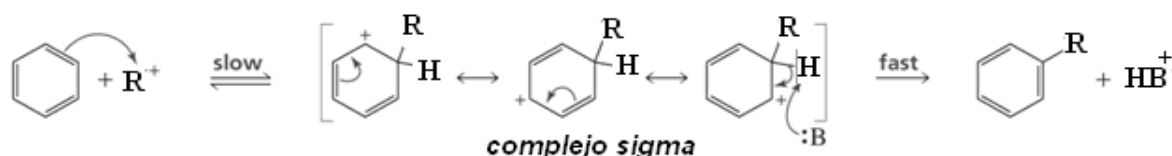


Figura 19. Mecanismo general para la Sustitución Electrofílica Aromática en la síntesis de un alquilbenceno por un carbocatión (electrófilo) ^[55]

Para los casos en los cuales se trabaja con sólidos ácidos como catalizadores se proponen dos mecanismos de reacción:

El primer mecanismo plantea la coadsorción tanto del etileno como del benceno a los sitios ácidos Brønsted de la zeolita, con lo cual se produce un ligero

desprendimiento de calor producto de la disminución de la energía de ambos compuestos al formar los complejos de adsorción con la superficie del catalizador. El protón ácido de la zeolita es atacado por el doble enlace del etileno formándose un carbocatión, el cual permite que se lleve a cabo la reacción de Sustitución Electrofílica Aromática ^[56].

Para el estado de transición se propone una estructura como la presentada en la Figura 20, en la cual se forma un enlace entre el carbocatión y el benceno, seguidamente el protón del benceno retorna a la zeolita de manera de mantener su neutralidad eléctrica y la aromaticidad del anillo.

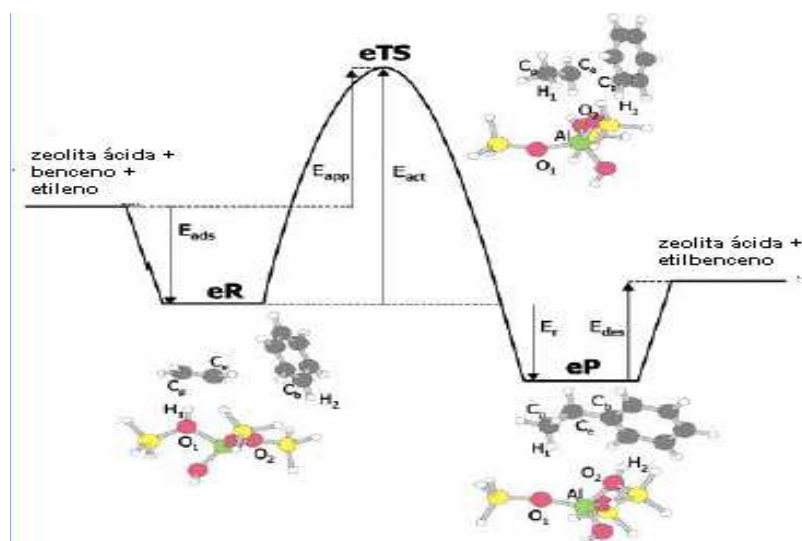


Figura 20. Diagrama de reacción para alquilación de benceno con etileno ^[56]

El segundo mecanismo se diferencia del anterior principalmente porque la estructura para el estado de transición propone un mecanismo concertado, ya que no

se observa la formación de un carbocatión sino de un intermediario del tipo mostrado en la Figura 21 ^[57].

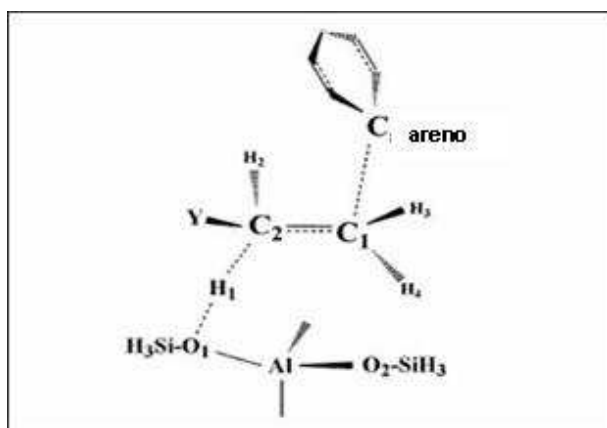


Figura 21. Estado de transición propuesto para alquilación de benceno con etileno ^[57].

Los hidrocarburos con sustituyentes dadores de electrones facilitan la alquilación, de hecho, el derivado alquilado es más reactivo que el benceno; esto se debe a que la introducción de un grupo alquilo a un anillo aromático hace que la densidad electrónica de este aumente, adquiriendo un mayor carácter nucleofílico respecto al benceno, lo que conlleva a una seria competencia para este. Por lo tanto, a medida que la reacción progresa y aumenta la cantidad de alquilbenceno, la probabilidad de obtener compuestos polialquilados incrementa, siendo éstos un subproducto importante de la reacción ^[58].

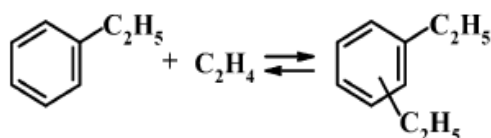


Figura 22. Formación de dietilbenceno ^[58]

ANTECEDENTES

Chandawar y col. (1982) Estudiaron la alquilación de benceno con etanol sobre una zeolita ZSM-5. Observaron que no había una desactivación significativa de la zeolita después de 65 horas de reacción catalítica. El carácter selectivo de la zeolita impide la alta formación de coque lo que permite su alta estabilidad. Por otra parte, debido al impedimento estérico que ofrece la porosidad de la zeolita, los compuestos polialquilados del benceno no se forman, lo cual contribuye a que no se deposite coque y aun mayor tiempo de vida útil del catalizador ^[59].

Kaeding y col. (1984) Estudiaron la reacción de alquilación de tolueno con etileno sobre zeolita H-ZSM-5 modificada con fósforo y una variedad de óxidos metálicos de Ca, Mn y B. Determinaron que la modificación de la zeolita influye principalmente en el tamaño de los poros, lo que modificaba la velocidad de difusión relativa de los reactantes y productos dentro de la zeolita, donde se produce una mejor difusividad para el p-etiltolueno que para los isómeros más voluminosos (meta y orto), lo que aumenta la selectividad de la zeolita a la formación del isómero deseado. Por otra parte, observaron que la deposición de pequeñas cantidades de coque en las zeolitas sin modificar afectaba el tamaño de los poros, y la actividad en la superficie externa de la zeolita, lo que permitía un aumento en la selectividad con un pequeño descenso en la conversión ^[60].

Paparatto y col. (1987) Estudiaron la alquilación de tolueno con etileno sobre una zeolita ZSM-5 y concluyeron que el p-xileno es producido selectivamente en los poros de la zeolita y que ocurren procesos posteriores de isomerización en la superficie externa de la zeolita, lo que indica que la desactivación de la superficie externa es un factor de incidencia relevante en la selectividad de la reacción ^[61].

Vinek y col. (1989). Modificaron una serie de zeolitas ZSM-5 usando ácido ortofosfórico y trimetilfosfinas, evaluaron el efecto del tratamiento con fósforo en la estructura zeolítica, así como su influencia en la reacción catalizada de alquilación de tolueno. Proponen un modelo en el cual asumen que los OH puente entre los átomos de Si y Al son sustituido por grupos H_2PO_4 , lo que implica en primer lugar una modificación de los sitios ácidos de Brønsted, ya que los sitios de acidez fuerte son convertidos en débiles, debido a que los grupos OH terminales resultantes de la sustitución poseen menor acidez que los OH en puente iniciales, segundo un aumento en el número de sitios ácidos, y por último, el carácter polar de la zeolita se mantiene a pesar de la sustitución. Sugieren, además, que la modificación trae como consecuencia la desaluminación de la zeolita. La alquilación de tolueno con metanol mostró mayor selectividad en la zeolita modificada que en la no modificada ^[62].

Hibino y col. (1991) Estudiaron la alquilación de tolueno con metanol y su desproporción sobre una zeolita H-ZSM-5 modificada por deposición química de vapor de alcóxido de silicio. Determinaron que la deposición de silicio no afectaba las dimensiones de los poros ni la acidez de la zeolita, más bien el tamaño de la abertura de los poros y la desactivación de la superficie externa debido a que la capa de sílica inerte se depositaba en la superficie externa de la zeolita. Se obtuvo mayor selectividad a la formación del isómero *para* sustituido en la zeolita modificada que en la zeolita sin modificar ^[63].

Smirniotis y Ruckenstein (1995) Hicieron un estudio comparativo de la alquilación de benceno o tolueno con metanol o etileno sobre dos zeolitas de acidez comparable, una de poro mediano (ZSM-5) y otra de poro grande (β). Observaron que la temperatura de reacción, en combinación con la estructura de la zeolita, juega un papel importante en el desarrollo de la reacción. El máximo rendimiento para mono y bialquilaciones se da a temperaturas intermedias (alrededor de 350°C), el

funcionamiento a temperaturas superiores desactiva en corto tiempo de funcionamiento debido a la formación de coque en la superficie.

Por otra parte se observó que la zeolitas ZSM-5 favorecen la monoalquilaciones mientras que la β favorecen las bialquilaciones; esto debido a la estructura porosa de las zeolitas, la ZSM-5 al poseer menores dimensiones de poro, ofrece mayor impedimento estérico que evita la formación de producto polialquilados. Las reacciones de desproporción de los alquilaromáticos estuvo más favorecida en zeolitas β mientras que en la ZSM-5 se vio más favorecida la oligomerización, donde se obtuvieron olefinas de C_2 - C_5 y parafinas. La relación molar aromático/agente alquilante afecta significativamente la selectividad de la reacción a producto mono o polialquilados. El incremento de esta relación molar aumenta el producto monoalquilado sobre la ZSM-5 mientras que para la zeolita β disminuye ^[64].

Kim y col. (1998). Estudiaron la *para* selectividad en la síntesis de p-xileno catalizada por zeolita ZSM-5, cuya superficie externa fue modificada por la deposición química de vapor de compuestos de silicio, lo que produjo una desactivación de los sitios ácidos en la superficie externa y aumento del tamaño de los poros. Obtuvieron que las zeolitas modificadas proporcionaban mayor selectividad que aquellas sin modificación en su estructura ^[65].

Bowman y col. (2000). Estudiaron la adsorción de compuestos orgánicos (benceno y sus análogos ionizables fenol y anilina) sobre una zeolita natural modificada por un surfactante catiónico HDTMA (hexadeciltrimetilamonio) y el efecto del pH y cobertura del surfactante sobre la superficie, en la adsorción de estos compuestos. Determinaron que la adsorción óptima a pH neutro era de 100mmol/kg de surfactante, más allá de la cobertura de la monocapa no aumenta la adsorción, lo que sugiere que la zeolita modificada con una cobertura de superficie de monocapa puede alcanzar los

objetivos económicos y de adsorción deseados en compuestos no polares. A pH ácido disminuye la adsorción de la anilina, ya que su forma protonada es repelida por la carga de las cabezas de grupo del surfactante en la bicapa, su mayor adsorción se produce a pH cercanos a la neutralidad donde hay menor concentración de la especie en estado catiónico. Y a pH básico el fenolato sustituye a los contraiones en la bicapa por lo que es adsorbido en la superficie externa^[66].

Arias (2007). Estudió el efecto de la temperatura de calcinación en zeolitas a las que se les había realizado una modificación postsíntesis de la acidez. Evaluó su actividad catalítica en la reacción de alquilación de benceno con etileno sobre una zeolita ZSM-5. Obtuvo que el área superficial, la densidad y distribución de los sitios ácidos dependen de la temperatura de calcinación empleada, además que una variable que afectaba significativamente la selectividad de la reacción eran las reacciones sobre la superficie externa del catalizador^[35].

Ghiaci y col. (2006). Estudiaron la modificación de la superficie externa de zeolitas con el surfactante catiónico bromuro de N-cetilpiridinio (CPB por sus siglas en inglés) y su posterior tratamiento con H_3PO_4 , así como su estudio catalítico en el reordenamiento de Fries de fenilacetato. Determinaron que cuando se bloquea la superficie externa de la ZSM-5 con el surfactante se obtiene una mayor selectividad^[14].

Ghiaci y col. (2007). Estudiaron la modificación de la superficie externa de zeolitas con el surfactante catiónico CPB, su posterior tratamiento con H_3PO_4 y su estudio sobre la reacción de alquilación de tolueno con metanol e isopropanol. Su conclusión fue que la desactivación de los sitios activos en la superficie externa de la zeolitas ZSM-5, por el tratamiento con el surfactante, proporcionaba una mayor selectividad en las reacciones de alquilación, en comparación con la zeolita que no fue tratada con el surfactante^[13].

OBJETIVOS

Objetivo General.

Modificar, caracterizar y evaluar la reactividad de zeolitas tipo MFI, para la reacción de alquilación de benceno con etileno.

Objetivos específicos

- Modificar el área externa de zeolitas tipo MFI por medio de la adsorción controlada de surfactantes, con la finalidad de mejorar su selectividad en la reacción de alquilación de benceno con etileno.
- Caracterizar los catalizadores mediante técnicas de DRX, fisisorción y análisis químico elemental, de manera de comprobar las modificaciones realizadas debido a la adsorción del surfactante.
- Evaluación de los catalizadores modificados para la reacción de alquilación de benceno con etileno.

SECCION EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la evaluación del desempeño de los catalizadores seleccionados para la reacción de alquilación de benceno con etileno, se siguió la siguiente metodología:

- ✓ Modificación post-síntesis del catalizador.
- ✓ Caracterización fisicoquímica de los catalizadores frescos.
- ✓ Pruebas de reactividad para la reacción modelo de alquilación de benceno con etileno.

6-. MODIFICACIÓN POST-SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

Para la modificación de la zeolita se siguió la metodología utilizada por Ghiaci y Col. [13, 14].

6.1-.Preparación de las soluciones de surfactantes

Se preparó una solución 16mM de Ammonyx Cetac-30, un surfactante catiónico de Stepantex[®] y una solución 128mM de dodecil sulfato de sodio, surfactante aniónico de Sigma-Aldrich[®]. La concentración en ambas soluciones fue 10 veces más alta que la

concentración micelar crítica de cada surfactante, respectivamente. Debido a la baja solubilidad de estos surfactantes en agua, se utilizó como solvente una mezcla agua/etanol con una relación en peso de 4:1. Estas soluciones fueron empleadas para modificar la superficie externa de las zeolitas ^[13,14].

6.2-. Modificación de la zeolita con el surfactante aniónico

Para la modificación a través de la ruta sintética propuesta se necesita la zeolita en forma protónica. Sin embargo, como el sólido proporcionado se encontraba en forma sódica se llevó a cabo un proceso de intercambio iónico, de manera de sustituir el catión Na^+ por el catión NH_4^+ , y por medio de una calcinación descomponer el amonio y generar los sitios ácidos Brønsted en la zeolita ^[13,14].

6.2.1-. Intercambio iónico

- i. Se pesó la cantidad de zeolita a modificar y se colocó en un balón.
- ii. Se agregó 5 mL de una solución de nitrato de amonio (1M) por cada gramo de zeolita.
- iii. Se colocó el balón en un baño de glicerina a una temperatura de 60°C por 2 horas.

-
- iv. Se filtró la solución por succión y el sólido obtenido se empleó para un segundo intercambio, repitiendo la metodología a partir del paso 2.
 - v. Se filtró el producto final y se llevó a pH neutro por medio de lavados con agua destilada.
 - vi. El sólido obtenido fue secado durante 3 horas en estufa, a una temperatura de 90°C. Luego, se elevó la temperatura a 120°C y se dejó secar por 16 horas. Al catalizador obtenido en este paso se identificó como H-MFI ^[35].

6.2.2-. Modificación de zeolita H-MFI

- i. La zeolita en su forma protónica, H-MFI, fue tratada con la solución de surfactante aniónico, usando 100 mL de solución por cada gramo de zeolita a modificar.
- ii. La mezcla se colocó bajo agitación a temperatura ambiente por 48 horas para garantizar la máxima adsorción del surfactante sobre la superficie.
- iii. Posteriormente la mezcla fue filtrada por succión.
- iv. La fase sólida fue lavada con agua destilada para remover el surfactante no adsorbido sobre la superficie.
- v. Luego la zeolita fue secada a 383K por 16 horas y posteriormente calcinada al aire a una temperatura de 873K por 4 horas. La zeolita obtenida hasta este último paso se denotó como MFI-AN ^[24].

6.3-. Modificación de la zeolita con el surfactante catiónico

6.3.1-.Modificación de zeolita Na-MFI

- i. La zeolita en su forma sódica, Na-MFI, fue tratada con la solución de surfactante catiónico, usando 100 mL de solución por cada gramo de zeolita a modificar.
- ii. La mezcla se colocó bajo agitación a temperatura ambiente por 48 horas para garantizar la máxima adsorción del surfactante sobre la superficie.
- iii. Posteriormente la mezcla fue filtrada por succión.
- iv. La fase sólida fue lavada con agua destilada para remover el surfactante no adsorbido sobre la superficie.
- v. Posteriormente el sólido fue secado a 383K por 16 horas. La zeolita obtenida hasta este último paso se denotó como MFI-CAT ^[13,14].

6.3.2-. Modificación de la acidez de la zeolita MFI-CAT

Modificación con ácido fosfórico por impregnación

- i. Se trató la zeolita MFI-CAT con una solución al 2,1% ^{P/p} de H₃PO₄ utilizando 0,5 g por gramo de zeolita.

-
- ii. El sólido fue secado por 16 a horas a 383 K.
 - iii. Posteriormente el sólido fue calcinado a 873 K por 4 horas. La zeolita obtenida a través de esta modificación se denotó como MFI-CAT-H₃PO₄-Imp^[13,14].

Modificación con ácido fosfórico por reflujo (método 1)

- i. Se pesó la cantidad de zeolita MFI-CAT a modificar y se colocó en un balón.
- ii. Se agregaron 5 mL de una solución 3,14 M de H₃PO₄, usando 5mL de solución por gramo de zeolita.
- iii. Se colocó el balón en un baño de glicerina a una temperatura de 70°C por 18 horas.
- iv. La muestra fue filtrada y el sólido secado por 16 a horas a 383 K.
- v. El sólido fue calcinado a 873 K por 4 horas. La zeolita obtenida a través de esta modificación se denotó como MFI-CAT-H₃PO₄-R₁^[67].

Modificación con ácido fosfórico por reflujo (método 2)

- i. Se pesó la cantidad de zeolita MFI-CAT a modificar y se colocó en un balón.

-
- ii. Se agregó 5 mL de una solución 3,14 M de H_3PO_4 , usando 5 mL de solución por gramo de zeolita.
 - iii. Se colocó el balón en un baño de glicerina a una temperatura de 70°C por 18 horas.
 - iv. La muestra fue filtrada y el sólido secado por 16 horas a 383 K.
 - v. El sólido se colocó en un balón con agua caliente (1 ml por gramo de zeolita) y se dejó por 2 horas a 70°C en baño de glicerina.
 - vi. La muestra fue filtrada y el sólido secado por 16 horas a 383 K.
 - vii. El sólido fue calcinado a 873 K por 4 horas. La zeolita obtenida a través de esta modificación se denotó como MFI-CAT- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-R}_2$ ^[67].

Modificación con nitrato de amonio

Otra porción de la zeolita MFI-CAT fue tratada de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 6.2.1, la zeolita obtenida a través de esta modificación se denotó como MFI-CAT- NH_4 .

A continuación en la Figura 23 se presenta un esquema que resume las diferentes modificaciones realizadas a la zeolita MFI:

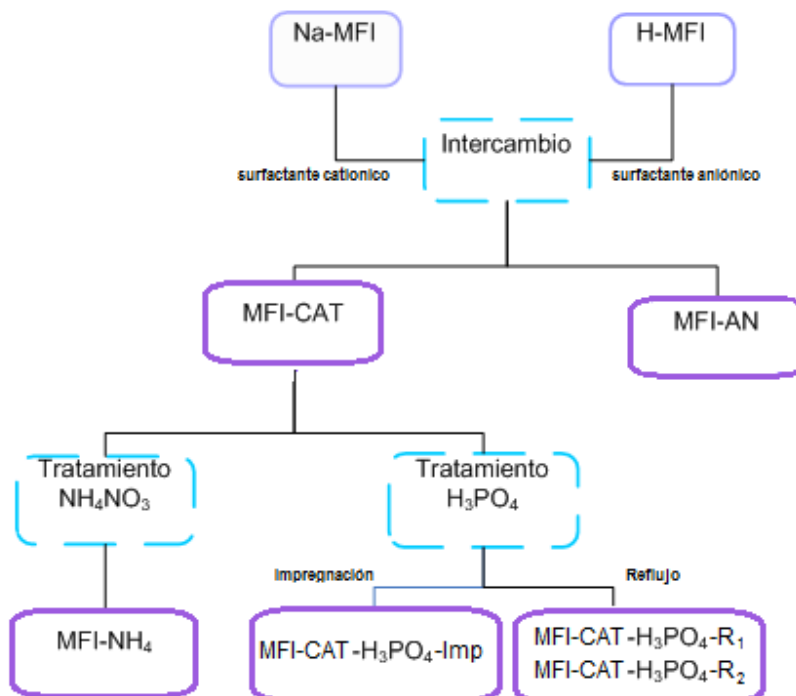


Figura 23. Esquema del proceso de modificación del catalizador

7-. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES

Una vez concluida la etapa de modificación post-síntesis del catalizador se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. De esta forma se evaluaron los cambios generados en las zeolitas con los diversos tratamientos a los que fueron expuestas.

Los sólidos fueron sometidos a los siguientes análisis:

-
- ✧ Adsorción de nitrógeno a 77K, de manera de evaluar sus propiedades texturales. Equipo: Micromeritics TriStar 2400.
 - ✧ Difracción de Rayos X, para conocer el grado de cristalinidad de las zeolitas modificadas. Equipo: Difractómetro PANalítical X'Pert.Pro.
 - ✧ Análisis Químico Elemental para la determinación de la relación Si/Al de cada una de las zeolitas. Equipo: VARIAN, Modelo Vista Pro CCD con Sistema de Detección simultánea multielemental.

Es importante señalar, que los análisis de DRX y Análisis Químico Elemental se llevaron a cabo en los Laboratorios de Analítica de PDVSA-Intevep, mientras que los de determinación de área superficial se realizaron en el Laboratorio de Propiedades Texturales.

8-. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE BENCENO CON ETILENO

Las pruebas de reactividad se centraron en la evaluación de la actividad productiva de los catalizadores modificados, para la reacción modelo. Para esto se realizaron pruebas en un sistema de flujo continuo de los reactivos sobre el lecho catalítico fijo.

Es importante señalar que las condiciones de reacción (temperatura, relaciones molares de benceno/etileno y velocidad espacial) fueron fijadas a partir de las condiciones de operación empleadas en los procesos comerciales más comunes para

la obtención de etilbenceno, así como las publicadas en diferentes patentes consultadas, referidas a procesos de alquilación de aromáticos. Sin embargo, estas condiciones fueron optimizadas para el sistema de trabajo, de manera de obtener los mejores resultados [1, 2, 3, 35].

Para llevar a cabo esta reacción se instaló una planta de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 24 [35].

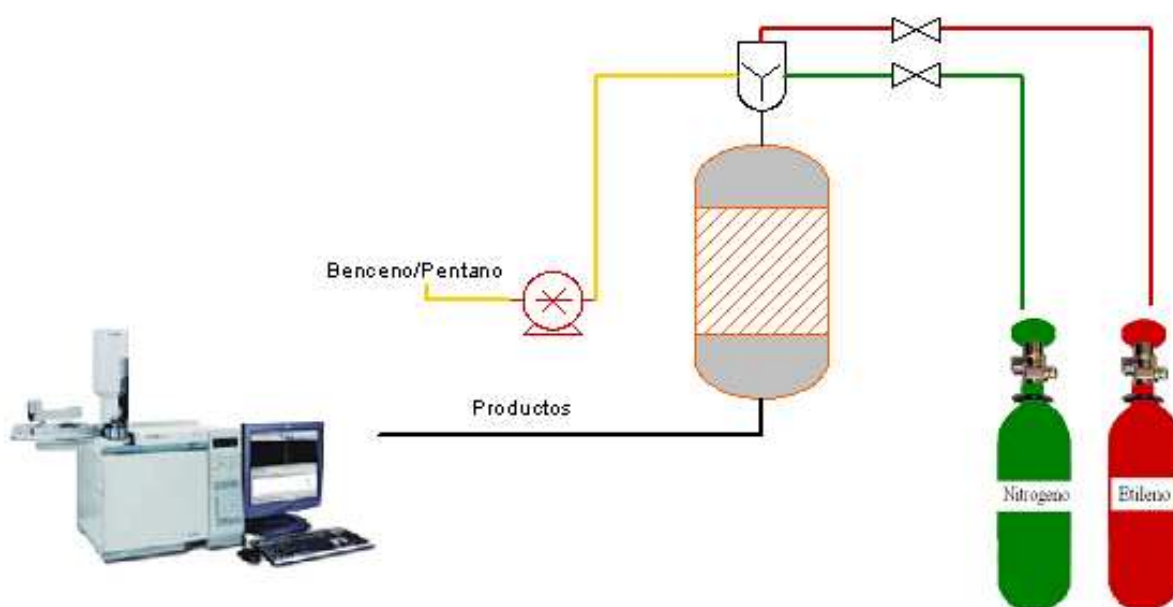


Figura 24. Esquema de trabajo para la planta de microactividad [35]

La bomba fue cargada con una mezcla 50% v/v de benceno y pentano. Esta carga alimentó al reactor con un flujo de 0,10mL/min, lo que equivale a un flujo de benceno de 0,05mL/min. Tomando en cuenta la densidad del benceno, y realizando los cálculos correspondientes, se puede determinar la masa del reactivo que ingresó al

reactor por unidad de tiempo. A su vez, usando el valor de la masa molar del benceno, se determinan los moles que estaban presentes en el sistema por unidad de tiempo. Estos resultados pueden observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Cantidad de Benceno en reacción por unidad de tiempo ^[35]

Flujo (mL/min)	Densidad (g/mL)	Masa/tiempo (g/min)	Masa molar (g/mol)	Moles/tiempo (mol/min)
0,05	0,8794	0,044	78,1	$5,63 \times 10^{-4}$

La bombona de etileno estaba conectada al sistema con una presión de 90psi y se ajustó el flujo a 14mL/min, aproximadamente. Usando el volumen ocupado por un mol de gas ideal se obtienen los moles de etileno por unidad de tiempo que ingresaron al reactor, los cuales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidad de etileno en reacción por unidad de tiempo ^[35]

Flujo (mL/min)	Volumen de un mol (mL)	Moles/tiempo (mol/min)
14	22400	$6,25 \times 10^{-4}$

Finalmente, con estos datos se puede determinar la relación Benceno/Etileno para la reacción de alquilación, la cual es aproximadamente 1. Para las reacciones de alquilación se recomienda trabajar con una relación B/E mayor, sin embargo, se crea una diferencia de presión muy grande entre la entrada del flujo de la mezcla y la

entrada de etileno, lo que trajo como consecuencia que el etileno no llegara al reactor y por consiguiente no se llevaba a cabo la reacción de alquilación.

El nitrógeno se empleó como gas de arrastre con una presión de 90psi y un flujo aproximado de 50mL/min.

La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 300, 400 y 500°C. La decisión de variar este parámetro se fundamenta en el hecho de verificar la influencia de la temperatura sobre el rendimiento de etilbenceno.

La velocidad espacial brinda una relación entre la masa de reactivo que entra al sistema, en este caso benceno, y la masa de catalizador que se emplea. Con esto se evalúa el tiempo durante el cual permanecen en contacto reactante y catalizador, el tiempo que la carga esté en contacto con el catalizador influye en los porcentajes de etilbenceno obtenidos. Sin embargo, a altos tiempos de contacto se favorece la formación de coque, por lo que se considera un compromiso entre el rendimiento de la reacción y la desactivación del catalizador.

El tamaño de partícula escogido para este caso será entre 450 y 650 μ m, para evitar la obstrucción de las líneas que conectan el reactor con el cromatógrafo, debido a finos desprendidos del catalizador.

Para el lecho catalítico de 1g. la velocidad espacial tuvo un valor de 2,6 h⁻¹. A continuación, en la Figura 25, se muestra una representación del tipo de reactor empleado, es este caso de lecho fijo.

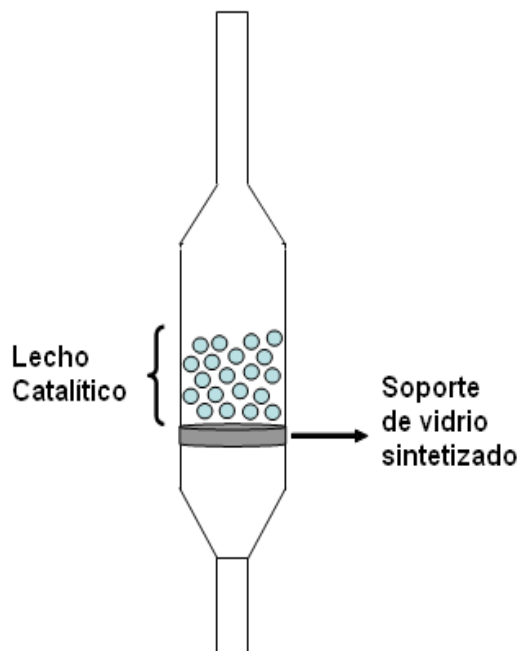


Figura 25. Esquema del reactor de lecho fijo ^[35]

Para calibrar el cromatógrafo de gases se realizó una corrida blanco compuesta por nitrógeno y etileno, de manera de verificar el tiempo de retención del último. Se obtuvo una señal a los 6,976 minutos.

Con el fin de determinar los tiempos de retención para los compuestos más importantes involucrados en la reacción, entre ellos parafinas, olefinas y compuestos aromáticos C₈ y C₉, se inyectaron 0,1μL de varias mezclas patrón de composición conocida, de manera de calibrar el cromatógrafo de gases y asignarle el tiempo de retención y el factor de respuesta a cada compuesto.

Tabla 3. Calibración del cromatógrafo de gases

Patrón inyectado	Tiempo de retención (min)
Etileno	6,976
n-pentano	7,843
Benceno	11,263
Tolueno	14,704
Etilbenceno	19,121
p-xileno	19,478
m-xileno	19,17
o-xileno	20,21
Cumeno	21,39
1,2,4-trimetilbenceno	23,785

A continuación, en la Tabla 4, se presentan las condiciones de operación empleadas para la realización del estudio de microactividad en continuo. Estos datos fueron tomados a partir de las condiciones experimentales fijadas, así como de las referencias consultadas.

Tabla 4. Condiciones de operación para la reacción en continuo de alquilación de benceno con etileno

Flujo de N₂ (mL/min)	50
Flujo de etileno (mL/min)	14
Flujo carga benceno-pentano (mL/min)	0.1
Relación molar B/E	1
Temperatura de reacción (°C)	300-400-500
Presión del sistema (atm)	1
Tipo de catalizador	Patrón MFI-AN MFI-CAT-NH ₄ MFI-CAT-H ₃ P0 ₄ -Imp MFI-CAT-H ₃ P0 ₄ -R ₁ MFI-CAT-H ₃ P0 ₄ -R ₂
Masa de catalizador (g)	1
Tamaño de partícula (µm)	450-650
Velocidad espacial (h⁻¹)	2,6

Los catalizadores que se emplearon para las pruebas catalíticas fueron los siguientes:

- ✧ Zeolita MFI protonada sin modificación de superficie externa, denotada como Patrón.
- ✧ Zeolita MFI protónica tratada con surfactante aniónico, denotada como MFI-AN.

- ✧ Zeolita MFI tratada con surfactante catiónico, denotada como MFI-CAT-NH₄.
- ✧ Zeolitas MFI tratada con el surfactante iónico y posteriormente modificada por tratamiento con ácido fosfórico por impregnación, denotada como MFI-CAT-H₃PO₄-Imp
- ✧ Zeolitas MFI tratada con el surfactante iónico y posteriormente modificada por tratamiento con ácido fosfórico por reflujo (método 1), denotada como MFI-CAT-H₃PO₄-R₁
- ✧ Zeolitas MFI tratada con el surfactante iónico y posteriormente modificada por tratamiento con ácido fosfórico por reflujo (método 2), denotada como MFI-CAT-H₃PO₄-R₂

Antes de comenzar la reacción los catalizadores fueron sometidos a un proceso de pretratamiento (Figura 26), para desorber los gases que pudieron ocluirse en sus poros al estar expuestos a la atmósfera, así como el agua adsorbida por los mismos [35].

El protocolo de pretratamiento fue el siguiente:

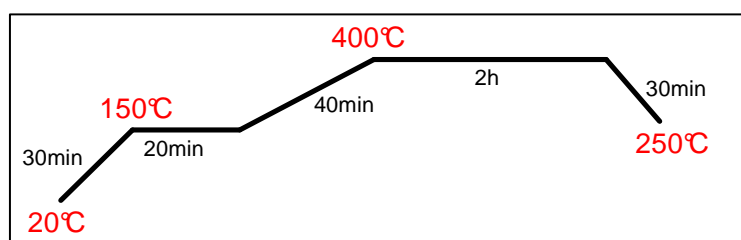


Figura 26. Rampa de calentamiento para el pretratamiento del catalizador [35]

RESULTADOS Y DISCUSIONES

9-CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Los catalizadores modificados fueron caracterizados y sus propiedades fueron comparadas con la zeolita sin modificar de manera de determinar el efecto de las distintas rutas de modificación post síntesis en la estructura y composición de los mismos.

9.1-Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X revelan características importantes de los catalizadores, en especial proveen información de la estructura permitiendo determinar si la muestra es cristalina o amorfa, su grado de cristalinidad tras ser comparada con un patrón, así como el tipo de estructura cristalina.

A continuación en la figura 27 se presenta una comparación de los patrones de difracción de la zeolita sódica inicial, la cual es el patrón y las zeolitas modificadas, donde puede observarse la similitud entre ellos, tanto por la intensidad como por la posición de los picos característicos, lo que indica que la estructura cristalina tipo MFI no se ve alterada, ni por el intercambio con amonio ni por las deposiciones con surfactantes catiónico y aniónico.

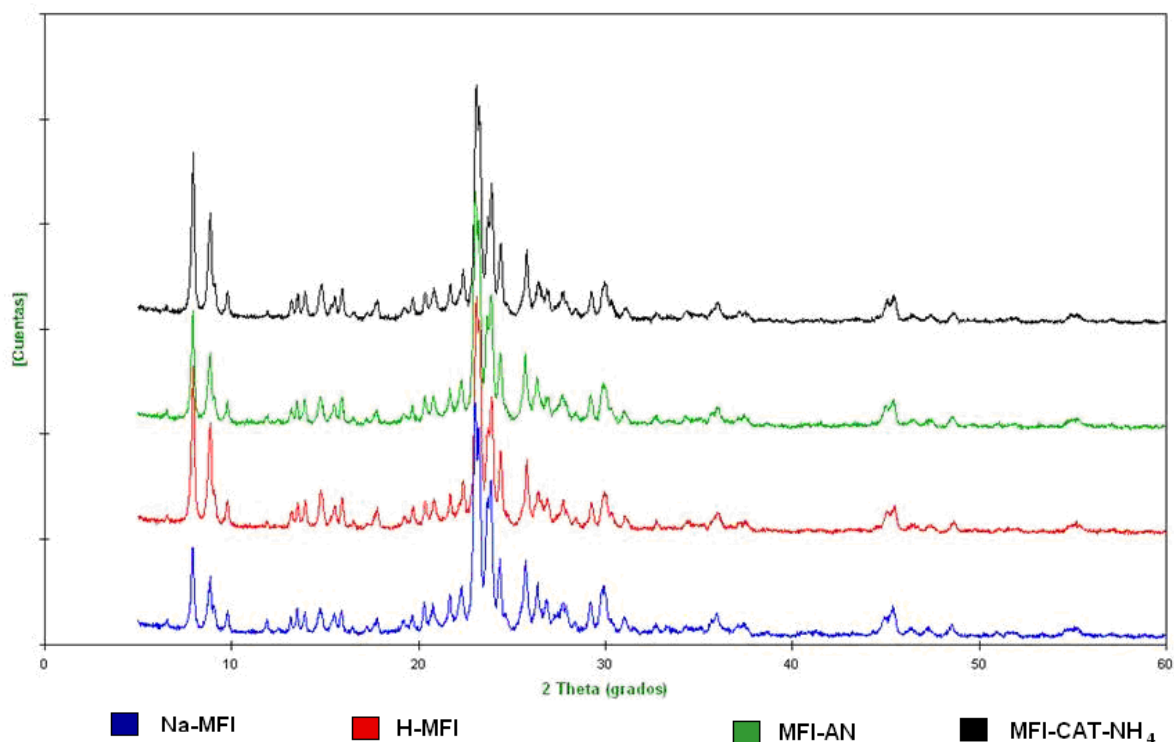


Figura 27. Comparación de los patrones de difracción obtenidos para la zeolita sódica (sin modificar) y las zeolitas modificadas

Por otra parte, como se observa en la figura 28, donde se presenta una comparación de los patrones de difracción obtenidos para la zeolita sódica inicial y los catalizadores tratados con surfactante catiónico y posteriormente con ácido fosfórico, se observa que los picos son similares tanto en intensidad como en su posición, lo que indica que las zeolitas modificadas poseen el patrón característico de una zeolita tipo MFI, por lo que tampoco se observan modificaciones en su estructura cristalina luego de estos tratamientos post-síntesis. Sin embargo, se observa que el patrón de difracción para el catalizador MFI-CAT-H₃PO₄-Imp que difiere del resto de los sólidos, lo cual conlleva a pensar que la estructura fue alterada tras la modificación post-síntesis.

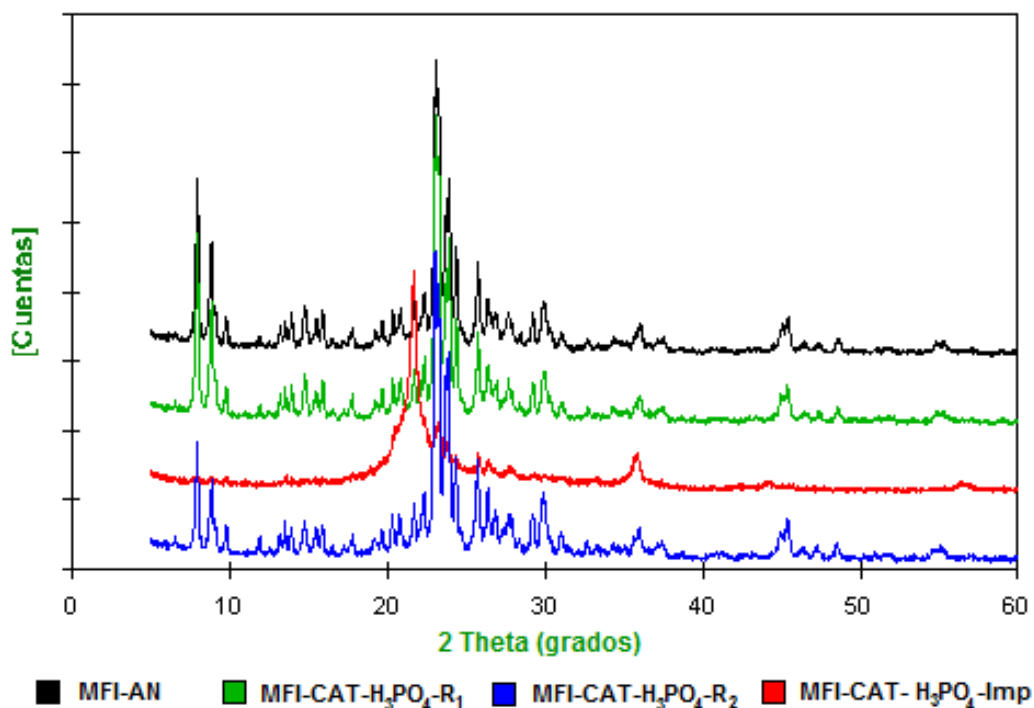


Figura 28. Comparación de los patrones de difracción obtenidos para la zeolita sódica (sin modificar) y las zeolitas modificadas por tratamiento con ácido fosfórico

De igual forma se calculó el porcentaje de cristalinidad de los sólidos. Para realizar este cálculo se tomaron los valores de intensidad para los picos de difracción más intensos ($2\theta = 7,9 - 8,8 - 23,0 - 23,2 - 23,28 - 23,6 - 23,8 - 23,9 - 24,3 - 25,7$), se sumaron estos datos y la sumatoria correspondiente a la zeolita con mayor valor se le asignó el 100%. Una vez obtenidos los otros patrones se realizó el mismo procedimiento y se determinó el porcentaje correspondiente para cada sólido. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 5.

Tabla 5. Cristalinidad de los sólidos obtenida a partir de los DRX.

Catalizador	Cristalinidad (%)
Na –MFI	95,8
H-MFI	100
MFI-AN	91,0
MFI-CAT-NH ₄	99,4
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -I	20,9
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₁	94,8
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₂	91,7

Estos datos concuerdan con lo concluido a partir de los patrones de difracción, ya que solo un catalizador posee un porcentaje de cristalinidad bajo, esto indica que el tratamiento utilizado para obtener el sólido MFI-CAT-H₃PO₄-Imp hace que disminuya la fase cristalina de la zeolita. Por su parte el resto de los sólidos muestra un alto porcentaje de cristalinidad lo cual indica que los tratamientos post-síntesis para modificación de la superficie externa y la acidez de los catalizadores no alteran significativamente la estructura cristalina de los mismos.

9.2-. Análisis Químico Elemental

El análisis químico elemental es un estudio de gran importancia, ya que permite determinar la composición química de los catalizadores. En primer lugar, con la determinación del porcentaje de sodio se puede identificar el grado de intercambio de

los cationes de compensación con protones, lo cual es un indicativo de la eficiencia del proceso de intercambio protónico y por ende de la acidez de los sólidos.

Por otra parte el análisis químico elemental permite la determinación de la relación Si/Al, la cual también es un indicador de los sitios ácidos y la fuerza acida. De igual forma se pueden identificar procesos de desaluminación o desilicación producto de las modificaciones postsíntesis.

De acuerdo con lo observado en la Tabla 6, gran parte del sodio ha sido removido de la estructura zeolítica, lo que indica que el proceso de intercambio es efectivo. Por otra parte se observa que la relación Si/Al no varía significativamente entre ellas, lo que indica que los tratamientos de intercambio no conllevaron a reacciones de desaluminización o desilicación relevantes.

Tabla 6 Análisis químico elemental de los catalizadores modificados

Zeolita	%Si	%Al	Si/Al	%Na	%P
Na-MFI	35,2	3,1	11,35	2,3	
H-MFI	33,4	3,3	9,72	0,03	
MFI-CAT-NH ₄	34,1	3,3	9,93	<0,02	
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₁	33,7	3,1	10,44	0,24	0,15
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R ₂	32,8	3,3	9,55	0,15	0,08

Además se observa que los sólidos MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ poseen propiedades químicas muy similares, la mayor diferencia es que el primero posee casi el doble del porcentaje de fósforo que el segundo, lo cual indicaría que si

sus propiedades catalíticas difieren una posible causa de este comportamiento sería la cantidad de fósforo depositado en cada estructura.

En la Tabla 7 se presentan las características de los sólidos MFI-AN y MFI-CAT- H_3PO_4 -Imp, donde se observa claramente que estos catalizadores poseen un alto contenido de sodio, comparable con el de la zeolita sódica inicial, Na-MFI. Esto sugiere que ambos procesos de intercambio no son efectivos, debido a que no permiten la extracción de sodio de la estructura y la inclusión de protones para poder formar sitios de acidez Brønsted.

Tabla 7 Análisis químico de las zeolitas modificadas

Zeolita	%Si	%Al	Si/Al	%Na	%P
Na-MFI	35,2	3,1	11,35	2,3	
MFI-AN	30,7	3,3	8,94	1,8	
MFI-CAT- H_3PO_4 -Imp	32	3	10,26	1,8	6

En el caso del catalizador MFI-AN, se presume que su alto contenido de sodio es debido a las interacciones que tienen el dodecilsulfato de sodio durante el intercambio, donde se considera que así como el anión, dodecilsulfato, establece interacciones con la superficie del catalizador, el catión, sodio, puede interactuar con los iones H^+ causando un intercambio catiónico, haciendo que el catalizador pierda sitios ácidos de Brønsted durante este proceso.

Para el sólido MFI-CAT- H_3PO_4 -Imp se observa un alto contenido de fósforo en comparación con los otros tratamientos, sin embargo se observa que la relación Si/Al no se ve alterada por este tratamiento lo cual establece que los átomos de fósforo no se

introducen en la estructura cristalina sustituyendo átomos de silicio o aluminio, más bien quedan soportados sobre la estructura.

9.3.-Análisis Textural

Al someter los catalizadores microporosos a diversos tratamientos de modificación se pueden generar cambios en las características superficiales del sólido. Por medio de este análisis se busca determinar esa posible influencia.

Se observa que la isoterma de adsorción de sólidos MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ poseen el mismo comportamiento lo que indica que sus características superficiales son muy parecidas, al igual que para los sólidos H-MFI y MFI-CAT-NH₄. Mientras que la zeolita MFI-CAT-H₃PO₄-Imp a pesar de la forma similar de la isoterma, su comportamiento indica que por el tratamiento post-síntesis hizo que disminuyera la microporosidad, por la baja área que presenta en comparación con el resto de los sólidos.

Por su parte, las isotermas de los sólidos MFI-AN y Na-MFI también poseen un comportamiento muy similar lo que también indica que la estructura cristalina de ambos sólidos no es significativamente diferente, lo que indica que el tratamiento con el surfactante aniónico no afecta las características superficiales del catalizador.

En la figura 29 se puede observar la forma de las isotermas de los catalizadores estudiados.

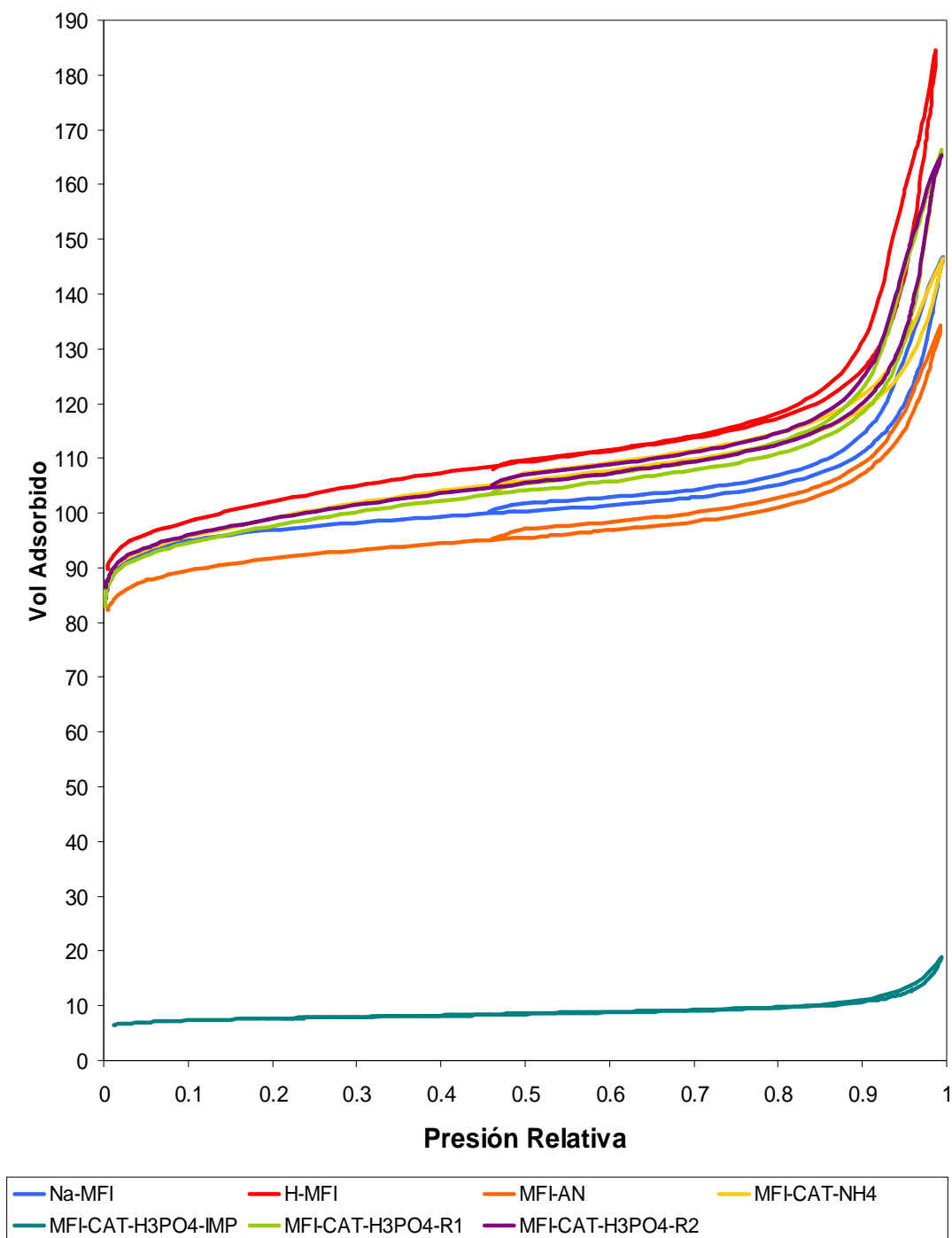


Figura 29. Isothermas de adsorción de N₂ de los catalizadores

En la Tabla 8 se pueden observar los resultados correspondientes al área en cada catalizador. Se observa principalmente que el catalizador MFI-CAT-H₃PO₄-Imp posee valores muy bajos de área, lo cual indica una disminución de la fase microporosa del sólido, lo que concuerda con lo observado en los patrones de difracción de Rayos X y la isoterma adsorción observada.

Tabla 8 Resultados de área específica

Catalizador	Área Específica BET (m ² /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Específica Externa (cm ³ /g)
Na-MFI	385	366	19
H-MFI	401	360	41
MFI-AN	365	344	21
MFI-CAT-NH ₄	389	351	38
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -Imp	29	25	4
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R1	385	349	36
MFI-CAT-H ₃ PO ₄ -R2	391	354	36

En cuanto al área específica externa, destaca el hecho de que para los catalizadores modificados con surfactante catiónico hay una disminución de esta, en comparación con la observada para el catalizador H-MFI. Se propone que esta variación en el área específica externa evidencia la adsorción de surfactante sobre la superficie, de ser esto correcto el surfactante ocupa la superficie externa del catalizador y desactiva los sitios ácidos externos.

Sin embargo, se observa que el área específica externa para el catalizador tratado con surfactante aniónico es apenas unas unidades mayor al de la zeolita sódica. Esto podría indicar que tanto el tratamiento utilizado para la adsorción de surfactante y el utilizado para la modificación de la acidez no fueron exitosos. Para este sólido se

presume que las interacciones zeolita-surfactante fueron débiles por lo que, poco surfactante quedo adsorbido sobre la superficie y gran parte de este se fue en las aguas de lavado. En cuanto a la modificación de la acidez, se presume que la baja eficiencia de la modificación de la acidez es debida a un intercambio catiónico producido posteriormente con los iones sodio provenientes del surfactante aniónico.

Otra característica importante para un catalizador son las dimensiones de sus poros, ya que influye directamente en la actividad catalítica y selectividad.

Un volumen muy pequeño dificulta la difusión de los reactivos y los productos en la estructura zeolítica, es decir, impide el acceso de reactivos al interior de la estructura, lo que disminuye la actividad por la dificultad que presentara el catalizador para llegar a los sitios activos, por otra parte, una vez formados los productos también se dificulta la salida de estos de la estructura.

En contraparte un volumen grande conlleva a mejor difusión, pero también a menor selectividades, ya que permite la entrada de reactivos voluminosos, la formación de estados de transición voluminosos y la rápida difusión de los mismos. Por lo cual las dimensiones de los poros deben ser adecuadas de manera de tener rendimiento y selectividad a la formación del producto de interés aceptable.

En el caso de este estudio, el cual se centra en la alquilación de benceno con etileno, poros de grandes dimensiones conlleva a la formación de productos aromáticos polialquilados. Ya que los aromáticos alquilados son más reactivos a reacciones de alquilación que el benceno, es decir, el etilbenceno es más reactivo que el benceno para este tipo de reacción por lo cual es muy importante controlar el tamaño de poro de manera de evitar la formación de intermediarios muy voluminosos en el interior de la estructura zeolítica y así mismo, que solo ingresen a la estructura moléculas con cierto

diámetro cinético y evitar el acceso de moléculas voluminosas (aromáticos polialquilados) y así disminuir la probabilidad de formación de productos no deseados, todo esto buscando tener la mayor actividad posible del catalizador. En la figura 30 se observan las dimensiones de poro de los catalizadores modificados.

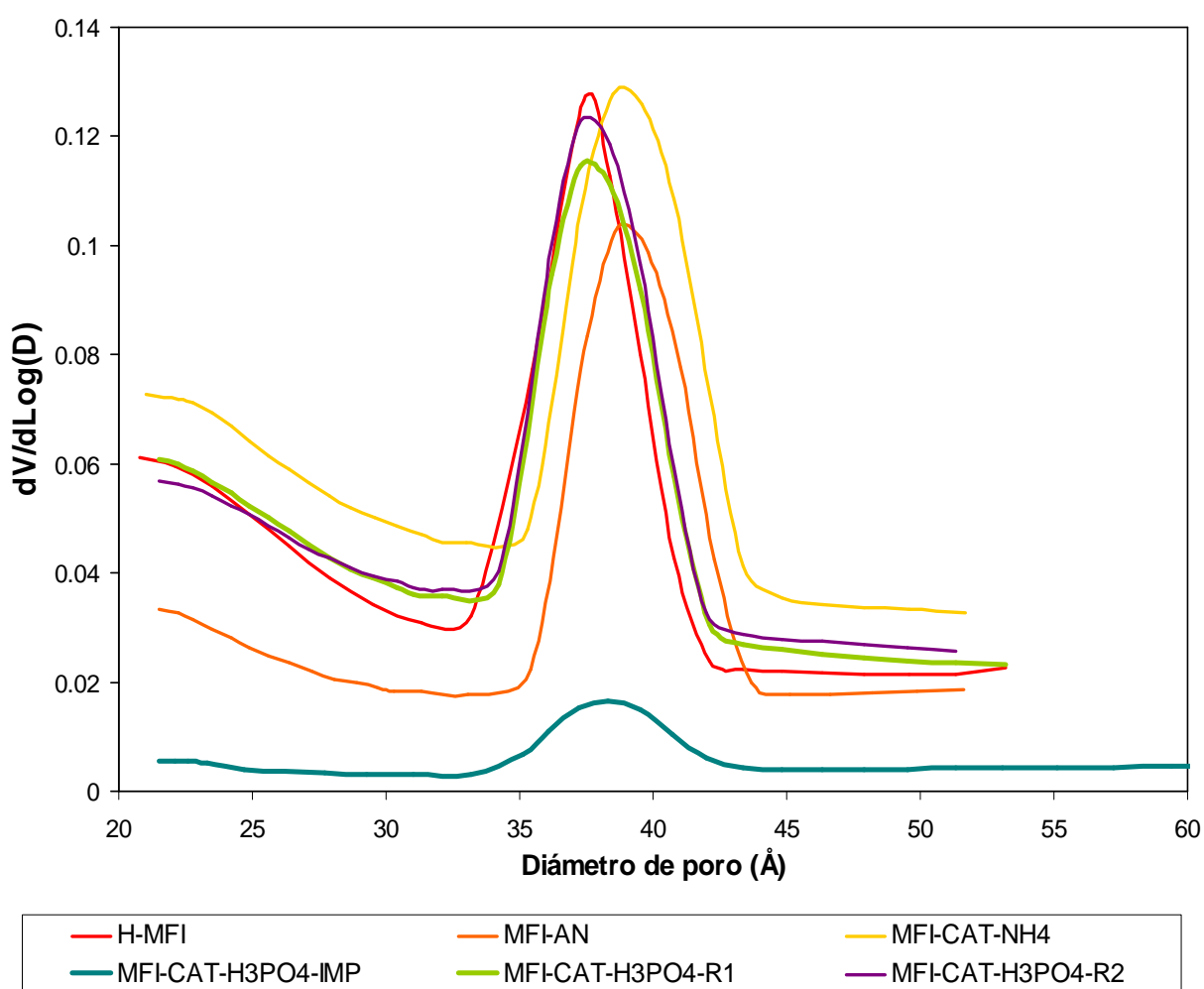


Figura 30. Distribución del tamaño de poro entre las zeolitas modificadas

Se observa que a través de las modificaciones realizadas se consiguen poros con diámetros similares que van de los 35 a los 45 Å.

Por otra parte, se observa que el catalizador MFI-CAT-H₃PO₄-Imp posee un comportamiento distinto al de los demás sólidos. Esto se debe a que como se evidenció en los resultados de los estudios de área y Difracción de Rayos X, la fase cristalina de éste catalizador disminuyó, aumentando su fase amorfa. Este resultado también influye en la porosidad del sólido, ya que al disminuir su fase cristalina, también lo hace su porosidad, ya que hay menos volumen de poro aunque el tamaño de los mismos es semejante al de los demás catalizadores

10-. Pruebas de reactividad de los catalizadores

Las pruebas de reactividad se centraron en la evaluación de la actividad y productividad de los catalizadores modificados, para la reacción modelo. Para esto se realizaron pruebas en un sistema de flujo continuo de los reactivos sobre el lecho catalítico fijo.

Las pruebas de reactividad se centraron en la evaluación de los catalizadores modificados: MFI-CAT-NH₄, MFI-CAT-H₃PO₄-R₁, MFI-CAT-H₃PO₄-R₂, MFI-AN, MFI-CAT-H₃PO₄-Imp y el catalizador patrón, que es el catalizador utilizado por Arias en su investigación, y permitirá evaluar el comportamiento de los catalizadores modificados en comparación con este.

Antes de comenzar las pruebas de reactividad, inicialmente se procedió a calibrar el cromatógrafo de gases, tanto el método PONA, el cual fue utilizado para el

análisis de los líquidos obtenidos del sistema y el método Gas de Refinería, utilizado para el análisis de los productos gaseosos. Para ellos se inyectaron patrones de concentración conocida, de manera de conocer el tiempo de retención y el factor de respuesta del detector, para así tener un análisis cualitativo y cuantitativo más preciso y exacto.

Así mismo, se procedió a realizar blancos a la planta de micro-reactividad, donde se comenzó a trabajar bajo las condiciones de operación sin catalizador, para descartar que bajo la ausencia del mismo se observara algún tipo de reacción entre los reactivos, lo cual no ocurrió.

También se realizaron dos pruebas blanco adicionales a las condiciones de operación de la planta, con la presencia de catalizador. En la primera sólo se inyectó carga de etileno, esto con el propósito de observar si el etileno por sí solo podía reaccionar con el catalizador y cuáles serían los productos de dicha reacción. Se observó que a altas temperaturas se obtenían productos gaseosos livianos, tales como metano, etano y C_4 , con esto se evidencia que la carga del etileno no solo podría reaccionar con benceno en el reactor sino que también participaría en reacciones colaterales.

En la segunda prueba se envió carga benceno/pentano, sin etileno, en presencia del catalizador, esto con la finalidad de observar si el benceno o el pentano podían reaccionar en ausencia de etileno y promover la formación de productos colaterales. Se observó la formación de diversos productos olefínicos y parafínicos, tanto en la línea de Gas de Refinería, como en los productos líquidos, también se observó una disminución en la proporción de pentano. Lo que conlleva a pensar que el pentano participa en diversas reacciones de craqueo, cuyos productos forman parte de reacciones de polimerización e isomerización.

10.1-. Conversión de reactivos

Una vez culminadas las pruebas se procedió a calcular el porcentaje de conversión de cada reactivo y el total, para así observar cuales reactivos reaccionan en mayor proporción que los otros, así como la posible influencia de las condiciones de reacción para ello.

Las fórmulas utilizadas fueron las siguientes:

$$\% \text{Conv}_{\text{Etileno}} = \frac{\% \text{Peso } E_o - \text{Peso } E}{\% \text{Peso } E_o} \quad (13)$$

$$\% \text{Conv}_{\text{Pentano}} = \frac{\% \text{Peso } C_5H_{12}o - \text{Peso } C_5H_{12}}{\% \text{Peso } C_5H_{12}o} \quad (14)$$

$$\% \text{Conv}_{\text{Benceno}} = \frac{\% \text{Peso } Bz - \text{Peso } Bz}{\% \text{Peso } Bzo} \quad (15)$$

$$\% \text{Conv}_{\text{Total}} = 100 - \% \text{Peso } C_2H_6 - \% \text{Peso } C_5H_{12} - \% \text{Peso } Bz \quad (16)$$

Los resultados obtenidos para cada catalizador se observa en la Tabla 9:

Tabla 9. Conversión en % molar obtenida para cada catalizador

Patrón			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	37,5	32,3	43,7
Etileno	94,1	94,7	89,8
Pentano	74,2	90,0	99,9
Total	68,4	70,8	75,5

MFI-CAT-NH₄			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	17,33	46,8	20,4
Etileno	82,2	85,2	86,2
Pentano	47,09	50,6	78,8
Total	52,3	62,5	60,5

MFI-AN			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	8,2	8,1	20,9
Etileno	12,1	12,9	13,2
Pentano	34,1	43,4	33,7
Total	20,2	21,5	22,4

MFI-CAT-H₃PO₄-Imp			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	0,3	8,5	13,1
Etileno	10,1	10,9	13,6
Pentano	44,6	40,3	40,0
Total	20,1	21,2	23,7

MFI-CAT-H₃PO₄-R₁			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	28,2	36,7	8,9
Etileno	37,4	92,9	85,6
Pentano	33,2	60,5	88,2
Total	35,3	64,3	58,5

MFI-CAT-H₃PO₄-R₂			
Conversión	300°C	400°C	500°C
Benceno	24,1	39,5	17,0
Etileno	32,1	94,6	93,0
Pentano	31,4	54,0	90,6
Total	31,6	64,4	64,9

Para todos los casos se observa que la conversión de etileno es superior a la conversión de benceno. Tomando en cuenta que la reacción es 1:1 y considerando los resultados obtenidos en las pruebas blanco que se realizaron, es probable que el etileno esté participando en reacciones secundarias de oligomerización, lo cual incrementa su conversión con relación al benceno.

En cuanto al pentano se puede observar que en general posee una conversión en un rango de 40-70%, esto pudiera deberse a la alta acidez de los sólidos, lo cual

favorece las reacciones de craqueo. De igual forma, este análisis se soporta con los resultados obtenidos en las pruebas blanco con pentano.

Por su parte, el benceno posee la menor conversión dentro de los compuestos de la alimentación, sin embargo su conversión se encuentra asociada a reacciones de alquilación. Debido a esto, estos datos son los que se usarán para evaluar el desarrollo de la reacción al variar la temperatura.

Lo más resaltante en estos datos es la marcada diferencia en cuanto a la conversión de los catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H₃PO₄-Imp en comparación con los demás sólidos. Se observa que ambos sólidos presentan una mayor conversión de pentano que de etileno y benceno, por lo que es de esperar que los productos obtenidos con estos catalizadores sean en mayor proporción olefinas y parafinas provenientes de las diversas reacciones de craqueo de pentano. En las figuras 31 y 32 se observa la conversión de los diferentes catalizadores en función de la temperatura.

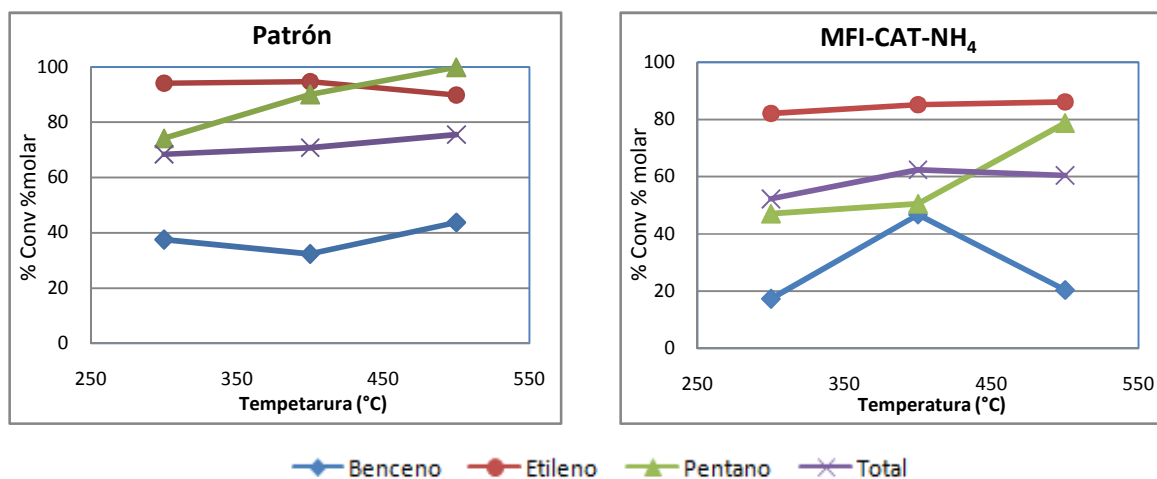


Figura 31 Conversión de benceno, pentano, etileno y total observada para los catalizadores Patrón y MFI-CAT-NH₄ a las diferentes temperaturas de Estudio.

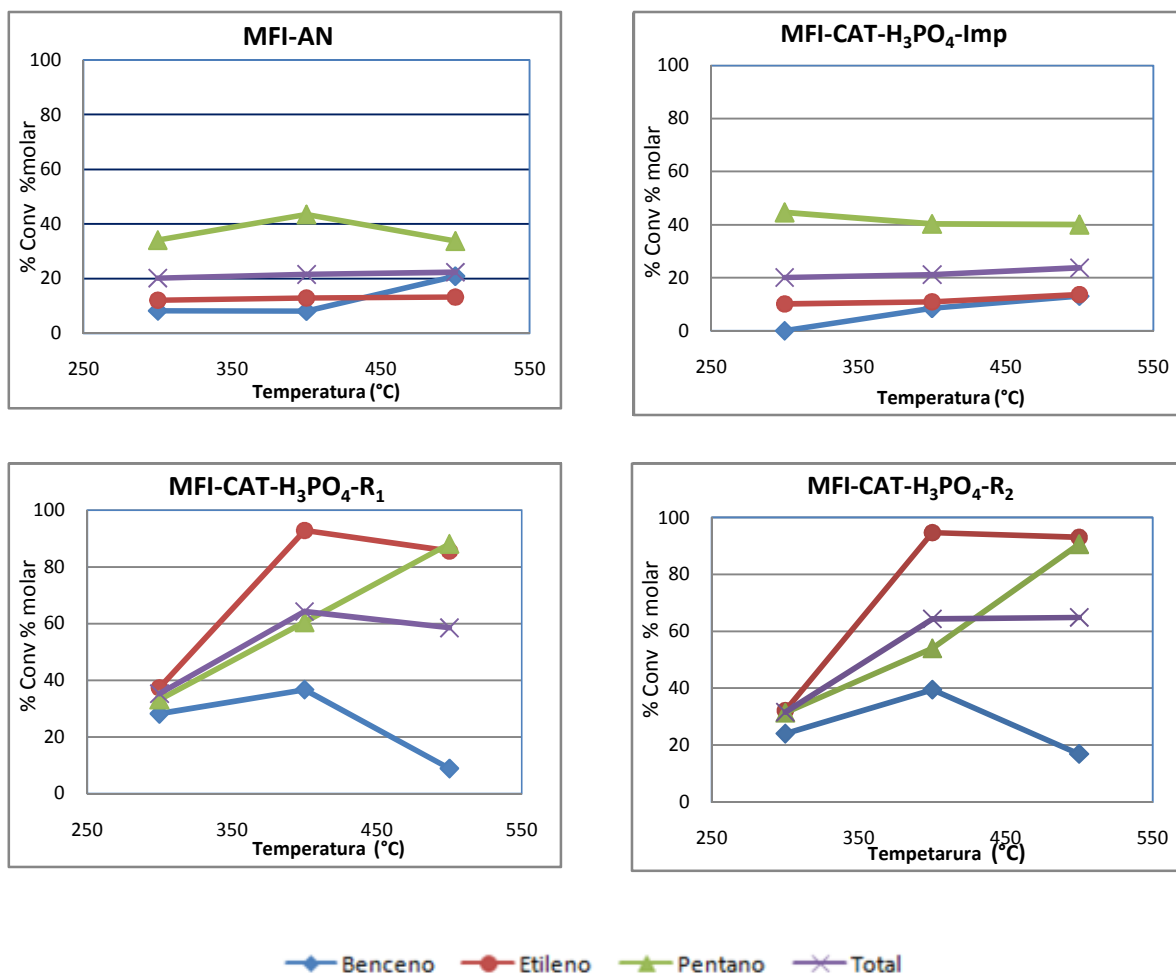


Figura 32 Conversión de benceno, pentano, etileno y total observada para los catalizadores modificados con surfactante aniónico y catiónico.

Resalta el hecho de que los catalizadores MFI-CAT-NH₄, MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ poseen un comportamiento similar en cuanto a la conversión de benceno, el cual alcanza un máximo en 400 °C, elevando en un alto porcentaje su conversión, por lo que a esta temperatura se esperaría observar mayor rendimiento en cuanto a productos de alquilación ya que es la temperatura óptima de conversión de benceno.

En cambio para el catalizador patrón la conversión de benceno aumenta con la temperatura, sin embargo este aumento no es drástico, por lo que es de esperar que este catalizador no refleje grandes diferencias en cuanto el rendimiento de productos de alquilación de benceno en función de la temperatura,

Se observa además, que los catalizadores MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ Y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ poseen un comportamiento muy similar entre ellos para la conversión de todas las especies. Para saber si existe alguna diferencia entre la actividad catalítica de estos pares de catalizadores, y así ver si las diferentes rutas de modificación influyen en la actividad catalítica de los mismos, se tendría que comparar el rendimiento de los productos así como la productividad de los mismos.

En términos de conversión podemos decir, que el catalizador MFI-CAT-NH₄, posee un mejor comportamiento para la reacción de estudio, ya que posee mayor conversión de benceno que los otros catalizadores, lo que induce a una mayor formación de compuestos de alquilación y además posee una menor conversión de los demás reactivos, etileno y pentano, lo que conlleva a pensar que con este catalizador hay menor probabilidad de que se lleven a cabo reacciones colaterales que interfieran en la obtención del etilbenceno deseado.

10.2.- Rendimiento de los productos de reacción

Otro factor determinante para determinar la actividad de un catalizador es el rendimiento de los productos de reacción. A través de estos podemos observar las condiciones en las cuales es más favorable la formación de productos de interés y de productos no deseados.

A continuación en la Tabla 10 se observa el rendimiento de los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores utilizados.

Tabla 10. Rendimiento en % molar obtenido para los catalizadores H-MFI y patrón

Patrón			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0,4	4,8	7,1
Etilbenceno	10,1	9,4	4,1
Xileno	0,3	1,4	2,6
Cumeno	1,1	0,3	0
NPB*	0,8	0,6	0
C9+	7,7	6,0	15,8
Otros	48,0	48,2	45,9

MFI-CAT-NH₄			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	1,0	4,1
Etilbenceno	3,1	9,6	5,6
Xileno	0	0,8	1,9
Cumeno	1,9	0,5	0,2
NPB*	0,1	0,8	0,4
C9+	1,6	4,2	2,5
Otros	6,1	45,6	45,8

MFI-AN			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	0	0
Etilbenceno	0,3	2,7	4,7
Xileno	0	0	0
Cumeno	0,1	0	0
NPB*	0	0	0
C9+	0,1	0,4	0,5
Otros	0,4	0,5	2,6

MFI-CAT-H₃PO₄-Imp			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	0	0
Etilbenceno	0,2	1,8	3,5
Xileno	0	0	0
Cumeno	0	0,1	0
NPB*	0	0,1	0,1
C9+	0	0,5	0,5
Otros	0,7	1,9	6,3

MFI-CAT-H₃PO₄-R₁			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	1,6	4,1
Etilbenceno	2,7	8,7	5,1
Xileno	0	0,7	1,6
Cumeno	2,0	0,4	0,1
NPB*	0,4	0,7	0,3
C9+	2,2	3,4	2,5
Otros	16,9	48,7	44,8

MFI-CAT-H₃PO₄-R₂			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	1,0	5,3
Etilbenceno	2,0	9,1	5,2
Xileno	0	0,4	1,8
Cumeno	1,8	0,5	0,2
NPB*	0,1	0,9	0,4
C9+	1,3	3,7	3,7
Otros	10,1	48,7	48,2

En todos los casos el rendimiento de etilbenceno es superior al resto de los compuestos obtenidos, y para la mayoría de los casos la tendencia en la generación de etilbenceno, así como el porcentaje obtenido es similar al caso del patrón.

La principal diferencia entre el patrón y los sólidos modificados se observa en el rendimiento de productos secundarios de reacción, como el caso de tolueno, xilenos y especialmente para los compuestos C₉+, este indicio es importante ya que permitiría suponer que las modificaciones realizadas sí pasivan la acidez externa de los catalizadores.

Destaca el hecho que hay muchos productos secundarios, agrupados en Otros, que engloban a parafinas y olefinas que van desde C₁ hasta C₆, los cuales se obtienen en mayor proporción y se presumen provienen de la reacción de craqueo del n-pentano.

En la tabla 11 se observa cual es la distribución de estos productos para cada catalizador en las diferentes temperaturas de estudio, de manera de asociar estos resultados a los datos observados en la conversión de pentano.

Tabla 11 Rendimiento de productos olefínicos y parafínicos para cada catalizador.

Patrón				MFI-CAT-NH₄			
Compuesto	300°C	400°C	500°C	Compuesto	300°C	400°C	500°C
Metano	9,5	4,2	16,2	Metano	0,0	0,8	8,0
Etano	5,2	4,6	10,1	Etano	0,0	1,2	4,0
C3	13,9	17,7	13,1	C3	0,0	15,9	17,4
C4	18,4	20,7	6,4	C4	4,4	24,4	14,7
C5	0,7	0,7	0,1	C5	1,2	2,9	1,5
C6	0,3	0,2	0,1	C6	0,3	0,2	0,1

MFI-AN			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Metano	0,0	0,0	0,0
Etano	0,0	0,0	0,7
C3	0,3	0,4	1,7
C4	0,0	0,1	0,2
C5	0,0	0,0	0,0
C6	0,1	0,1	0,1

MFI-CAT-H₃PO₄-IMP			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Metano	0,0	0,0	0,0
Etano	0,0	0,0	0,5
C3	0,0	0,9	3,6
C4	0,0	0,2	1,9
C5	0,0	0,0	0,1
C6	0,7	0,8	0,3

MFI-CAT-H₃PO₄-R₁			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Metano	0,0	1,8	10,1
Etano	0,0	2,2	5,8
C3	6,8	18,4	17,0
C4	9,3	24,6	10,9
C5	0,7	1,4	0,8
C6	0,2	0,2	0,2

MFI-CAT-H₃PO₄-R₂			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Metano	0,0	0,0	10,6
Etano	0,3	1,6	6,4
C3	3,5	16,6	16,8
C4	5,3	28,8	13,7
C5	0,8	1,4	0,7
C6	0,2	0,3	0,1

Se observa que los principales productos obtenidos son el etano y compuestos del tipo C₃ y C₄. El último proviene de la oligomerización del etileno, ya que como se observó en las pruebas preliminares, este reacciona en presencia de catalizador dando lugar a los productos de oligomerización respectivos.

A continuación en la figura 33 se presentan las gráficas correspondientes al rendimiento de productos parafínicos y olefínicos en función de la temperatura:

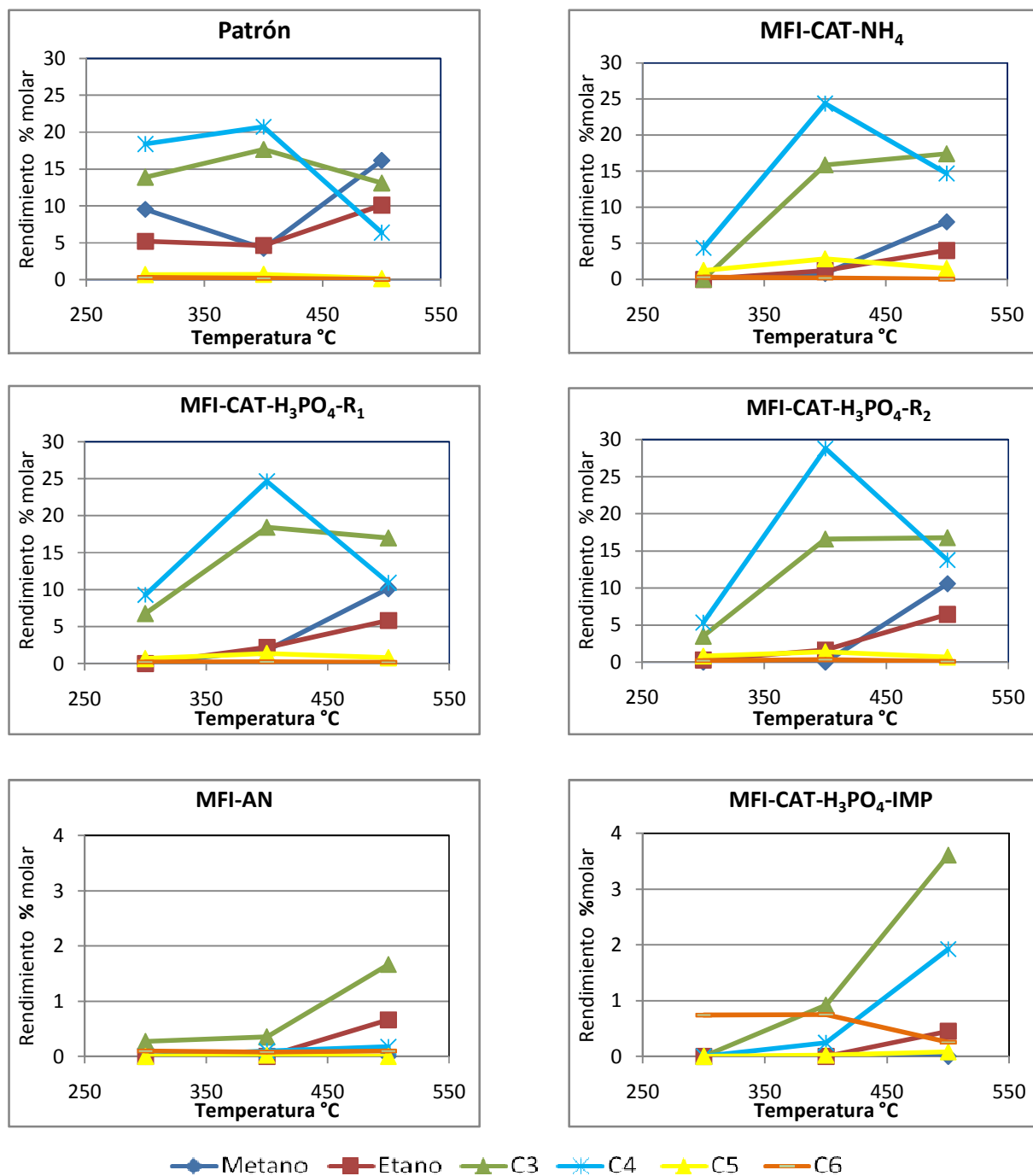


Figura 33 Distribución de los productos parafínicos y olefínicos para cada catalizador a las diferentes temperaturas de estudio.

En cuanto al etano y a los compuestos del tipo C_3 , estos provienen del craqueo de las moléculas de pentano, lo cual produce compuestos del tipo C_2 y C_3 , que a través de posteriores reacciones de oligomerización, forman compuestos C_4 , C_5 y C_6 , Los cuales según se observa en la figura 34, son obtenidos, pero en menor proporción. A continuación en la figura se observa las reacciones antes descritas para el etileno y el pentano.

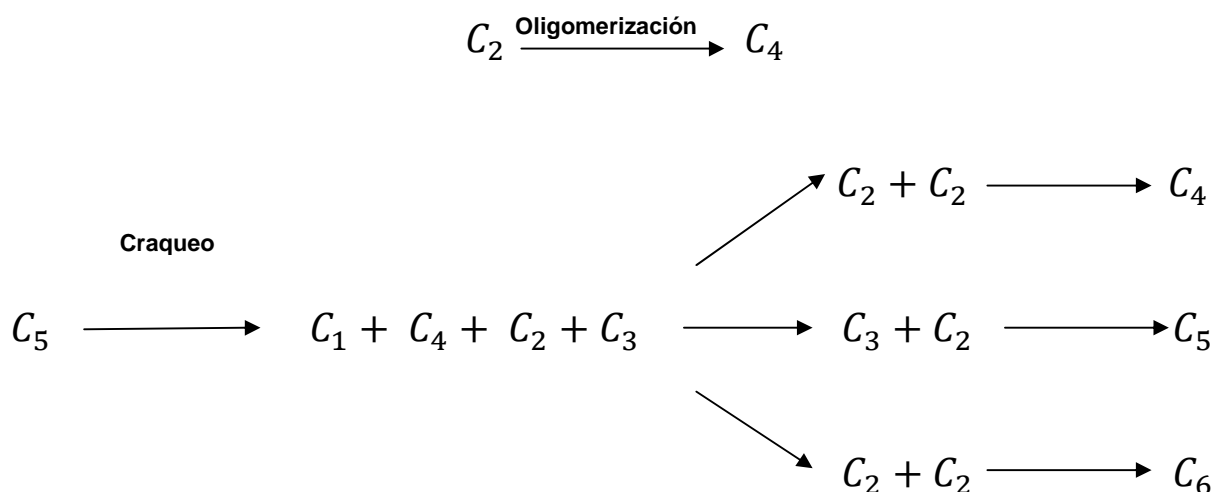


Figura 34 Reacciones que sufre el pentano y etileno bajo las condiciones de reacción.

Cabe destacar el hecho de que a través de estas reacciones el etileno también es un producto de reacción, sin embargo como no hay manera de diferenciar el etileno que quedan sin reaccionar del que se está produciendo como producto colateral, este no está englobado en estos productos secundarios.

De acuerdo a la figura 35, donde se observa que el rendimiento de estos productos aumenta con la temperatura, lo cual concuerda con el comportamiento

observado para la conversión de pentano, que también aumenta con la temperatura. Esto permite corroborar que estos productos provienen de los procesos anteriormente descritos. Cabe destacar que esta tendencia se observa, debido a que las reacciones de craqueo están favorecidas con el aumento de la temperatura.

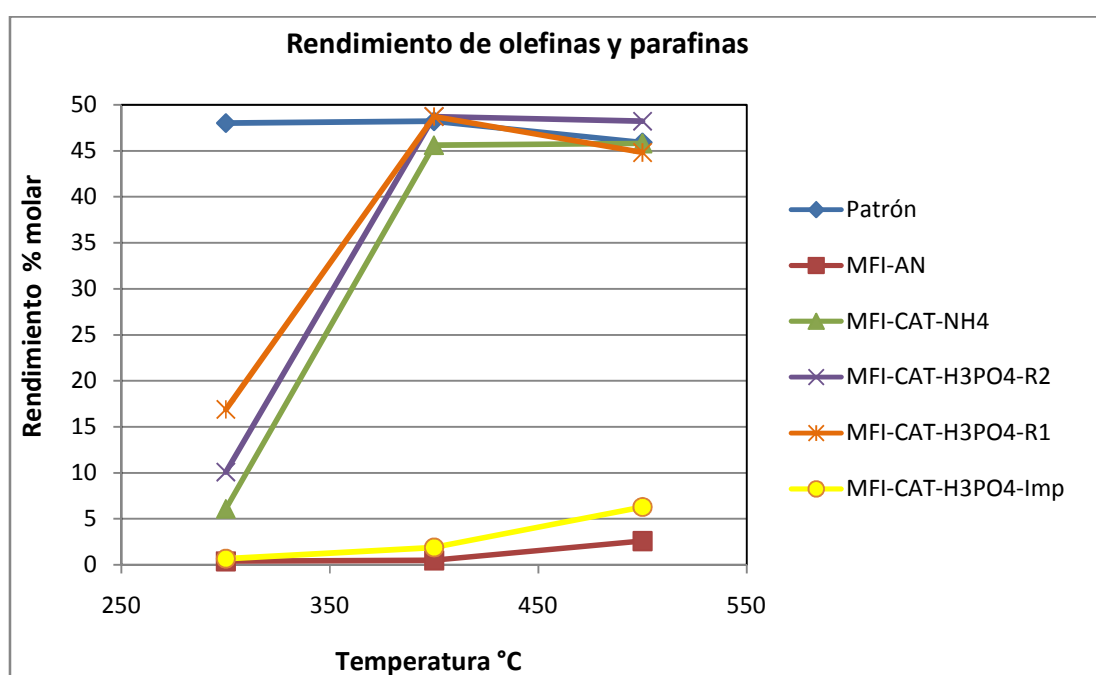


Figura 35 Rendimiento total de productos olefínicos y parafínicos totales para cada catalizador en las diferentes temperaturas de estudio.

El rendimiento observado para los demás productos de reacción, compuestos aromáticos, se observan en la figura 36 :

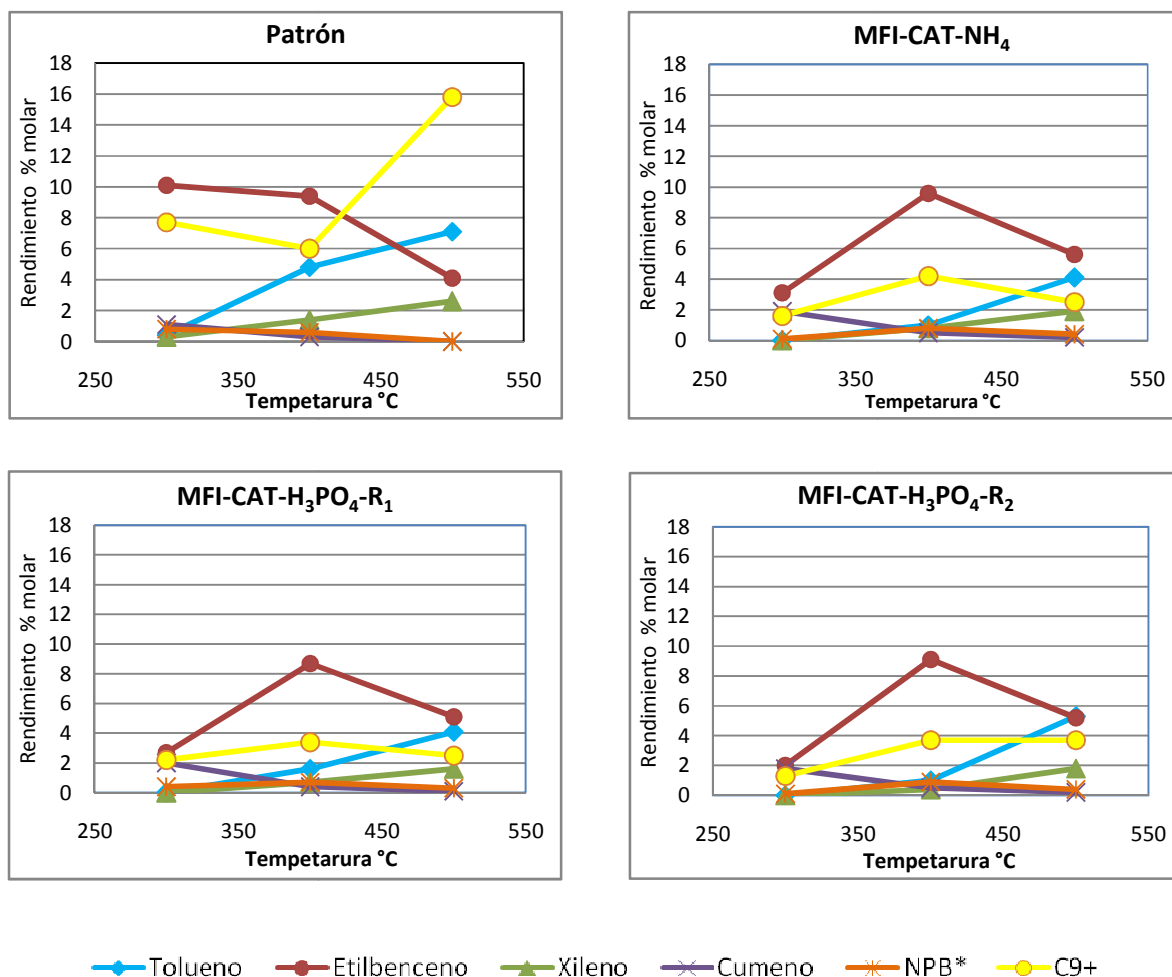


Figura 36. Rendimiento de los principales productos Vs temperatura de reacción, para cada catalizador utilizado.

Se observa que para los catalizadores modificados con surfactante catiónico, el rendimiento de etilbenceno posee un máximo a 400 °C, tal y como se esperaba tras los resultados de conversión de benceno observados, notándose un incremento drástico a esta temperatura. Sin embargo, para el catalizador Patrón, se observa que el incremento de la temperatura disminuye gradualmente la proporción de etilbenceno, y que a 500 °C disminuye drásticamente la proporción de etilbenceno y aumenta con la

misma fuerza la formación de productos voluminosos C_9^+ , lo cual no es observado en los sólidos tratados con surfactante.

Se presume que este comportamiento es debido a que como en el catalizador Patrón, no se realizó tratamiento con surfactante, la superficie externa de este se encuentra expuesta, haciendo que la reacción de alquilación no solo se llevara a cabo dentro de la estructura porosa del catalizador, sino también en la superficie externa. Cuando la reacción se lleva a cabo dentro de la estructura porosa las dimensiones del poro, limitan la formación de estados de transición y de productos muy voluminosos, en la superficie externa al no existir esta limitación espacial se pueden formar estos productos voluminosos.

Estos compuestos voluminosos provienen de la alquilación de benceno por olefinas C_3 y C_4 , así como por reacciones de dialquilación, donde una de benceno, ya alquilado, como el etilbenceno al ser más reactiva que el benceno, es nuevamente alquilado por etileno o alguna otra olefina. Debido a que los intermediarios y el producto final es voluminoso, estos procesos está limitado en la estructura microporosa, sin embargo es factible en la superficie externa del catalizador.

Por otra parte, se observa que el rendimiento de tolueno y xileno también es favorecido con el incremento de la temperatura. Esto se debe a que el tolueno viene dado por el craqueo de moléculas aromáticas voluminosas, formadas por la alquilación de benceno por olefinas C_3 , C_4 , C_5 y C_6 , como se observa en la figura 39. Dichas reacciones de craqueo son favorecidas con el aumento de la temperatura. Por su parte el xileno proviene de la reacción de dismutación del tolueno.

En la figura 37 se observa las reacciones antes descritas asociadas a la formación de los distintos productos de reacción.

Con respecto a los catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H₃PO₄-Imp, como se observa en la figura 38, sólo se obtienen tres productos en baja proporción: etilbenceno, productos aromáticos C₉⁺ e hidrocarburos livianos que van desde metano hasta C₆.

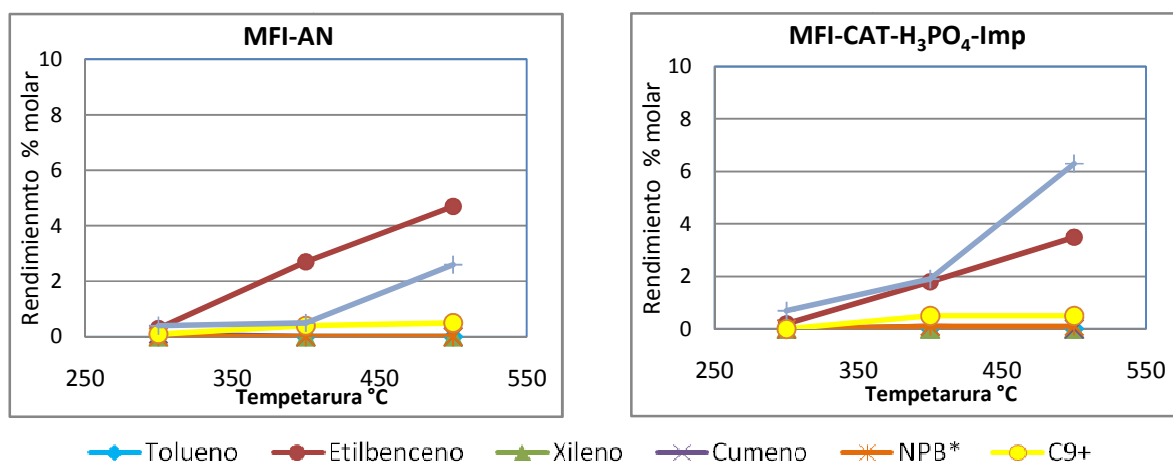


Figura 38. Rendimiento de los principales productos Vs temperatura de reacción, para catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H₃PO₄-Imp

Este resultado concuerda con la baja conversión de reactivos observada. La baja actividad observada para estos catalizadores puede ser explicada por los resultados de las pruebas fisicoquímicas, donde se observa que el catalizador MFI-AN posee un alto contenido de sodio, lo cual indica que el tratamiento post-síntesis pudo no tener una eficaz remoción de sodio, lo cual pudo haber impedido la formación de sitios ácidos de Brønsted, lo cual hace que la actividad de este catalizador sea muy baja. Sin embargo, es recomendable realizar análisis de acidez para comprobar esta idea.

Por el contrario, para el catalizador MFI-CAT-H₃PO₄-Imp el problema se refiere a la pérdida de la cristalinidad de la estructura, la cual es evidenciada por los análisis de área y Difracción de Rayos X.

Se observa que el catalizador óptimo que posee un mejor rendimiento de etilbenceno, así como la menor proporción de productos secundarios es el MFI-CAT-NH₄, y la temperatura óptima de trabajo es 400°C ya que se logra una mayor obtención de etilbenceno, y además de presentar el mayor rendimiento para el producto de interés, también es a la cual el rendimiento de los productos secundarios presentan su mínimo valor.

10.3-. Productividad de los productos de reacción

Como observamos con los resultados de la sección anterior, existe una serie de productos principales, que en muchos casos está en mayor proporción que el etilbenceno, que es el producto deseado. El término productividad permite determinar la orientación de la reacción a la formación de los diferentes productos. Cabe destacar que el hecho de que un catalizador posea una alta productividad a la formación de un determinado producto, permite evitar los costosos procesos requeridos para la separación de los distintos productos.

La productividad vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$\% \text{Productividad Comp. } i = \frac{\% \text{ Compuesto } i}{\sum \% \text{ Producto de reacción} - \% \text{ Compuesto } i} \quad (17)$$

Los resultados obtenidos para cada catalizador, a las diferentes temperaturas de reacción, se observan en las Tabla 12.

Tabla 12. Productividad obtenida para los catalizadores en estudio

Patrón			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0,6	6,8	9,4
Etilbenceno	14,8	13,3	5,4
Xileno	0,4	2	3,4
Cumeno	1,7	0,4	0
NPB*	1,1	0,8	0
C9+	11,3	8,6	20,9
Otros	70,2	68,1	60,9

MFI-CAT-NH₄			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0,2	1,6	6,8
Etilbenceno	23,7	15,4	9,3
Xileno	0,2	1,2	3,2
Cumeno	14,9	0,8	0,3
NPB*	1	1,3	0,6
C9+	12,6	6,7	4,1
Otros	47,4	72,9	75,7

MFI-AN			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	0	0
Etilbenceno	33,9	73,5	60
Xileno	0	0	0
Cumeno	8,3	0,6	0
NPB*	0	0	0,2
C9+	12,6	11,1	6,1
Otros	45,3	14,9	33,6

MFI-CAT-H₃PO₄-Imp			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	0	0
Etilbenceno	19,5	40,9	40,9
Xileno	0	0	0
Cumeno	4,2	1,7	1,7
NPB*	0	1,3	1,3
C9+	0	6,7	11,8
Otros	76,3	44,2	60,8

MFI-CAT-H₃PO₄-R₁			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0,1	2,5	7
Etilbenceno	11,1	13,5	8,8
Xileno	0,1	1	2,7
Cumeno	8,2	0,5	0,2
NPB*	1,6	1,1	0,6
C9+	8,9	5,3	4,3
Otros	69,9	76,1	76,4

MFI-CAT-H₃PO₄-R₂			
Compuesto	300°C	400°C	500°C
Tolueno	0	1,5	8,2
Etilbenceno	13	14,2	8,1
Xileno	0	0,7	2,8
Cumeno	11,8	0,8	0,3
NPB*	0,8	1,4	0,7
C9+	8,8	5,8	5,7
Otros	65,7	75,7	74,34

Destaca el hecho de que los catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H₃PO₄-Imp poseen el porcentaje de productividad de etilbenceno más elevado con respecto a los demás catalizadores, además de que poseen una baja productividad hacia los demás productos de reacción, como observamos en la figura 39.

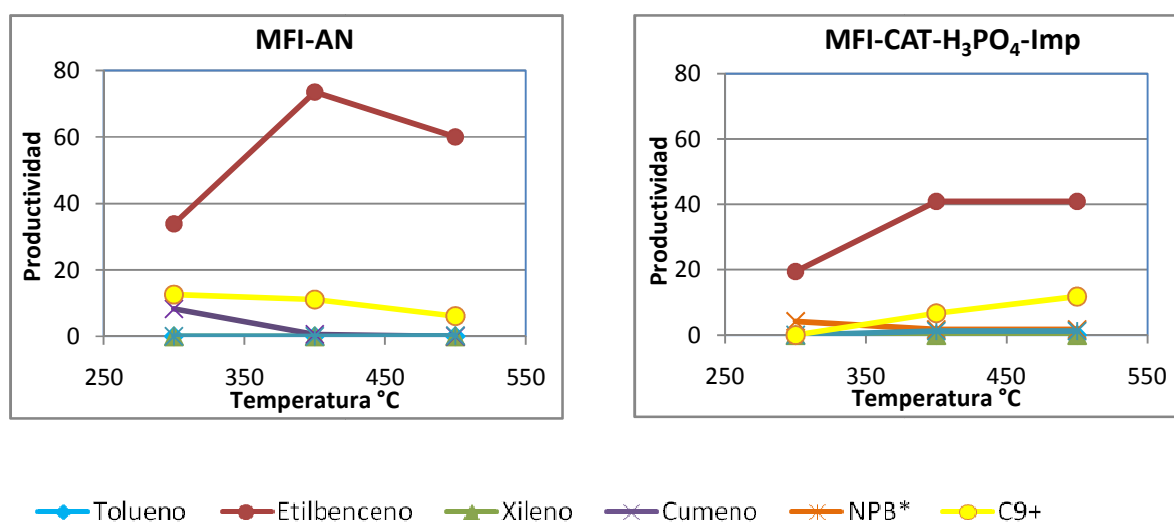


Figura 39. Productividad obtenida para los catalizadores MFI-AN y MFI-CAT-H₃PO₄-Imp

No tomamos en cuenta los compuestos englobados en otros, que como se explicó anteriormente, son hidrocarburos de bajo peso molecular, ya que en su mayoría son compuestos gaseosos, o de bajos puntos de ebullición, por lo cual su separación de los demás productos no tienen grandes complicaciones asociadas, ya que tras procesos de destilación pueden ser separados fácilmente de los productos de interés.

Sin embargo, a pesar de la alta productividad de estos catalizadores, estos presentan la desventaja de que poseen muy bajo rendimiento de los productos, por lo cual carecen de interés comercial por su baja actividad.

Se observa que el catalizador Patrón, posee una productividad para la formación de etilbenceno comparable a la de los catalizadores MFI-CAT-NH₄, MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂, la cual disminuye con el aumento de la temperatura. Sin embargo, este sólido posee alta productividad para la formación de compuestos aromáticos pesados C₉⁺, como se observa en la figura 40, lo que indica que este catalizador permite la formación de productos voluminosos que son un gran inconveniente por su complicada separación del etilbenceno. La productividad de estos compuestos C₉⁺, aumenta con la temperatura, de manera inversa como lo hace el etilbenceno.

Además, la alta formación de productos voluminosos trae como consecuencia que sea el catalizador con mayor productividad para la formación de tolueno, ya que como se explicó en la sección anterior, el tolueno proviene del craqueo de moléculas de n-alkilbenceno englobadas en los productos C₉⁺.

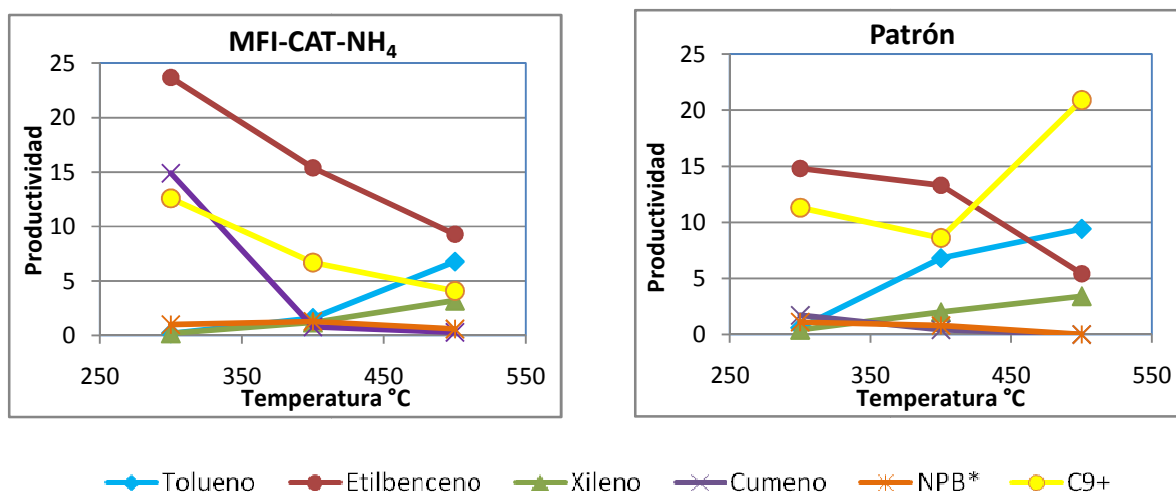


Figura 40. Productividad obtenida para los catalizadores H-MFI y MFI-CAT-NH₄

En cambio el catalizador MFI-CAT-NH₄, presente una alta productividad de etilbenceno, pero a diferencia de lo observado en el catalizador patrón, la formación de productos C₉⁺ disminuye gradualmente con el incremento de la temperatura.

Por otra parte se observa, que los catalizadores MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ poseen productividades casi idénticas, para cada uno de los productos de reacción observados, como se observa en la figura 41. Cabe destacar, que la diferencia entre ambos catalizadores radica únicamente en los métodos utilizados para la modificación con ácido fosfórico, que le dan las características ácidas a cada catalizador, y como tanto la conversión de reactantes, rendimiento y productividad son casi idénticas para ambos catalizadores, se observa que los tratamientos no dan diferencia alguna en los catalizadores.

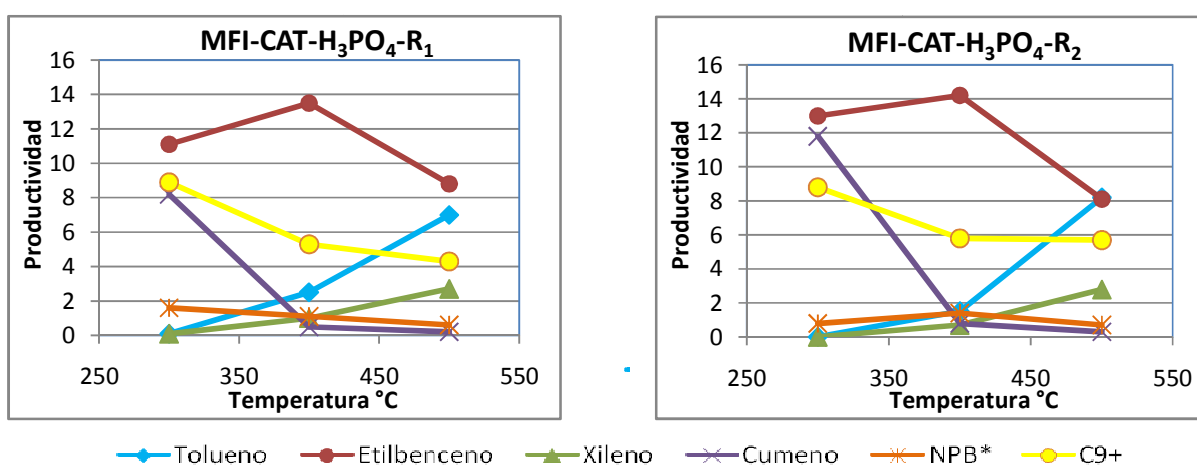


Figura # 41 Productividad obtenida para los catalizadores MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂.

CONCLUSIONES

Como consecuencia de esta investigación, y a partir del análisis de los resultados de la misma, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- ✧ Se observa que el tratamiento con el surfactante catiónicos eleva la productividad a la producción de etilbenceno, sin sacrificar el rendimiento de los productos, Además ofrece la ventaja de que disminuye la producción de compuestos voluminosos tipo C_9^+ el cual es un producto no deseado.
- ✧ Evaluada todas las características de los análisis fisicoquímicos y los resultados evaluados en las pruebas de reactividad se considera que el catalizador MFI-CAT-NH₄, es el catalizador idóneo para la obtención de etilbenceno con el mayor rendimiento, además de que disminuye la proporción de compuestos aromáticos voluminosos C_9^+ .
- ✧ La temperatura idónea para el mayor rendimiento de etilbenceno, con la mayor productividad, se obtiene a 400°C.
- ✧ El etilbenceno no es el único producto de reacción, también se observa la formación de productos secundarios dados por reacciones de craqueo, oligomerización y dismutación
- ✧ Con todos los catalizadores se observa, una alta conversión de pentano, lo cual causa la formación de muchos productos secundarios no deseados, como parafinas, olefinas, que compiten con el etileno para la alquilación del benceno.

-
- ✧ Los catalizadores MFI-CAT-H₃PO₄-R₁ y MFI-CAT-H₃PO₄-R₂ presentan características fisicoquímicas, conversión, actividad y productividad casi idénticas; de lo que se infiere que las rutas de modificación utilizadas para obtener cada sólido no marcan diferencia alguna en las propiedades de los sólidos.

 - ✧ Se observa que el tratamiento utilizado para obtener el catalizador MFI-CAT-H₃PO₄-imp, hace que disminuya la fase cristalina, haciendo que tenga poca conversión de reactantes y rendimiento de los productos de reacción.

 - ✧ La ruta de modificación utilizada para obtener el catalizador MFI-AN, al parecer le proporciona al sólido pocos sitios ácidos, lo que hace que este sólido posea poca actividad, por lo cual se observó poca conversión de reactantes y bajo rendimiento de productos.

RECOMENDACIONES

- ✧ Trabajar el benceno sin solvente o con algún otro hidrocarburo con menor tendencia al craqueo, bajo las condiciones de operación, de manera de no tener en el medio otro reactante que compita con el etileno para la alquilación del benceno.
- ✧ Modificar catalizadores con distintos tipos de surfactantes catiónicos, variando la longitud de la cadena, el grupo funcional, y el grado de sustitución de grupo funcional, de manera de observar la influencia de estos factores en la conversión, rendimiento y productividad de los catalizadores.
- ✧ Aumentar la relación benceno/etileno, para evitar la formación de productos secundarios de disustitución, así como la polimerización del etileno en exceso.
- ✧ Trabajar con varias concentraciones de ácido fosfórico en las rutas de modificación, de manera de observar la influencia de este parámetro en la conversión, rendimiento y productividad de los sólidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-. **Perego C. e Ingallina P.** 2002. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. *Catalysis Today*. 73, 3–22.
- 2-. **Guido B.** 2007. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. *Chemical Review*. 107, 5366-5410.
- 3-. **Degnan T., Morris C. y Venkat C.** 2001. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene; recent developments in comercial process. *Applied Catalysis. A*. 221, 283–294.
- 4-. **Weikamp J. y Puppe L.** 1999. *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and applications*. Springer-Verlag, New York, EEUU.
- 5-. **Weitkamp J.** 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*.131, 175–188.
- 6-. **Kim J., Kunieda T. y Niwa M.** 1998. Generation of Shape-Selectivity of p-Xylene Formation in the Synthesized ZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*. 173, 433–439.
- 7-. **Kim J., Kunieda T. y Niwa M.** 1999. Source of selectivity of p-xilene formation in the toluene disproportionation over H-ZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis*. 188, 431–433.
- 8-. **Trombetta M., Armaroli T., Gutiérrez A., Ramírez J. y Busca G.** 2000. An FT-IR study of the internal and external surfaces of H-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 192, 125-136.

-
- 9-. **Trombetta M., Guido B., Rossini S., Piccoli V., Cornaro U., Guercio A., Catani R. y Willey R.** 1998. FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis: III surface acidity and activity of amorphous and crystalline catalyst belonging to the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Catalysis*. 179, 581-596.
- 10-. **Hibino T., Niwa M., y Murakami Y.** 1991. Shape-selectivity over H-ZSM-5 modified by chemical deposition of silicon alkoxide. *Journal of Catalysis*. 128, 551-558.
- 11-. **Hsia C. y Bridge R.** 1996. Shape-selective oligomerization of alkenes to near-linear hydrocarbons by zeolite catalysis. *Journal of Catalysis*. 161, 687-693.
- 12-. **Sulliva E., Hunter D. y Bowman R.** 1998. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the Mechanism of Chromate Sorption to Surfactant-Modified Clinoptilolite. *Environmental Science technology*. 32, 1948-1955.
- 13-. **Ghiaci M., Abbaspur A., Mohammad A. y Behzad A.** 2007. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZSM-5}$. *Applied Catalysis A: General*. 316, 32-46.
- 14-. **Ghiaci M., Abbaspur A. y Kalbasi J.** 2006. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 1. Fries rearrangement catalyzed by modified and unmodified $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZSM-5}$. *Applied Catalysis A: General*. 298, 32-39.
- 15-. **Ruiz J. y Tomás F.** 1996. *Catálisis Heterogénea*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Mursia.
- 16-. **Bender M. y Brubacher L.** 1977. *Catálisis y acción enzimática*.
-

Editorial REVERTÉ. Barcelona, España.

17-. **Carballo L.** 2002. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Bogotá, Colombia (2002).

18-. **García M. y Pérez J.** 2002. Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Informe Interno. Publicaciones de la Universidad de Alicante, España.

19-. **Shriver D., Atkins P. y Langford G.** 2004. Química Inorgánica Vol. 2
Editorial REVERTÉ S.A. Barcelona, España.

20-. **Cornils B. y Herrmann W.** 2004. Aqueous-Phase Organometallic Catalysis.
Editorial John Wiley. Segunda Edición. Alemania.

21-. **Izquierdo J., Cunill F. y Tejero J.** Cinética de las reacciones químicas.
Ediciones de la Universidad de Barcelona. Departamento de Ingeniería química y
Metalurgia. Facultad de Química. Universidad de Barcelona. Barcelona, España (2004).

22-. **Davis M.** 1991. Zeolites and Molecular Sieves; Not Just Ordinary Catalyst.
Industrial Engineering Chemical Research. 30,1675-1683.

23-. **Olguin M.** Zeolitas Características y propiedades.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Dpto de Química. México D.F. México.

24-. **Giannetto G.** 2000. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones
industriales. Editorial Innovación tecnológica. Facultad de Ingeniería- UCV. Caracas-
Venezuela.

25-. http://tesis.ula.ve/pregrado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1205

Última visita: 2/11/2010

26-. **Curi A., Granda W., Lima H. y Sousa W.** 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. Inf. tecn., vol. 17, N°6, 11-118. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S071807642006000600017&script=sci_arttext,
Último día de consulta: 05-10-10.

27-. **Breck D.** 1974. Zeolite Molecular Sieves. Ediciones Steves Wiley an Sares, New York. USA, 771.

28-. **Clarke C.** Zeolites: Take off for the Tuff Guys. Industrial Minerals, 21-32 (1980).

29-. <http://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm> Última visita: 05/10/10

30-. Atlas of Zeolite Framework Types 5ta edición.

31-. **Argauer R., Landolt G.** US. Pat. 3,702,886 (1972)

32-. **Degnan T.** 2003. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries. Journal of Catalysis, 216, 32–46.

33-. **Corma A.** 1995. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. Chemical Reviews. 95, 559-614.

34-. **Ramga, F.; Alvarez, F.; Henriques C.; Lemos, F.; Lopes, J.; Ribeiro, M.** 1995.

Structure-activity relationship in zeolites *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 96, 245-270.

35-. **Arias L.** 2007 Alquilación de benceno con etileno para la obtención de etilbenceno sobre zeolita tipo MFI. TEG, Universidad Simón Bolívar.

36-. **Inglezakis V., Papadeas C. y Loizidou, M.** 2001. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed BED. *Water Research*. 35, 2161-2166.

37-. **Christensen C., Johannsen K., Schmidt I. y Hviid, C.** Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials. *J. AM. CHEM. SOC.* 125, 13370-13371 (2003).

38-. **Groen J., Bach T., Ziese U., Paulaime-van A., Jong K., Moulijn J. y Pérez J.** 2005. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *JACS communication. J. AM. CHEM. SOC.*, 127, 10792.

39-. **Weber R., Möller K., Unger M. y O'Connor C.** 1998. The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on the external surface of ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23, 179–187.

40-. **Al-Khattaf S.** 2007. Enhancing p-xylene selectivity during m-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalysts. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 964–974.

41-. **Salanger J., Fernández A.** 2004. Cuaderno FIRP S301-PP Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los andes, Facultad de Ingeniería, Escuela

de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida- Venezuela.

42-. **Salanger J.** 2002. Cuaderno FIRP S122-N Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida-Venezuela.

43-. <http://www.chemblink.com/products/68585-34-2.htm>

Última visita: 19/11/2010

44-. <http://depa.fquim.unam.mx/~tunda/Clasificatensoa.html>

Última visita: 19/11/2010

45-. **Rosen M.** 2004. Surfactants and Interfacial Phenomena. Ediciones John Witey & Sons, New York. Tercera edición.

46-. **Graciani E.** 2006. Los aceites y grasas; composición y propiedades.

Ediciones Mund-iprensa. Primera edición. Madrid, España.

47-. **Skoog D., Holler J. y Nieman T.** Principios de Análisis Instrumental. 5ta edición, editorial Mc Graw Hill.

48-. <http://www.uniqueopals.ch/opal-play-of-colour.htm>

Última visita; 09/11/2010

49-. **Delgado M.** 2000. Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos X. CYTED Universidad de los Andes Mérida-Venezuela.

50-. http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=50

Última visita: 12/11/10

51-. **Lercher J., Gründling C. y Eder-Mirth G.** 1996. Infrared studies of the surface acidity of oxides and Zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* 27 353-376.

52-. **Storck S., Bretinger H. y Maier W.** 1998. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis*, 174,137-146 (1998)

53-. **Webb P., Orr C.** 1997. *Analytical Methods in fine Particle technology*. Micromeritics Instruments Corp, USA.

54-. http://tesis.ula.ve/pregrado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1205

Última visita: 17/11/10

55-. **Bruice P.** 2006. *Organic Chemistry*. 5ta edición. Nueva York, USA. Pearson Education/ Prentice Hall. (2006)

56-. **Vos A., Schoonheydt R. y Geerlings P.** 2003. Reactivity descriptor and rate constants for acid zeolite catalyzed ethylation and isopropylation of benzene *Journal of Physical Chemistry B*. B. 107, 2001-2008.

57-. **Arstad B., Kolboe S. y Swing O.** 2004. Theoretical investigation of arene alkylation by ethene and propene over acidic zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*. 108, 2300-2308

-
- 58-. **Lukyanov D. y Vazhnova T.** 2008. A kinetic study of benzene alkylation with ethane into ethylbenzene over bifunctional PtH-MFI catalyst. *Journal of Catalysis*, 257, 382–389 (2008).
- 59-. **Chandawar K., Kulkarni S. y Ratnasamy P.** 1982. Alkylation of benzene with ethanol over ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis*, 4, 287-295 (1982).
- 60-. **Kaeding W. y Brewster L.** 1984. Shape-selective reactions with zeolite catalyst: IV Alkylation of toluene with ethylene to produce p-ethyltoluene. *Journal of Catalysis*, 89, 267--273.
- 61-. **Paparatto G., Moretti E., Leofanti G. y Gatti F.** 1987. Toluene ethylation on ZSM zeolite. *Journal of Catalysis*, 105, 227-232.
- 62-. **Vinek H., Rumplmayr G. y Lercher J.** 1989. Catalytic properties of post-synthesis phosphorous modified H-ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, 115, 291-300.
- 63-. **Hibino T., Niwa M. y Murakami Y.** 1991. Shape-selectivity over H-ZSM-5 modified by chemical deposition of silicon alkoxide. *Journal of Catalysis*, 128, 551-558.
- 64-. **Smirniotis P. y Ruckenstein E.** 1996. Alkylation of Benzene or Toluene with MeOH or C₂H₄ over ZSM-5 or β Zeolite: Effect of the Zeolite Pore Openings and of the Hydrocarbons Involved on the Mechanism of Alkylation. *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 1517-1528.
- 65-. **Kim J., Kunieda T. y Niwa M.** 1998. Generation of Shape-Selectivity of p-Xylene formation in the Synthesized ZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*. 173, 433–439.

66-. **Li Z., Burt T. y Bowman R.** 2000. Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3756-3760.

67-. **Nesterenko N., Vermerein W., Minoux D. y Van Donk S.** 2010. Phosphorus modified molecular sieves, their use in conversion of organics to olefins. US 2010/0292417 A1.

ANEXOS

Balances Generales obtenidos con cada catalizador a las temperaturas de reacción estudiadas

Balance General			
Catalizador: Patrón			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	9,545	4,247	16,167
Etano	5,209	4,634	10,108
Etileno	2,279	2,020	3,914
Propano	9,374	12,035	5,627
Propileno	4,526	5,634	7,487
C4 parafina	15,835	17,414	3,356
C4 olefina	2,570	3,316	3,024
C5 parafina	0,357	0,462	0,038
C5 olefina	0,319	0,279	0,105
n-pentano	6,501	2,519	0,031
C6	0,303	0,186	0,053
Benceno	22,783	24,680	20,526
Tolueno	0,405	4,810	7,117
Etilbenceno	10,092	9,419	4,092
m-xileno	0,140	0,785	1,342
p-xileno	0,083	0,330	0,640
o-xileno	0,045	0,305	0,576
Cumeno	1,131	0,286	0,000
n-propilbenceno	0,776	0,598	0,000
c9+	7,728	6,041	15,796
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: H-MFI			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	0,000	6,934
Etano	0,089	0,887	3,475
Etileno	38,693	11,568	5,197
Propano	0,060	3,032	5,378
Propileno	1,871	10,366	12,147
C4 parafina	0,000	12,242	9,016
C4 olefina	1,684	9,898	7,270
C5 parafina	6,055	1,017	0,631
C5 olefina	0,866	1,975	1,195
n-pentano	14,994	13,730	7,163
C6	0,220	0,417	0,292
Benceno	30,473	17,906	25,799
Tolueno	0,029	0,595	3,407
Etilbenceno	2,176	8,854	6,973
m-xileno	0,020	0,283	0,909
p-xileno	0,000	0,179	0,427
o-xileno	0,000	0,094	0,343
Cumeno	1,537	0,821	0,230
n-propilbenceno	0,071	0,908	0,505
c9+	1,162	5,227	2,708
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: MFI-AN			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	0,000	0,000
Etano	0,000	0,000	0,661
Etileno	49,108	48,582	46,710
Propano	0,000	0,000	0,064
Propileno	0,270	0,351	1,601
C4 parafina	0,000	0,000	0,000
C4 olefina	0,000	0,101	0,173
C5 parafina	0,000	0,021	0,000
C5 olefina	0,000	0,000	0,000
n-pentano	16,682	14,322	16,792
C6	0,118	0,078	0,110
Benceno	33,352	33,385	28,744
Tolueno	0,000	0,000	0,000
Etilbenceno	0,290	2,726	4,651
m-xileno	0,000	0,000	0,000
p-xileno	0,000	0,000	0,000
o-xileno	0,000	0,000	0,000
Cumeno	0,071	0,023	0,000
n-propilbenceno	0,000	0,000	0,018
c9+	0,108	0,410	0,476
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: MFI-CAT-NH₄			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	0,813	7,984
Etano	0,000	1,227	4,015
Etileno	43,668	5,679	5,284
Propano	0,000	4,458	5,104
Propileno	0,000	11,422	12,320
C4 parafina	0,000	14,724	8,042
C4 olefina	4,377	9,642	6,646
C5 parafina	0,165	1,063	0,510
C5 olefina	1,047	1,789	1,007
n-pentano	13,467	12,575	5,393
C6	0,553	0,461	0,194
Benceno	29,900	19,237	28,805
Tolueno	0,032	1,030	4,132
Etilbenceno	3,074	9,605	5,621
m-xileno	0,028	0,402	1,065
p-xileno	0,000	0,227	0,478
o-xileno	0,000	0,135	0,400
Cumeno	1,930	0,499	0,162
n-propilbenceno	0,125	0,843	0,370
c9+	1,635	4,171	2,469
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: MFI-CAT-H₃PO₄-R₁			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	1,787	10,142
Etano	0,000	2,184	5,824
Etileno	32,783	2,752	5,502
Propano	0,696	10,229	5,189
Propileno	6,060	8,209	11,801
C4 parafina	2,334	19,662	5,386
C4 olefina	6,952	4,982	5,545
C5 parafina	0,308	0,935	0,194
C5 olefina	0,366	0,424	0,582
n-pentano	17,003	10,100	2,995
C6	0,228	0,246	0,184
Benceno	25,960	23,005	32,893
Tolueno	0,036	1,609	4,100
Etilbenceno	2,693	8,742	5,119
m-xileno	0,027	0,361	0,846
p-xileno	0,000	0,168	0,372
o-xileno	0,000	0,131	0,333
Cumeno	1,995	0,352	0,142
n-propilbenceno	0,380	0,713	0,330
c9+	2,180	3,409	2,521
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: MFI-CAT-H₃PO₄-R₂			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	0,000	10,559
Etano	0,290	1,634	6,429
Etileno	39,686	2,048	2,696
Propano	0,228	10,099	9,920
Propileno	3,256	6,481	6,833
C4 parafina	1,077	24,096	10,460
C4 olefina	4,250	4,685	3,289
C5 parafina	0,164	0,990	0,438
C5 olefina	0,647	0,392	0,231
n-pentano	17,455	11,701	2,382
C6	0,194	0,343	0,076
Benceno	27,464	21,883	30,037
Tolueno	0,000	0,983	5,319
Etilbenceno	2,001	9,111	5,226
m-xileno	0,000	0,244	1,006
p-xileno	0,000	0,119	0,415
o-xileno	0,000	0,084	0,397
Cumeno	1,812	0,532	0,184
n-propilbenceno	0,128	0,889	0,426
c9+	1,349	3,688	3,676
Sumatoria	100,000	100,000	100,000

Balance General			
Catalizador: MFI-CAT-H₃PO₄-imp			
Compuesto	% molar normalizado		
	300 °C	400 °C	500 °C
Metano	0,000	0,000	0,000
Etano	0,000	0,000	0,452
Etileno	48,749	47,337	42,892
Propano	0,000	0,040	0,244
Propileno	0,000	0,876	3,365
C4 parafina	0,000	0,000	0,348
C4 olefina	0,000	0,243	1,577
C5 parafina	0,000	0,021	0,027
C5 olefina	0,000	0,000	0,057
n-pentano	14,100	15,189	15,265
C6	0,743	0,753	0,255
Benceno	36,178	33,105	31,441
tolueno	0,000	0,000	0,034
etilbenceno	0,190	1,785	3,488
m-xileno	0,000	0,000	0,000
p-xileno	0,000	0,000	0,000
o-xileno	0,000	0,000	0,000
Cumeno	0,040	0,076	0,027
n-propilbenceno	0,000	0,058	0,055
c9+	0,000	0,516	0,471
Sumatoria	100,000	100,000	100,000