

UNIVERSITAT DE VALENCIA
FACULTAD DE QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

**CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Y DETERMINACION DEL
MECANISMO DE REACCION, EN PROCESOS CATALITICOS
HETEROGENEOS, BASADO EN ESTUDIOS CINETICOS**

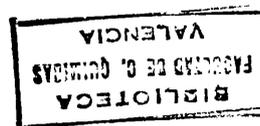
Memoria

que para optar al grado de Doctor en

Químicas presenta

FRANCISCO LLOPIS ALONSO

Valencia, octubre de 1990



UMI Number: U603161

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603161

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

Ri 18673971

R.6217

D. JUAN BAUTISTA MONTON CASTELLANO, profesor titular del
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la
Universitat de València.

D. AVELINO CORMA CANOS, profesor de investigación del Consejo
Superior de Investigaciones Científicas.

Certifican : Que FRANCISCO LLOPIS ALONSO ha realizado bajo su
dirección, el trabajo que bajo el título de : " CARACTERIZACION
DE CATALIZADORES Y DETERMINACION DEL MECANISMO DE
REACCION, EN PROCESOS CATALITICOS HETEROGENEOS,
BASADO EN ESTUDIOS CINETICOS " presenta en esta Memoria
y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en
Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado
en Valencia a 23 de octubre de 1990.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Bta. Montón Castellano', with a large circular flourish above it.

Dr. D. Juan Bta. Montón Castellano

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Avelino Corma Canós', with a horizontal line underneath.

Dr. D. Avelino Corma Canós

Vº Bº

LA DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO

A handwritten signature in black ink, reading "Rosa Muñoz Guillen", written over a horizontal line.

Dra. ROSA MUÑOZ GUILLEN

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado tanto en el laboratorio del Departamento de Ingeniería química de la Facultad de Químicas de la Universitat de València, como en el laboratorio del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas bajo la dirección conjunta de los Doctores D. Avelino Corma Canós y D. Juan Bta. Montón Castellano en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y los consejos que posibilitaron mi labor y a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

Deseo agradecer a la Consellería de Cultura, Educació y Ciencia de la Generalitat Valenciana la concesión de: una beca por estudios y una licencia para la realización de este proyecto de Tesis Doctoral, lo que ha hecho posible la culminación de este trabajo de investigación.

Quiero agradecer a la dirección del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (C.S.I.C.) las facilidades dadas para la realización de esta Tesis, en especial a los Dres. D. Vicente Fornés, D. Francisco Melo, D. Joaquín Pérez y Dña. Amparo Mifsud.

Igualmente deseo agradecer a la dirección del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, así como a las personas que trabajan en él, la ayuda recibida para la culminación de esta Tesis, en especial a los Dres. D. A. Vicente Orchillés y Dña. M. Isabel Vázquez.

Mi gratitud muy especial para los Dres. Enrique Sastre, Agustín Martínez y Gloria Garralón, por facilitarme gran parte de las muestras y técnicas de laboratorio empleadas. Así mismo a Paco Mocholí, Pablo Miguel y Ernesto Vercher por toda su colaboración y apoyo durante este tiempo.

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a todos los compañeros de laboratorio por su desinteresada amistad.

" The subject of kinetic models in heterogeneous catalysts is troubling one. A rigorous theory of heterogeneous kinetics is analogous to a Greek tragedy "

Sol W. Weller

1.- INTRODUCCION	1
1.1. CINETICA QUIMICA	2
1.1.1 IMPORTANCIA DE LA CINETICA QUIMICA EN EL DISEÑO DE REACTORES	2
1.1.2 FACTORES QUE CONDICIONAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCION	5
1.2. CATALISIS HETEROGENEA	6
1.2.1. CATALISIS Y TERMODINAMICA	9
1.2.2. CATALISIS Y CINETICA	10
1.2.3. INTERFASE GAS - SOLIDO . ADSORCION Y DESORCION	11
1.2.4. CINETICA DE QUIMISORCION	15
1.2.5. EQUILIBRIO EN ADSORCION	18
1.2.6. ADSORCION IDEAL. ISOTERMA DE LANGMUIR	19
1.2.7. ADSORCION NO IDEAL	20
1.3. ANALISIS CINETICO DE REACCIONES CATALIZADAS POR SOLIDOS	23
1.3.1. MODELOS CINETICOS EN CATALISIS HETEROGENEA	24
1.3.1.1. <u>Modelos de potencia</u>	25
1.3.1.2. <u>Modelos tipo Langmuir & Hinshelwood</u>	26
a) Modelo de Eley & Rideal	29
b) Modelo Mars & Van Krevelen	30
1.3.1.3. <u>Ecuaciones Cinéticas sobre Superficies No Uniformes</u>	30
a) Modelo Langmuir & Freundlich Generalizado	30
b) Modelos utilizando otras isothermas de adsorción	31
1.3.2. PROCEDIMIENTO PARA PROPONER CINETICAS DE REACCION	32
1.3.2.1. <u>Discriminación de modelos cinéticos</u>	33
1.4. ANALISIS DE LOS PARAMETROS OBTENIDOS EN LAS ECUACIONES CINETICAS	36
1.4.1. PARAMETROS CINETICOS	37
1.4.1.1. <u>Constante cinética</u>	37
1.4.1.2. <u>Energía de Activación</u>	39
a) Energía aparente de activación	41
b) Heterogeneidad de la superficie catalítica	42

1.4.1.3. <u>Efecto de compensación</u>	44
1.4.1.4. <u>Factor Preexponencial de Activación, Entropía de Activación</u>	47
1.4.1.5. <u>Densidad centros activos de un catalizador</u>	51
1.4.2. PARAMETROS ADSORCION	53
1.4.2.1. <u>Constante de equilibrio de adsorción</u>	53
1.4.2.2. <u>Calor y Entropía de adsorción</u>	54
1.5 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR	56
1.6 ZEOLITAS	59
1.6.1 RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA ACTIVIDAD DE LAS ZEOLITAS	60
1.7 REACCIONES TEST PARA CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	65
2.- <u>OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION</u>	68
2.1 PLAN DE TRABAJO	70
3.- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	72
3.1 REACTIVOS UTILIZADOS	72
3.2 CATALIZADORES	73
3.2.1 CARACTERISTICAS GENERALES.....	73
3.2.2 DESALUMINIZACION	73
3.2.3 ACIDEZ DE LAS MUESTRAS: ESPECTROSCOPIA I.R.	76
3.2.4 PROPIEDADES DE ADSORCION	78
3.3 SISTEMA DE REACCION	78
3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION.....	79
3.3.2 PRECALENTADOR, REACTOR Y HORNO.....	81
3.3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS	81
3.4 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS	82
3.4.1 CROMATOGRAFIA DE GASES CON F.I.D.....	82
3.4.2 CALCULO DE RENDIMIENTOS Y CONVERSIONES	83
3.4.3 CROMATOGRAFIA DE GASES CON I.T.D.....	84
3.5 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO	86
3.5.1 ACTIVACION	86
3.5.2 REACCION CON META-XILENO PURO	87

3.5.3 REACCION CON PARA-XILENO HEXADEUTERADO.....	87
3.5.4 PURGA DEL SISTEMA	88
4.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>.....	89
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	89
4.2 CONVERSIONES INICIALES.....	90
4.3 VELOCIDADES INICIALES DE REACCION.....	103
5.- <u>DISCUSION RESULTADOS</u>.....	114
5.1 PROCESO DE ISOMERIZACION DE META-XILENO.....	115
5.1.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	115
5.1.2 ESQUEMAS REACTIVOS.....	118
5.1.3 EXPERIMENTO CON PARA-XILENO HEXADEUTERADO	123
5.2 PROCESO DE TRANSALQUILACION DE META-XILENO.....	126
5.2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	126
5.2.2 ESQUEMAS REACTIVOS.....	128
5.3 MODELO CINETICO.....	131
5.3.1 ISOMERIZACION.....	133
5.3.2 TRANSALQUILACION.....	134
5.3.3 DISCRIMINACION ENTRE LOS MODELOS SUGERIDOS PARA LOS PROCESOS BIMOLECULARES.....	135
5.3.4 ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCION INICIAL....	138
5.3.5 ESTIMACION DE PARAMETROS. ANALISIS ESTADISTICO Y RESIDUAL.....	140
5.4 ANALISIS DE PARAMETROS ENERGETICOS Y ENTROPICOS.....	155
5.4.1 ENERGIA DE ACTIVACION.....	155
5.4.2 CALOR DE ADSORCION.....	157
5.4.3 ENTROPIA DE ADSORCION	160
5.5 INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA EN LA CINETICA DE PROCESOS.....	162

5.5.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE LA ZEOLITA EN EL MECANISMO DE REACCION.....	162
5.5.1.1 <u>Experimentos complementarios con para-Xileno</u> <u>hexadeuterado.</u>	164
5.5.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE LA ZEOLITA EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR PARA LA ISOMERIZACION DE META-XILENO	168
5.5.2.1 <u>Coefficiente de efectividad a partir de la actividad</u> <u>del proceso.(CE)</u>	172
5.5.2.2 <u>Coefficiente de efectividad a partir de la contante</u> <u>cinética.(CE*)</u>	176
5.5.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE LA ZEOLITA EN LOS PARAMETROS ENERGETICOS	181
5.5.3.1 <u>Energía de activación.</u>	181
5.5.3.2 <u>Calor de adsorción y constante de equilibrio de</u> <u>adsorción.</u>	187
5.6 INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA EN LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO	188
5.6.1 SELECTIVIDAD PARA / ORTO-XILENO	189
5.6.2 SELECTIVIDAD ISOMERIZACION / TRANSALQUILACION.....	193
5.6.3 SELECTIVIDAD EN LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS DE TRANSALQUILACION	197
5.7 ASPECTOS CINETICOS COMPLEMENTARIOS	199
5.7.1 EFECTO DE COMPENSACION	199
5.7.1.1 <u>Relación de compensación en otras</u> <u>reacciones test</u>	202
5.7.1.2 <u>Valores de los parámetros en la relación</u> <u>de compensación.</u>	207
5.7.2 DENSIDAD DE CENTROS ACTIVOS.....	208
5.7.3 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR.....	212
5.7.4 INFLUENCIA DEL METODO DE DESALUMINIZACION DE LA ZEOLITA HY.....	216
6.- <u>CONCLUSIONES</u>	220

7.- <u>APENDICE</u>	226
7.1 PARAMETROS ESTADISTICOS	226
7.2 ALGORITMO DE OPTIMIZACION NO LINEAL DE MARQUARDT	228
8.- <u>NOMENCLATURA</u>	230
9.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	234

1.- INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

La importancia económica del sector químico ha ido evolucionando en sus dos siglos escasos de existencia, convirtiéndose en la industria central de la civilización moderna, constituyendo la base de gran parte de su actividad económica. En efecto, la producción de la industria química ha crecido a un ritmo vertiginoso, lo que implica un elevado consumo de los productos que expende al mercado. En los Países industrializados, los productos químicos son una constante de la vida cotidiana, y el consumo de los mismos se ha convertido en un factor indicativo del grado de desarrollo de una comunidad.

La rapidez con que se producen las reacciones químicas tiene una gran importancia teórica y práctica, en los últimos años se han producido notables progresos en lo que respecta a desarrollar y establecer los principios científicos fundamentales que rigen el estudio de la velocidad de reacciones químicas. Sin embargo, la cinética química es todavía una ciencia empírica, es decir desde el punto de vista práctico, no es aún posible formular relaciones matemáticas sencillas y generalizadas, ni leyes rigurosas que expresen cuantitativamente todo el aspecto cinético de las reacciones. El tratamiento cuantitativo de la velocidad de reacción es esencialmente complejo y descansa en gran parte sobre una base experimental, en especial en lo que respecta a la mayoría de las reacciones importantes desde el punto de vista industrial. Con todo, se dispone de algunos principios generales, que constituyen una base para desarrollar modelos cinéticos y relaciones matemáticas para algunos casos no muy complejos, que pueden servir de guía en el tratamiento de problemas de cinética química.

Por ello en la introducción de la presente memoria se recopila, de forma bastante extensa, las bases teóricas que normalmente se aplican al estudio de la cinética de reacciones catalíticas heterogéneas, dado que los conceptos desarrollados condicionan en gran medida los objetivos de la parte experimental.

1.1. CINETICA QUIMICA

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química. En química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tiene lugar, y la velocidad con que se forman los productos. La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, cabe destacar la necesidad que tiene el ingeniero químico de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del reactor en la que ésta ha de efectuarse a escala industrial.

1.1.1 IMPORTANCIA DE LA CINETICA QUIMICA EN EL DISEÑO DE REACTORES

La obtención de un determinado producto a nivel industrial requiere partir de diferentes materias primas, que sometidas a los adecuados tratamientos físicos, puedan combinarse químicamente en el reactor, dando origen a los productos de reacción que tras los convenientes procesos de purificación y eliminación de otros componentes no deseables, quedan listos para su comercialización. La parte principal de una industria química es pues el reactor, lugar donde se producen las transformaciones que nos permiten obtener el producto deseado. En las industrias químicas existe la tendencia cada vez más generalizada a incluir en un proceso continuo todas las operaciones que hasta hace poco se efectuaban independientemente. Así etapas de tratamientos físicos, químicos, energéticos, etc.. deben ser tenidas simultáneamente en cuenta a la hora de abordar el diseño de una industria química.

El diseño del reactor más adecuado donde llevar a cabo un determinado

proceso industrial se convierte en una etapa de enorme importancia. Como principio general puede decirse que el objetivo fundamental en el diseño de un reactor, es obtener un producto determinado en una cierta cantidad por unidad de tiempo a partir de reaccionantes conocidos, ello supone tomar decisiones importantes para conseguir los mejores resultados posibles con el menor costo (económico, energético, etc.). Así habrá que seleccionar:

- tipo de reactor y modo de operación del mismo.
- estado físico de los reaccionantes a la entrada del reactor.
y llegar a conclusiones lógicas respecto a otras características principales del reactor:
- tamaño, configuración general, dimensiones, etc..
- composición y estado físico de los productos a la salida del reactor.
- temperaturas existentes en el interior del reactor y las previsiones necesarias para realizar la transmisión de calor.
- presión de operación en el reactor, y su posible variación.

Por consiguiente, para llegar a determinar todas estas características del reactor y su funcionamiento, se precisa disponer de información y conocimientos en diferentes campos:

i) Estequiometría, que junto con los balances de materia trata de los cambios de composición que tienen lugar en las reacciones químicas.

ii) Termodinámica, que, mediante los balances energéticos adecuados, permite calcular los cambios de energía que acompañan a la reacción, si se conocen los calores de reacción (termoquímica). Asimismo proporciona información sobre el equilibrio químico. Con todo este material se podrá determinar la extensión o conversión máxima en un sistema reactante.

iii) Cinética Química, que proporciona información acerca de la velocidad de reacción y su relación con las variables que la afectan. Esta relación suele plasmarse en relaciones matemáticas o en gráficas. Conviene resaltar que desde

el punto de vista ingenieril interesa conocer únicamente la macrocinética de la reacción: basta con disponer de una o varias ecuaciones que permitan deducir o predecir, con la mayor exactitud posible el rendimiento en cada producto y el grado de conversión del reactante (o reactantes), en función de las variables de operación (presión total, temperatura, composición de la mezcla reactante, volumen del reactor o masa del catalizador que contiene, caudal molar de reactantes, etc..). Todo ello independientemente del mecanismo (microcinética) por el cual se desarrolla la reacción.

iv) Cinética Física, que permite prever la velocidad a que se desarrollarán los fenómenos de transporte de energía, materia y cantidad de movimiento dentro del reactor. Existen muchos casos en que alguno de los fenómenos de transporte condiciona la velocidad a que se desarrolla el proceso global. En efecto, en las reacciones gas - sólido por ejemplo, en las que el proceso consiste en varias etapas físicas y químicas consecutivas, podría ocurrir que alguna de las etapas físicas fuera la más lenta y, en ese caso la velocidad a que se desarrollase esta etapa controlaría la velocidad del proceso global.

v) Análisis de costos, a fin de seleccionar el diseño más ventajoso. Lo cual nos conduce a tener en cuenta factores tales como materiales de construcción, corrosión, necesidades de servicios y mantenimiento, estimación de necesidades de mercado, etc..

vi) Otros factores, a tener en cuenta tales como: seguridad, aspecto externo, contaminación, etc..

En el diseño de un reactor intervienen todos los principios básicos de ingeniería química, además de la cinética química. Intervienen la transferencia de materia, transmisión de calor y flujo de fluidos, y a menudo se presentan complicaciones cuando existen interacciones entre los procesos de transferencia mencionados y la reacción. Al diseñar un reactor es esencial considerar los distintos factores que intervienen, y ordenarlos, con un criterio adecuado, según

su importancia.

Este estudio se va a centrar fundamentalmente en el análisis de la cinética química por dos razones principales : condiciona en gran medida el diseño del reactor químico, donde el proceso tiene que transcurrir a nivel industrial; y por otra parte para cada sistema reactivo se ha de determinar la ecuación de velocidad de reacción del proceso, esto no ocurre en otras etapas de naturaleza física donde se puede utilizar más fácilmente datos recopilados en la bibliografía como fuente de información en su diseño y estudio.

1.1.2 FACTORES QUE CONDICIONAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCION

Cuando un conjunto de reaccionantes se hace pasar a través del reactor, las concentraciones de los reaccionantes disminuyen a medida que se produce la reacción. Se ha encontrado experimentalmente que, en general, la velocidad de reacción disminuye a medida que disminuyen las concentraciones de los reaccionantes. Para calcular el tamaño del reactor necesario para fabricar un producto determinado, a una velocidad de producción señalada, el ingeniero que diseña el proceso necesita, por lo tanto, conocer la dependencia que existe entre la velocidad de reacción para un tiempo determinado o en un punto del reactor, y la concentración de los reaccionantes.

Así mismo, es fácil observar que la velocidad de una reacción química varía acusadamente con la temperatura, de tal modo que para acelerar una reacción química, en general, se calientan las sustancias reaccionantes. Por ello, hablar de la velocidad de reacción únicamente tiene significado a una temperatura determinada, mantenida constante a lo largo de toda la reacción.

Para que una reacción química se produzca, es necesario en primer lugar que las moléculas de las sustancias reaccionantes entren en contacto. Existen diversas teorías que tratan de explicar, la forma en que se produce el proceso

reactivo, y la rotura y formación de enlaces químicos, de entre ellas podemos destacar la teoría de la colisión (Lewis, 1918) (Polanyi, 1920) y la teoría del estado de transición (Glasstone y col., 1941).

De modo complementario en 1889 Arrhenius emitió una hipótesis según la cual no todos los choques moleculares serían eficaces y conducirían a productos. Para que un choque sea eficaz, es preciso que se haya producido entre moléculas que posean un cierto nivel de energía. En este nivel de energía las moléculas pueden dar un agregado cuya evolución ulterior suministrará los productos de la reacción: a este agregado se le denomina complejo activado o estado de transición. El número de choques eficaces es muy pequeño en relación con los choques reales. Si todos los choques fueran eficaces, las reacciones serían instantáneas. La teoría de Arrhenius expresa este factor restrictivo dando a la constante cinética la forma

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 1.1}]$$

en esta expresión, A_0 es un factor constante que recibe el nombre genérico de factor preexponencial de activación., T la temperatura absoluta, R la constante de los gases perfectos y E_a la energía de activación, es decir, la diferencia entre el nivel energético medio de las moléculas reaccionantes y el que deben alcanzar para que el choque sea eficaz y el complejo activado evolucione hacia los productos de reacción. Esta energía de activación es característica de cada reacción y únicamente cuando las moléculas de los reactivos han adquirido la energía de activación, el choque puede ser eficaz y la reacción puede tener lugar.

1.2. CATALISIS HETEROGENEA

A medida que la información cinética empezó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de

reacciones estaban influidas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía aparentemente sin cambios durante el proceso. En 1836, J.J. Berzelius revisó cuidadosamente estas reacciones llegando a la conclusión de que intervenía una fuerza "catalítica". Aunque el concepto de fuerza catalítica ha sido descartado, se ha retenido el término de catálisis para describir este tipo de procesos. El estudio de sistemas reactivos catalíticos en los que aparecen distintas fases, normalmente el catalizador es un sólido y los reactantes y productos son fluidos, tienen una relevancia especial y ofrecen un gran interés tanto desde el punto de vista de procesos de laboratorio como de aplicación industrial. Aunque la catálisis tuvo ya una gran influencia en el desarrollo espectacular de la industria química, la importancia que está adquiriendo en la actualidad, tanto en los campos tradicionales como en otros de nueva implantación, es realmente sorprendente, incluso para los especialistas. Así sistemas catalíticos revolucionarios (obtención de amoníaco a baja presión, hidrógeno a partir de agua, eliminación de óxidos de nitrógeno, producción de combustibles sin azufre, etc..) se perfilan en un futuro no muy lejano.

El cálculo de la velocidad de reacción en sistemas heterogéneos obtenidos por la introducción de un catalizador en la reacción, plantea problemas adicionales en su deducción. Por ello, aunque la catálisis ha tratado de fundamentar su evolución en los nuevos conocimientos y teorías químico - físicas, que han ido apareciendo a lo largo del tiempo, el desarrollo de esta ciencia se ha basado principalmente en modos y esquemas empíricos.

Analizaremos brevemente algunos de los antecedentes históricos de los fundamentos básicos en catálisis heterogénea, y los procesos que comprende, así en la segunda década de este siglo, Langmuir (1918) y otros investigadores estudiaron el proceso de adsorción, previo a una reacción sobre un catalizador sólido, tomando como base los modelos superficiales propuestos por la cristalografía, empezando a especular sobre la influencia de defectos de las redes cristalinas en el mecanismo de la catálisis heterogénea. Por otro lado, la aparición de la teoría de los multipletes de Baladin (1927) basada en relaciones

geométricas entre el adsorbato y las especies adsorbidas, y la teoría de los centros activos de Taylor (1925), según la cual la superficie del catalizador está organizada en áreas de diferente potencial químico, y en consecuencia, de distinta actividad, supusieron un primer avance.

En los años treinta, Taylor (1931) determina la existencia de una energía de activación para la quimisorción, semejante a la de las reacciones químicas, y Lennard-Jones (1932) presenta una relación general entre la energía de los centros activos y la estructura electrónica del catalizador. La física del estado sólido adquiere una gran importancia y se empiezan a utilizar conceptos de las teorías de bandas y de campo cristalino. La introducción de un método de medida de superficies específicas por Brunauer & Emmett & Teller (BET) (1938), da lugar a poder correlacionar la actividad y la superficie específica de los catalizadores. En los años cuarenta estas correlaciones tienen también en cuenta la estructura electrónica del sólido; sin embargo, esta ideas se aplican a sistemas sencillos y no pueden explicar gran parte de la información experimental disponible.

Con objeto de profundizar en el mecanismo de las reacciones catalíticas se han introducido en los últimos años, técnicas de estudio más complejas (espectroscopia, isótopos, rayos X, etc..). La utilización de estas técnicas ha provocado la aparición de un enorme número de trabajos, cuyo contenido muestra una gran diversificación de paradigmas y una ostensible falta de concreción en el establecimiento de ideas generales.

En definitiva, puede decirse que no existe una base de conocimientos lo suficientemente amplia para predecir con exactitud el catalizador más adecuado para llevar a cabo una determinada reacción química; sin embargo se cuenta con teorías y correlaciones que pueden establecer, en ciertos casos, el tipo de catalizadores que debe utilizarse en procesos que presentan características comunes.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles. En efecto, de acuerdo con la teoría del complejo intermedio (Glasstone y col. 1941) puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que pueda seguir funcionando; sin embargo, este estado generalmente y contrariamente a lo que se piensa, no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos. En la práctica industrial un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química, o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

1.2.1. CATALISIS Y TERMODINAMICA

El estudio termodinámico de una reacción química no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio son etapas previas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química. Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción se limita a aumentar la velocidad de la transformación o a favorecer una transformación en detrimento de otras posibles, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas del sistema. De este hecho se pueden derivar las consecuencias siguientes :

i) Un catalizador no puede activar o favorecer reacciones termodinámicamente imposibles.

ii) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Dado que el valor de la constante de equilibrio K_{eq} , no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad directa y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa. Cuando la velocidad neta del sistema es nula, se alcanza la conversión de equilibrio, que determina la extensión de la reacción, cuyo valor tampoco es afectado por la presencia del catalizador. Evidentemente la reacción catalizada presentará mayores valores de la conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico.

iii) el calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes y productos, de la temperatura, estados inicial y final y de la presión a la que se encuentre el sistema.

1.2.2. CATALISIS Y CINETICA

El estudio de la velocidad de reacciones catalíticas, así como de los factores que influyen sobre ella, es un tema de gran amplitud y enorme interés, tanto desde el punto de vista fundamental, como bajo un aspecto de aplicación industrial. En general, el estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético, se llevará a cabo atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos :

- i) Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción.
- ii) Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de la reacción.
- iii) Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción, con objeto de posibilitar el desarrollo de una

ecuación o un modelo de diseño del reactor industrial, donde el proceso químico podría llevarse a la práctica.

En el caso concreto de reacciones catalíticas, se deben adoptar las condiciones de operación adecuadas para eliminar la posible influencia de las etapas de transferencia de materia, considerándose únicamente etapas de naturaleza química, a saber: Adsorción de reactantes sobre los centros activos del catalizador, Reacción química de las especies adsorbidas, entre sí, ó con otras especies existentes en la fase gas, y Desorción de los productos formados. Muy corrientemente se puede admitir que alguna de estas etapas, considerada individualmente, transcurre mucho más lentamente que las otras, llegando a ser el paso controlante de la velocidad del proceso global. Bajo estas condiciones se pueden establecer, con relativa facilidad, una serie de ecuaciones cinéticas que relacionan la velocidad de formación de los productos con la concentración de especies reactantes sobre la superficie catalítica. Ahora bien, estas concentraciones son, generalmente desconocidas y por lo tanto los cinéticos hacen uso de las isotermas de adsorción para relacionar la concentración de las distintas especies sobre la superficie catalítica activa, con las concentraciones de las mismas en la fase fluida, que son más fácilmente determinables. La incorporación de las isotermas de adsorción al modelo cinético da origen a una ecuación de velocidad en función de las variables medibles del proceso: concentraciones y temperatura.

1.2.3. INTERFASE GAS - SOLIDO . ADSORCION Y DESORCION

Los resultados experimentales disponibles sobre catálisis heterogénea demuestran la existencia de la adsorción de moléculas reactantes y desorción de moléculas producto en la superficie libre del catalizador.

Si se considera un sólido covalente, las fuerzas interatómicas que actúan sobre un átomo de la superficie son menores que las que actúan sobre uno que se halle situado en el interior del sólido; hay por tanto una fuerza neta resultante

actuando sobre un átomo cualquiera de la capa exterior en dirección hacia el interior del sólido. Este fenómeno es semejante al de la tensión superficial en líquidos. Si se supone que la capacidad para formar enlaces químicos es igual en todo el volumen del sólido, los átomos superficiales poseerán un grado de insaturación, el cual se manifestará por una energía libre, que puede ser compensado por la adsorción de moléculas o especies químicas que le rodean. Esta adsorción causará una disminución de la energía libre del sistema y una disminución en entropía, dado que las moléculas o especies químicas adsorbidas pierden cierto grado de libertad. Por lo cual es de esperar que, el proceso de adsorción sea exotérmico (Somorjai, (1972)).

Un fenómeno similar se produce en los sólidos iónicos. Los iones de la superficie del sólido no están tan sujetos por fuerzas electrostáticas como los iones interiores en la estructura cristalina y por tanto, la superficie tiene asociada una energía libre (Thomson & Webb, 1968).

La adsorción de gases sobre superficies sólidas permite una clasificación clara en dos tipos, a saber :

- Adsorción de Van der Waals, adsorción física o fisisorción.
- Adsorción química, quimiadsorción o quimisorción.

La adsorción física o fisisorción puede ocurrir entre cualesquiera que sean los gases y sólidos implicados y es en general originada por fuerzas débiles de Van der Waals, similares a las implicadas en la ecuación de estado de los gases reales; el calor puesto en juego en la adsorción de este tipo es, normalmente, de la misma magnitud que el calor de licuefacción de un vapor, unos pocos de cientos de calorías por cada mol, y la reactividad de estas moléculas adsorbidas permanece prácticamente inalterada.

En quimiadsorción (Taylor, (1931)) las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas de valencia de la misma naturaleza que las correspondientes a un enlace químico, esto es, mucho mayores que las de

fisiadsorción, por lo tanto los calores de adsorción son del mismo orden que los liberados en las reacciones químicas. Debido a estas magnitudes de los cambios de energía, las reactividades de las moléculas pueden cambiar ampliamente en el curso de la adsorción e incluso ser incrementadas.

Lennard-Jones (1932) mostró cómo es posible la determinación de los calores de adsorción física y química de ciertos gases, habiendo realizado muchos cálculos teóricos para sistemas ampliamente idealizados, tales como la adsorción de un gas inerte sobre un haluro alcalino; sin embargo estas situaciones son inadecuadas para la mayor parte de los gases y metales u otros buenos conductores eléctricos.

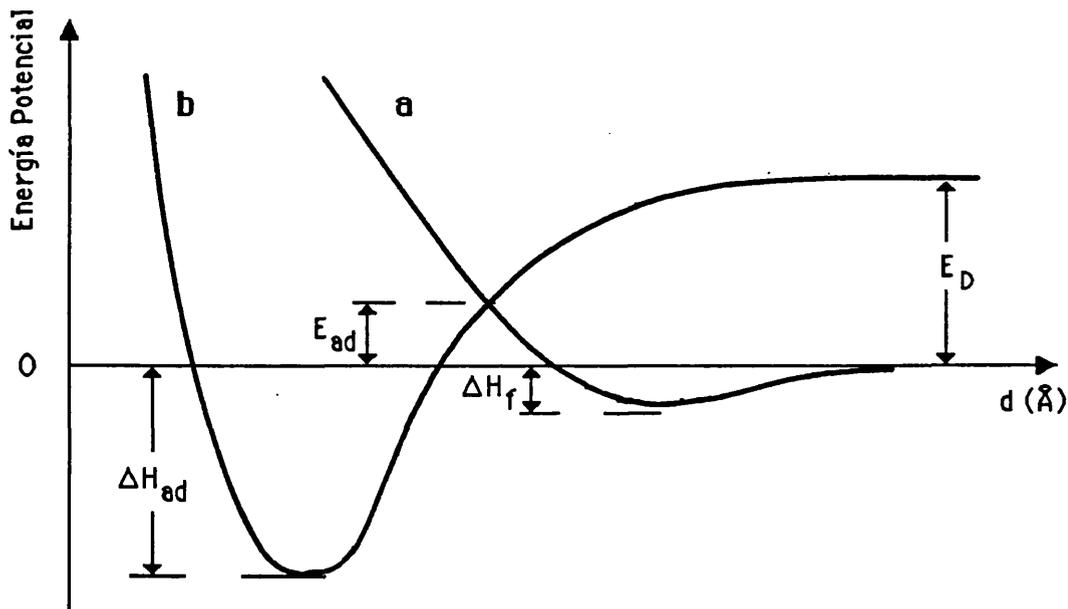
Una representación esquemática de la energía potencial del sistema frente a la distancia de la molécula considerada desde la superficie, se da en la figura 1.1, para los procesos de adsorción física (curva a) y química (curva b), en el caso de una molécula diatómica (B_2). En ella se supone que una molécula, que está suficientemente alejada de la superficie, comienza a desplazarse hacia la superficie con su propia energía cinética. Debido a la presencia de campos de fuerza superficiales se modificará ampliamente la energía del sistema.

En la curva (a), fisiadsorción, cuando la molécula se aproxima a la superficie, la energía potencial disminuye a un mínimo no muy pronunciado de valor $-\Delta H_f$, alrededor de 6 Å de la superficie. El calor de fisiadsorción será del orden de 3 a 5 kcal/mol y corresponde a las envolventes de Van der Waals del gas adsorbido y la superficie del adsorbente. Estas envolventes suelen tener un espesor de 0,8 Å alrededor de cada átomo, lo cual justifica esta distancia media adsorbente - adsorbato.

En la curva (b), quimisorción, las moléculas diatómicas se disocian en el proceso de adsorción, por lo cual cuando se encuentran separadas de la superficie se les asigna un valor energético, E_D , que corresponde a la energía

FIGURA 1.1

Variación de la energía potencial de un sistema según el tipo de adsorción :
(a) física ; (b) química



molecular de disociación. La molécula B_2 mediante la energía de disociación, se escinde en sus átomos, capaces de adsorberse cada uno por sí sólo. Al acercarse el átomo B hacia la superficie se alcanza un estado en el sistema mucho más estable que la situación de partida, con lo cual la energía potencial desciende hasta un mínimo profundo, a una distancia alrededor de 3 Å de la superficie, por lo tanto la especie quimisorbida queda mucho más cerca del adsorbente que en el caso de fisisorción, lo cual implica la formación de enlaces químicos debido a que la distancia adsorbente - adsorbato es aproximadamente la suma de los radios covalentes de los átomos. El calor de quimisorción, $-\Delta H_{ad}$, suele ser del orden de 10 a 40 kcal/mol, pudiendo llegar a 50 o 60 kcal/mol; y en muy pocos casos puede ser tan bajo como el calor de

fisiadsorción.

La inspección de los diagramas de energía potencial figura 1.1, muestran que las dos curvas (a) y (b) interseccionan a una distancia E_{ad} superior al punto de energía cero. Por lo cual, la diferencia entre E_{ad} y ΔH_f nos da la cantidad de energía necesaria para que una molécula físicamente adsorbida pueda llegar a ser quimisorbida. Consecuentemente, aunque en general la quimisorción es un proceso precursor de la reacción, debe ser precedida por la adsorción física del reactante.

Se admite que los procesos de adsorción tienen un inverso de iguales características llamado desorción; es de notar que este proceso no adquiere tanta importancia en las reacciones químicas y en muchísimos casos se supondrá que no afecta en los estudios cinéticos.

1.2.4. CINETICA DE QUIMISORCION

La velocidad a la cual las moléculas de un gas chocan contra la superficie es proporcional a

$$r_{ad} \cong \frac{p}{2 \pi m_G k_B T} \quad [\text{Ec. 1.2}]$$

donde p es la presión del gas, m_G la masa de la molécula gaseosa, k_B la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Por otra parte también es proporcional a la fracción de colisiones de la molécula gaseosa sobre la superficie catalítica que generan una quimisorción, esto es, la probabilidad de adherencia, σ . Tal y como señalan Hayward & Trapnell (1964), $\sigma < 1$ por diversas razones, dos de ellas especialmente importantes :

- Sólo se pueden quimisorber las moléculas que poseen la energía de activación requerida (E_{ad}).

- Las moléculas que poseen la energía necesaria pueden no quimisorberse debido a que la configuración de la molécula y de la superficie no permitan la formación del complejo activado.

Si representamos por θ la fracción de superficie disponible para la adsorción que está ocupada en un momento dado, se debe de cumplir que la velocidad de adsorción sea proporcional a la fracción de superficie desocupada ($1 - \theta$), y a la presión parcial del gas en el entorno de la superficie

$$r_{ad} = k_{ad} \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad [\text{Ec. 1.3}]$$

siendo

$$k_{ad} = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 1.4}]$$

donde A_1 engloba las constantes indicadas en la ecuación [Ec. 1.2] y se conoce como factor preexponencial de la adsorción.

Por su parte la velocidad de desorción será proporcional a la fracción de superficie ocupada θ

$$r_{de} = k_{de} \cdot \theta \quad [\text{Ec. 1.5}]$$

siendo

$$k_{de} = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_{de}}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 1.6}]$$

donde A_2 representa al factor preexponencial de desorción. Los coeficientes k_{ad} y k_{de} conocidos como constantes cinéticas de adsorción y desorción respectivamente, observan una funcionalidad de Arrhenius frente a la temperatura.

Langmuir (1915) determinó en sus postulados que tanto E_{ad} como E_{de} permanecían constantes a medida que aumentaba el grado de recubrimiento, lo

que conlleva la aserción de que la superficie adsorbente tiene un carácter ideal. Brunauer y col. (1942) desarrollaron de forma similar la cinética de adsorción pero admitiendo que las energías de activación para los procesos de adsorción y desorción eran funciones lineales del grado de recubrimiento, de acuerdo con las expresiones

$$\begin{aligned} E_{ad} &= E_{ad}^0 + \mu_1 \cdot \theta \\ E_{de} &= E_{de}^0 - \mu_2 \cdot \theta \end{aligned} \quad [\text{Ec. 1.7}]$$

donde E_{ad}^0 , E_{de}^0 son las energías de activación a recubrimiento cero y μ_1 , μ_2 constantes del proceso. Luego la constante cinética de adsorción vendrá dada en este caso por

$$k_{ad} = A_1 \cdot \exp \left[\frac{- (E_{ad}^0 + \mu_1 \cdot \theta)}{RT} \right] \quad [\text{Ec. 1.8}]$$

y por lo tanto la cinética del proceso de adsorción deberá restringirse a pequeñas extensiones de superficie donde se mantengan los principios básicos de la ecuación [Ec. 1.3], siendo

$$r_{ad} = \int_0^\theta A_1 \cdot p \cdot \exp \left[\frac{- (E_{ad}^0 + \mu_1 \cdot \theta)}{RT} \right] \cdot (1 - \theta) \cdot d\theta \quad [\text{Ec. 1.9}]$$

resolviendo y agrupando términos resulta

$$r_{ad} = k_{ad} \cdot p \cdot \exp \left(\frac{- \mu_1 \cdot \theta}{RT} \right) \quad [\text{Ec. 1.10}]$$

expresión conocida como ecuación de Elovich & Zhabrova (1939), para la cinética del proceso de adsorción química. Un razonamiento similar permite obtener la expresión correspondiente a la desorción. Hay que señalar que la

variación de la energía de activación no es fácil de valorar experimentalmente, por lo que en muchas ocasiones se trabaja a nivel de hipótesis.

1.2.5 EQUILIBRIO EN ADSORCION

El grado de recubrimiento superficial de un catalizador, θ , depende de varios factores: temperatura, presión, naturaleza del adsorbente y adsorbato, etc., por lo cual se hace necesario para su valoración el conseguir datos referidos a un equilibrio entre el gas a adsorber y la superficie libre del sólido adsorbente. Estos datos si se mantiene constante la temperatura corresponden a un secuencia de presiones parciales de gas a adsorber y grados de recubrimiento alcanzados

$$\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \dots \quad \text{---->} \quad p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$$

La representación gráfica o numérica de los mismos, es la Isoterma de adsorción correspondiente al sistema adsorbente - adsorbato de que se trate.

Existen en principio cinco tipos diferentes de isotermas de adsorción, tal como recogen Brunauer y col. (1940), de forma que tan sólo el tipo que clasifican como I, concuerda con los principios dados hasta ahora y se corresponde con la mayoría de los casos que estudiaremos.

Otra información importante para ajustar los resultados experimentales del equilibrio a diferentes modelos de adsorción, es la que se desprende de calores diferenciales de adsorción, esto es, la variación de entalpía que se produce cuando una cantidad unidad de gas se adsorbe sobre una cantidad relativamente grande de adsorbente, en la que ya existe una concentración definida de gas adsorbido. Este calor de adsorción es una función de la fracción relativa de centros del catalizador ocupados, y disminuye con el aumento de la misma, para unas condiciones prefijadas de operación. En la adsorción activada el calor diferencial de adsorción disminuye cuando se cubren los centros más energéticos de la superficie, tal y como señalan diversos autores, como por

ejemplo: Beeck (1950), Hougen & Watson (1947).

1.2.6. ADSORCION IDEAL. ISOTERMA DE LANGMUIR

Una de las isotermas de adsorción más utilizada es la deducida por Langmuir (1918). La importancia de la isoterma de Langmuir radica en que se ha aplicado con gran éxito, a la quimisorción de gases y vapores sobre una superficie en condiciones ideales. Esta isoterma tiene una importancia extraordinaria, no sólo cronológicamente, ya que fue la precursora, sino también por su simplicidad, por lo que tiene un sentido similar a la ley de los gases ideales.

La isoterma de Langmuir fue deducida en base a argumentos cinéticos, pero puede ser deducida igualmente por termodinámica estadística aplicada a equilibrios en monocapas localizadas ideales (De Boer, 1953), o bien a no localizadas (Baret & Defay, 1971), si bien la forma de efectuar su deducción no aporta mayor validez a la misma. Esta isoterma se sustenta en una serie de postulados que tienen gran importancia para desarrollos posteriores, ya que su validez cuantitativa presenta muchas dificultades. Las condiciones o postulados en los que se sustenta la isoterma ideal de Langmuir son:

- 1) La adsorción ocurre en un número finito de centros equivalentes en una superficie uniforme, que se denominan comúnmente "centros activos".
- 2) Cada centro puede adsorber una y sólo una molécula de gas, llamándose entonces adsorción localizada. Esto implica adsorción en monocapas.
- 3) Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí, y sus energías son independientes de la presencia o ausencia de moléculas adsorbidas en centros próximos.
- 4) Si dos o más especies están presentes en la masa del gas, competirán, en igualdad de condiciones, para la adsorción en los centros

equivalentes.

De un modo clásico la expresión matemática de la isoterma de Langmuir se deduce de un sencillo razonamiento cinético. Para ello es necesario suponer que en el equilibrio del proceso, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que resulta

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + K_i p_i} \quad [\text{Ec. 1.11}]$$

donde: el subíndice i hace referencia a cualquier especie gaseosa, p_i la presión parcial del adsorbente en la fase gas, y K_i es la constante de equilibrio de adsorción, que viene determinada por la relación entre las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y desorción, siendo ambas intrínsecamente positivas. Además según Boudart (1956), se puede relacionar

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad(i)}^0}{R T}\right) \quad [\text{Ec. 1.12}]$$

o bien

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta S_{ad(i)}^0}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad(i)}^0}{R T}\right) \quad [\text{Ec. 1.13}]$$

donde $\Delta G_{ad(i)}^0$, $\Delta S_{ad(i)}^0$, $\Delta H_{ad(i)}^0$, son : energía libre, entropía y entalpía en el proceso de adsorción de la especie i .

1.2.7. ADSORCION NO IDEAL

La superficie de los catalizadores sólidos no es uniforme, geométrica ni energéticamente, de hecho las moléculas de adsorbato suelen interaccionar con sólo algunos puntos de la superficie (centros activos), que pueden variar en actividad según el entorno y posición en el catalizador, por lo que tales

interacciones dependen del grado de ocupación de la superficie, y no son predecibles para un sistema arbitrario. Por ello, no tenemos ningún método de comprobar que tipo de isoterma es válida en las condiciones de reacción.

En cinéticas homogéneas y a menudo enzimáticas se puede medir directamente las concentraciones de las especies reactantes, y como la expresión de la ley de acción de masas es aplicable a pasos elementales de reacción, se puede entonces generar un mecanismo de reacción, que puede ser examinado por consistencia, con la cinética global. En catálisis heterogénea generalmente ignoramos las concentraciones de superficie; incluso aplicando poderosas técnicas espectroscópicas se puede disponer de la información necesaria para clarificar el mecanismo de reacción. Por ello, se tiene que recurrir a la estimación indirecta de las concentraciones de especies adsorbidas con la suposición implícita de que la ley de acción de masas se puede aplicar a reacciones elementales de superficie. La literatura está repleta de ejemplos de reacciones de superficie limitantes de la velocidad de un proceso que tienen un tercer o cuarto orden resultante, lo cual significaría una cinética pseudohomogénea.

Por ello el trabajo fundamental en catálisis heterogénea se ha centrado en muchas ocasiones en un estudio de la química de superficie, particularmente de las localizaciones en la superficie catalítica que son activas para la reacción (el concepto de centro activo propuesto por Taylor (1925)). Los progresos en esta área han sido bastante lentos, y han sido muchas las teorías (geométricas, estructura reticular y valencia, entre otras, (Thomas & Thomas, 1967)) que han ido surgiendo con el paso de los años, pero ninguna ha sido hasta la fecha concordante con todos los datos experimentales disponibles. Los esfuerzos de los investigadores se centran particularmente en estudiar la superficie de los catalizadores sólidos bajo las condiciones de adsorción o reacción, dado que la información obtenida bajo tales condiciones si que podría ser de gran utilidad, y no como ocurre en la actualidad en que muchos métodos experimentales para examinar superficies son operables únicamente en condiciones de alto vacío y/o

baja temperatura (Somorjai, 1972).

Una de las suposiciones inherentes en las ecuaciones de velocidad de adsorción de Langmuir es que la superficie catalítica es homogénea, esto es, todos los centros activos tienen la misma actividad. Esto sólo sería válido si consideráramos un estrecho rango de recubrimiento de la superficie (θ), ya que entonces, la interacción molecular y en consecuencia la variación del calor de adsorción con el grado de ocupación de la misma será muy pequeña (Beeck, 1950), (Bond, 1962). Mientras que algunos datos puros de adsorción si que muestran una excelente concordancia con la isoterma de Langmuir, en otros casos han sido halladas grandes divergencias (Hayward & Trapnell, 1964); la combinación de los procesos de adsorción y reacción de superficie, con la consiguiente interacción entre las especies adsorbidas puede causar, por lo tanto, una desviación mayor sobre la isoterma ideal.

Sin embargo en la bibliografía (Freundlich, 1922) (Sips, 1948) (Misra, 1970) (Kindl y col., 1973) (Jaroniec, 1975) (Temkin, 1979), etc., es fácil recoger propuestas de otras isotermas de adsorción que llamaremos genéricamente No ideales, que son deducidas sin admitir los postulados señalados en el apartado anterior, considerados en la deducción de la isoterma de Langmuir, especialmente el indicado como (3). Estos autores consideran que el calor diferencial de adsorción varía acusadamente con el grado de recubrimiento, por lo que se hace necesario definir una función de distribución de centros del catalizador según su energía de adsorción, para obtener la ecuación de la isoterma de adsorción. Según la función de distribución considerada, bien por resultados experimentales o bien por planteamientos teóricos, se obtiene una diferente isoterma de adsorción. De entre ellas podemos destacar las propuestas por :

* Temkin

$$\theta_i = \frac{1}{f} \ln (K_i^0 p_i) \quad [\text{Ec. 1.14}]$$

al considerar que el calor de adsorción disminuye linealmente con el recubrimiento de la superficie.

* Freundlich

$$\theta_i = C \cdot p_i^{(1/n)} \quad [\text{Ec. 1.15}]$$

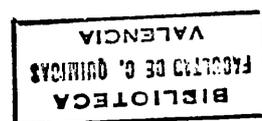
al considerar una disminución logarítmica del calor de adsorción con el grado de recubrimiento (Halsey & Taylor, 1947).

Donde K_1^0 y n son parámetros dependientes del calor de adsorción a recubrimiento cero y medio, respectivamente; mientras que f y C son parámetros dependientes de la consideración de heterogeneidad del catalizador. Estas dos isothermas presentan la ventaja especial de poder expresar θ con relaciones muy simples, en forma explícita y con un reducido número de parámetros.

1.3. ANALISIS CINETICO DE REACCIONES CATALIZADAS POR SOLIDOS

Una vez eliminada la influencia de las etapas físicas en los procesos catalíticos heterogéneos el estudio se centra en los apartados de adsorción - desorción y reacción química superficial. La primera etapa del fenómeno catalítico es la adsorción de reactantes y un análisis de la cinética de este proceso se ha efectuado en el apartado 1.2.4. Ahora bien un proceso en el que la adsorción o desorción son etapas lentas del mismo, hace que no se aprovechen en gran medida las propiedades del catalizador por lo que se prefiere normalmente buscar las condiciones de operación adecuadas para que se pueda asumir que :

- la reacción de superficie es el paso limitante.
- la ley de acción de masas se aplica a la reacción de superficie limitante.



- hay un equilibrio de adsorción - desorción para reactantes y productos.
- las concentraciones de superficie se pueden relacionar con las concentraciones de la fase gas a través de alguna isoterma.

Para explorar la cinética de las reacciones catalíticas puede utilizarse cualquier reactor en el que se conozca el tipo de contacto. Como en estas reacciones hay solamente una fase fluida, pueden calcularse las velocidades como en el caso de las reacciones homogéneas. La única precaución especial que hemos de observar es la de asegurarnos que la ecuación de diseño utilizada sea dimensionalmente correcta y que los distintos términos estén definidos cuidadosamente y con precisión.

1.3.1. MODELOS CINETICOS EN CATALISIS HETEROGENEA

Para reacciones entre fluidos catalizados por sólidos el concepto de modelo cinético comienza con los trabajos de Hinshelwood y Langmuir. Estos investigadores se interesaron por el modo en que interactuaban las moléculas reactivas con el catalizador, para producir la reacción química. En líneas generales se puede admitir, tal y como señala Weller (1975), que el objetivo primordial es dar con una representación razonable de la reacción, la cual aunque no será generalmente única, sea al menos consistente con los datos conocidos y permita tanto la interpolación, como alguna limitada extrapolación. Esto introduce un enfoque intermedio entre el concepto estricto de mecanismo de reacción y una ecuación de velocidad totalmente empírica, por ejemplo, una ley potencial. Evidentemente, los modelos cinéticos que se desarrollen deberían estar íntimamente relacionados al fenómeno físico - químico que tiene lugar y no quedarse en un ajuste empírico, ya que sólo entonces puede esperarse que la extrapolación sea posible y llegar con ello a correlaciones generales y una comprensión mejor del proceso catalítico.

Las ecuaciones o modelos matemáticos generalmente usados para

correlacionar los datos de velocidad de reacción se distribuyen en dos amplios grupos:

1.3.1.1. Modelos de potencia

Los modelos de potencia (Weller, 1956), que generalmente son del tipo

$$r = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots \quad [\text{Ec. 1.16}]$$

utilizan directamente el concepto de orden de reacción.

Estas expresiones no aportan ninguna idea sobre el modo en como ocurre la reacción, pero suministran una buena aproximación matemática sin más complicaciones, dando una idea de molecularidad significativamente distinta de la correspondiente a cinéticas homogéneas. No obstante, este tipo de ecuaciones no deberían ser consideradas tan sólo como una aproximación empírica sino como un modelo correcto cuando se aplica para tomar en consideración la no uniformidad de la superficie catalítica. Así, el primer caso en que tal interpretación fue esgrimida corresponde a Temkin & Pyzhev (1939) en su trabajo sobre la síntesis de amoníaco, tal y como recopila Kiperman (1964) en su monografía sobre el tema.

Una ecuación de potencia no suministra casi información sobre el mecanismo de reacción; las potencias determinadas experimentalmente dan una idea de la dependencia sobre la velocidad de las concentraciones o presiones parciales de reactantes y productos, en el mismo sentido la energía de activación aparente da una idea de la sensibilidad de la velocidad a la temperatura. Los exponentes son, por lo tanto, los órdenes aparentes de reacción. Un punto a destacar es que en algunas ocasiones se obtiene, con expresiones de este tipo, un ajuste bastante aceptable de los datos experimentales con muy pocos parámetros.

1.3.1.2. Modelos tipo Langmuir & Hinshelwood

Los modelos deducidos para superficies ideales a partir de los principios de quimisorción desarrollados por Langmuir, se corresponden con la forma general:

$$r = \frac{(\text{factor cinético}) (\text{grupo de potencia})}{(\text{grupo de adsorción})} \quad [\text{Ec. 1.17}]$$

en donde el numerador está constituido en su conjunto por términos que incluyen los factores que favorecen la reacción, mientras que el denominador expresa la competición por los centros activos de los componentes del sistema. Esta forma de expresión hace referencia al mecanismo de reacción, al menos en un sentido macroscópico, y las constantes que intervienen (cinética, adsorción, etc..) muestran una dependencia con la temperatura explicable según la correlación general de Arrhenius.

Muchos argumentos han sido esgrimidos en favor y en contra de estos modelos generales de análisis de datos cinéticos, pero sin alcanzar en ningún caso resultados concluyentes.

La importante contribución de Langmuir (1921) fue describir cualitativa y cuantitativamente cómo y a qué velocidad una molécula de fluido queda fijada a la superficie sólida; esto es, él propuso una descripción del proceso de adsorción que debe estar asociado con una reacción catalítica. Hinshelwood, por su parte recopiló sus ideas en la primera edición (1926) del libro titulado "The Kinetics of chemical change", revisiones periódicas del mismo surgieron hasta su presentación final en 1940. Las ideas de Hinshelwood de combinar los procesos de adsorción y reacción superficial se utilizan en los mecanismos que muchos autores proponen a procesos estudiados en la actualidad. El razonamiento de Hinshelwood se basa en que las moléculas quimisorbidas permanecen en la superficie del catalizador durante un tiempo más largo que el de dos moléculas

en íntimo contacto (suficientemente íntimo para que la reacción ocurra) durante la colisión en una fase homogénea. En otras palabras, la posibilidad de que transcurra la reacción esto es la probabilidad de alcanzar la energía de activación requerida es mayor para las moléculas adsorbidas que para las moléculas homogéneas. Más ampliamente, las especies superficiales formadas como resultado de la adsorción pueden reaccionar con una energía de activación más baja que en la fase fluida.

Las expresiones de velocidad de reacciones catalíticas pueden ser deducidas para superficies ideales y no ideales por dos caminos:

i) Expresar la velocidad en términos de recubrimiento de superficie de las especies que intervienen en el proceso (θ_i). Esta aproximación fue hecha por Hinshelwood (1940) y es comúnmente denominada como formulación de Langmuir & Hinshelwood (LH).

ii) Una aproximación algo más explícita fue establecida por Hougen & Watson (1947), quienes dedujeron ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones de superficie de especies adsorbidas y localizaciones libres, expresando entonces estas concentraciones en términos de la isoterma de Langmuir.

En cierto modo las expresiones de Hougen & Watson incluyen términos más explícitos para: actividad del catalizador, efectividad debida a difusión, etc.. por lo que tiene una extensión y utilidad demostrada en el análisis y diseño de los reactores catalíticos. Sin embargo, en los casos más comunes no hay ninguna diferencia entre las expresiones resultantes, de modo que a tales modelos de superficie ideal son referidos o conocidos en muchos casos como modelos de Langmuir & Hinshelwood & Hougen & Watson (LHHW).

En la tabla 1.1 se ha recopilado las expresiones más corrientes que se pueden deducir por este método. Para mayor información pueden utilizarse las

TABLA 1.1

Expresiones para la velocidad de reacción (r) en condiciones iniciales para diversos pasos controlantes y especies adsorbidas según la isoterma de Langmuir - Hinshelwood

Adsorción simple (se adsorbe un reactante)

<u>Clave</u>	<u>Paso Controlante</u>	<u>Ecuación de velocidad</u>	<u>Expresión</u>
1	$A \cdot L \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A$	$k \frac{K_A \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A)}$
2	$2(A \cdot L) \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A^2$	$k \frac{K_A^2 \cdot p_A^2}{(1 + K_A \cdot p_A)^2}$
3	$(A \cdot L) + L \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A(1 - \theta_A)$	$k \frac{K_A \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A)^2}$
4	$A + L \rightarrow \text{prod}$	$r = k p_A(1 - \theta_A)$	$k \frac{p_A}{(1 + K_A \cdot p_A)}$

Adsorción competitiva (se adsorben varios reactantes)

<u>Clave</u>	<u>Paso Controlante</u>	<u>Ecuación de velocidad</u>	<u>Expresión</u>
5	$A \cdot L \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A$	$k \frac{K_A \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)}$
6	$A \cdot L + B \cdot L \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A \theta_B$	$k \frac{K_A \cdot p_A \cdot K_B \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2}$
7	$A \cdot L + L \rightarrow \text{prod}$	$r = k \theta_A (1 - \theta_A - \theta_B)$	$k \frac{K_A \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2}$
8	$A \cdot L \leftrightarrow B \cdot L$	$r = k \theta_A - k' \theta_B$	$k \frac{K_A \cdot p_A - \frac{p_B}{K_{eq}}}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)}$

referencias antes citadas o consultar las extensas revisiones de: Corrigan (1954), Froment & Bishoff (1980).

Langmuir (1921) reconoció algunas deficiencias en las suposiciones que sirvieron para deducir el concepto de superficie homogénea para procesos de adsorción (Boudart, 1967). Por ello, el propio Langmuir señaló que la adsorción tenía lugar sobre centros de diferente actividad y el recubrimiento global resultaría la suma de los recubrimientos parciales de cada grupo de centros con una energía bien definida

$$\theta = \sum_i \frac{K_i p}{(1 + K_i p)} \quad [\text{Ec. 1.18}]$$

y desde entonces, han ido surgiendo una serie de propuestas que consideran de una forma más real el proceso de adsorción y de reacción, así podemos considerar :

a) Modelo de Eley & Rideal

Langmuir (1921) sugirió al estudiar algunos sistemas bimoleculares una posibilidad alternativa al mecanismo de reacción por él propuesto en 1918, al suponer que el proceso podría ocurrir directamente por colisión de una molécula gaseosa con una molécula (o átomo) adsorbida. Este concepto fue desarrollado con posterioridad por Rideal (1939), Rideal & Eley (1941). Las ecuaciones de velocidad resultantes difieren significativamente de la forma usual de Langmuir & Hinshelwood siendo de la forma:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot p_B = k \frac{K_A p_A p_B}{(1 + K_A p_A)} \quad [\text{Ec. 1.18}]$$

A este respecto Hinshelwood sugiere que tal mecanismo no está favorecido energéticamente, dado que la función principal del catalizador es

auspiciar el tránsito de los reactantes a productos, a través de los complejos de superficie que se generan con una energía de activación inferior, de hecho hay pocos ejemplos donde este mecanismo sea operativo (Sinfelt, 1973).

b) Modelo Mars & Van-Krevelen (1949)

La aproximación para reacciones de oxidación sobre catalizadores de óxidos metálicos, principalmente de transición, utilizando la noción de reacción redox cíclica del catalizador directamente en colisión con una molécula gaseosa (substrato o O₂) con la (oxidada o reducida) superficie, alcanzó una considerable popularidad.

$$r = k \frac{K_B P_A P_B}{(K_B P_B + \delta k P_A)} \quad [\text{Ec. 1.19}]$$

En ella se determina la concentración (en estado estacionario) de oxígeno en la superficie catalítica al considerar que la velocidad de eliminación de oxígeno es igual a la velocidad de adsorción de oxígeno, con lo cual se asume la generación de un estado estacionario entre la reducción del catalizador por compuestos orgánicos y la oxidación del catalizador reducido (Mathur & Viswanath, 1974).

1.3.1.3. Ecuaciones Cinéticas sobre Superficies No Uniformes

a) Modelo Langmuir & Freundlich Generalizado

Otros mecanismos que no corresponden a ningún autor específico pueden encontrarse en la bibliografía, en las que se ha tenido en cuenta de alguna forma la heterogeneidad de la superficie, así podríamos destacar las expresiones señaladas por Kiperman (1964) en la forma

$$r = k \frac{\prod_j p_j^{n_j}}{\left(\sum_j K_j^i p_j\right)^l} \quad [\text{Ec. 1.20}]$$

donde p_j denota las presiones parciales de las especies que participan en el proceso, mientras k , n_j , K_j^i , l son constantes a determinar. En estas expresiones se pretende combinar las propuestas de "modelo de potencia" con la adsorción de las especies químicas en el catalizador. En una reciente publicación Kiperman y col. (1989) polemiza abiertamente con Boudart sobre la validez de las ecuaciones propuestas según este método y su amplia aplicación a numerosos procesos.

b) Modelos utilizando otras isothermas de adsorción

Los modelos cinéticos hasta ahora comentados han considerado como isoterma de adsorción la presentada por Langmuir, sin embargo, no existe ninguna justificación para utilizar esta isoterma, es más, su deducción se realiza sobre la base de una superficie catalítica uniforme y homogénea, en la que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí. Estas hipótesis se consideran ideales dado que numerosos estudios (Boudart, 1962) (Ozaki y col., 1960) (Otto & Shelef, 1969) han puesto en evidencia tal afirmación. Esta situación supone admitir que el calor de adsorción es constante, independientemente del grado de recubrimiento.

Las isothermas de Temkin o Freundlich también se pueden utilizar para construir modelos cinéticos, sustituyendo las expresiones del grado de recubrimiento obtenido por estas isothermas, en las correspondientes ecuaciones de velocidad de reacción, en modo semejante al que se indica en la tabla 1.1. Corma y col. (1987b, 1988d) al aplicar a una serie de ejemplos recopilados de la bibliografía estos supuestos, han llegado a la conclusión de que el uso de las isothermas de adsorción No ideales de Temkin y Freundlich, en la elaboración de

los modelos cinéticos en catálisis heterogénea, está, cuando menos, igualmente justificado que la de Langmuir, ya que el nivel de ajuste alcanzado es muy similar, con unos valores de los parámetros energéticos del mismo orden de magnitud, y sólo en aquellos catalizadores con una alta densidad de centros activos y con una clara heterogeneidad, las expresiones de Langmuir & Hinshelwood ajustan los datos más pobremente que las deducidas a partir de las isothermas de Temkin o Freundlich.

La observación, bastante común, de que la cinética catalítica clásica (LHHW) describe adecuadamente los datos obtenidos en superficies no uniformes se ha venido considerando como una paradoja (Boudart, 1956) ya que ello supone que: o para muchos de los procesos reales las condiciones supuestas por Langmuir en la deducción de su isoterma, se cumplen en un grado mayor de lo esperado, bien por que el grado de recubrimiento se refiere a un grupo reducido de centros que puede ser activo en el momento de la reacción y representan una fracción muy pequeña del total de centros teóricamente disponibles; o por el contrario el que los datos cinéticos recopilados ajusten bien las expresiones de cinética clásica (LHHW) es sólo debido a la enorme flexibilidad de los modelos cinéticos basados en la isoterma de Langmuir que tienen tres o más parámetros (Weller, 1975).

1.3.2. PROCEDIMIENTO PARA PROPONER CINÉTICAS DE REACCIÓN

Hougen & Watson (1947) sistematizaron una serie de pasos a seguir para obtener una expresión adecuada para la velocidad de reacción de un proceso, a partir de datos obtenidos en el modo diferencial, y que pueden ser resumidos en :

1) Proponer una serie de procesos de adsorción, reacción de superficie y desorción que, cuando combinados, den la reacción global. Esto es una propuesta de mecanismo, y al menos que todos los intermedios de reacción sean conocidos, es una aproximación macroscópica.

2) Elegir uno de los procesos (una reacción de superficie entre especies adsorbidas de acuerdo al concepto de Hinshelwood, o reacción entre especies adsorbidas y moléculas de la fase fluida, de acuerdo con la teoría de Eley & Rideal, etc...) para controlar la velocidad de reacción. Esto también es una suposición si sólo se dispone de datos cinéticos globales. Queda claro con ello que los pasos de transferencia de calor, masa y procesos de adsorción y desorción son relativamente rápidos, y que sólo un paso de la secuencia global es el limitante de la velocidad.

3) Suponer que una ley de acción de masas convencional se aplica a tales reacciones de superficie.

4) Asumir que alguna isoterma (principalmente la de Langmuir) relaciona correctamente la concentración de las especies fijadas a la superficie con la presión parcial o concentración observable de todas las especies en el reactor.

5) Desarrollar una ecuación de velocidad intrínseca desde los postulados anteriores con la premisa adicional de que el recubrimiento de la superficie total de las especies adsorbidas es menor que el correspondiente a una capa monomolecular.

Es muy frecuente que tras la aplicación de tales sugerencias se obtengan varias posibles ecuaciones de velocidad, que satisfaciendo estos principios generales, puedan ser utilizadas para el proceso seleccionado. En la medida en que dicho proceso sea más complejo, generalmente, el número de ecuaciones de velocidad posibles aumenta, ya que habrá que relacionar posibles efectos parciales. Por ello se hace necesario establecer criterios de selección.

1.3.2.1. Discriminación de modelos cinéticos

Los análisis cinéticos basados en modelos mecanísticos tienen dos objetivos prioritarios : por una parte discriminar entre modelos rivales y por otra

estimar los parámetros del modelo obtenido.

Los criterios más utilizados para discriminar entre modelos rivales se basan en :

i) Confrontación de los datos con los modelos. Ya que las relaciones entre conversión y tiempo espacial son generalmente demasiado complejas, se prefiere efectuar esta confrontación en las bases de las ecuaciones cinéticas mismas, así Yang & Hougen (1950) observaron que las relaciones entre las velocidades iniciales (velocidad a conversión cero) y la presión total, eran características para el mecanismo de velocidad subyacente y por ello del modelo cinético. Tales relaciones características fueron también observadas entre las velocidades iniciales y la composición del alimento, aunque en forma menos pronunciada. Posteriormente, Kitrell (1970) extendió el criterio de dependencia con la presión total, a las velocidades obtenidas también a conversiones finitas.

ii) El uso de parámetros no intrínsecos, que no aparecen en las propias ecuaciones de velocidad y que son introducidos, únicamente, con el propósito de facilitar la selección entre un cierto número de modelos (Kitrell, 1970).

iii) Restricciones físico - químicas, ya que los coeficientes cinéticos y de adsorción tienen que ser positivos, de forma que tal y como señalan Hougen & Watson (1947), deben ser rechazados aquellos modelos con parámetros negativos, Chou (1958) señaló, no obstante, que estos parámetros deberían ser comprobados estadísticamente. Además las correlaciones de dichos parámetros con la temperatura deben ser significativas y se debe obtener, una energía de activación positiva y una(s) entalpía(s) de adsorción negativa(s).

iv) Bondad del ajuste, si después de aplicar los anteriores criterios queda más de un modelo en competición, el que exhiba una suma de cuadrados de residuos más pequeña es normalmente seleccionado.

La discriminación puede ser llevada a cabo después de que todos los datos hayan sido obtenidos o secuencialmente, esto es, a medida que se van realizando los experimentos. Box & Hill (1967) señalaron la importancia del diseño de experimentos en catálisis heterogénea, sobre todo con el fin de discriminar entre modelos cinéticos rivales. Con el fin de analizar la adecuación de las ecuaciones representativas de cada modelo a los datos iniciales recopilados, se establece un criterio de diseño comparado que permite evaluar la probabilidad asociada a tales modelos de los datos experimentales. A partir de estos resultados se pueden ir planificando nuevos experimentos, considerando las variables independientes que extremen el criterio de diseño y que lógicamente incidirán en mayor medida en aquel modelo que resulte más representativo del conjunto de datos disponible. Los datos obtenidos con estos experimentos se unirán a los ya disponibles, aplicando de este modo un criterio iterativo para la discriminación de modelos, hasta que sólo uno de entre los propuestos resulte con una probabilidad asociada mucho mayor que el resto.

En muchos estudios cinéticos industrialmente importantes, los datos experimentales obtenidos corresponden a velocidades globales, desde las cuales los efectos de transporte han de ser separados para obtener una expresión intrínseca de la velocidad de reacción. Con sólo esta clase de información experimental no es sorprendente que las extensas y severas suposiciones dadas no puedan ser probadas. Experimentos adicionales, tales como: adición de productos al alimento, medida de velocidades iniciales (en un reactor diferencial) sobre un amplio rango de concentraciones, estudios dinámicos implicando cambios periódicos en concentraciones, pueden mejorar la ecuación de velocidad final y contribuir quizás a la verificación de las suposiciones efectuadas. Sin embargo, incluso con tal información auxiliar parece aventurado afirmar que un mecanismo ha sido determinado. Sólo un conocimiento de las especies intermedias, lo cual significa las especies existentes en la superficie del catalizador durante la reacción y cómo estas interactúan, puede dar una confianza completa acerca de los postulados hechos en los items 1 y 2 del apartado 1.3.2.

1.4. ANALISIS DE LOS PARAMETROS OBTENIDOS EN LAS ECUACIONES CINÉTICAS

Si al ajustar datos experimentales por medio de ecuaciones de velocidad de reacción, obtenemos de dichas expresiones una serie de parámetros que pueden relacionarse con los dos tipos de procesos que principalmente se consideran: el proceso de reacción química entre las especies reactivas en el catalizador y el proceso de adsorción / desorción de las mismas. Los valores de tales constantes (cinéticas, adsorción, etc.), de acuerdo con las interpretaciones físicas tácitamente aceptadas en todos los modelos deben resultar positivas; en caso contrario la aplicación de tales técnicas de análisis de datos cinéticos carecería de fundamento.

Otros parámetros de gran interés son obtenidos de la variación de tales constantes con las variables del proceso, especialmente la temperatura, dado que permite conocer los cambios energéticos y entrópicos asociados a cada uno de los pasos elementales analizados.

El objetivo primordial de la deducción de todas estas constantes es delimitar la influencia de las variables de operación en la cinética de la reacción y su posterior aplicación a otros procesos o catalizadores donde sea de esperar un comportamiento cinético similar. La correcta determinación de las mismas requiere, en muchas ocasiones, el uso de métodos estadísticos secuenciales, aplicando técnicas de diseño de experimentos a fin de mejorar la estimación de los parámetros del modelo seleccionado, en forma similar a la ya indicada en el apartado anterior, con ello se pretende reducir la incertidumbre asociada a los parámetros de la ecuación. No obstante, la falta de criterios estadísticos adecuados para la evaluación del ajuste de funciones matemáticas no lineales, hace que algunos experimentadores hayan "microconstruido la población y precisión de los datos cinéticos, y consecuentemente se obtengan, en algunas ocasiones, resultados que pueden parecer sorprendentes" (Himmenblau, 1970). Además, se puede llegar a conclusiones erróneas al pretender desentrañar toda

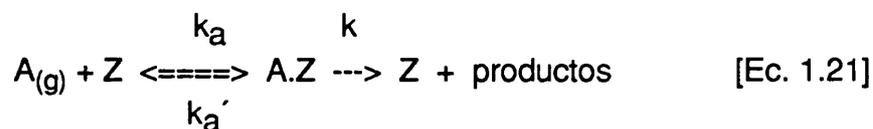
la complejidad de un proceso catalítico heterogéneo en base a los valores calculados para tales constantes.

Por todo ello, parece interesante analizar el significado e interpretación general de los parámetros que aparecen en las ecuaciones cinéticas, para dilucidar si tal y como señalaremos en los objetivos de la presente investigación pudieran deducirse consecuencias que pudieran ser de ayuda, al complejo problema de la caracterización de catalizadores.

1.4.1. PARAMETROS CINETICOS

1.4.1.1. Constante cinética

Dado un proceso reactivo simple que ocurre sobre la superficie de un catalizador



donde A es una especie gaseosa reactante, Z es un centro activo de la superficie del catalizador, A.Z es una molécula adsorbida antes de la reacción.

LLamaremos constante cinética, k, al valor de la velocidad intrínseca de transformación de la molécula adsorbida en los productos de la reacción. El valor de la constante dependerá en gran medida de la temperatura del proceso y de la facilidad de formación del complejo activado de la reacción, así como de la concentración de centros activos, y otras condiciones de operación. Su determinación requiere un cuidadoso análisis del proceso, ya que en algunas ocasiones existe la tendencia a referir a este concepto al resultado directo de los ajustes de los datos cinéticos, sin distinguir que el valor suministrado es el resultado operacional de diversas constantes, así como que sus unidades dependerán del modelo cinético considerado.

Uno de los análisis que con más frecuencia se realiza con la constante cinética es su variación con la temperatura del proceso. Generalmente se aplica la expresión general de Arrhenius [Ec. 1.1]; no obstante un análisis más riguroso de tal relación a partir de la teoría del estado de transición (Glasstone y col., 1941) aplicada en este caso al esquema propuesto por la ecuación [Ec. 1.21] supondría considerar la expresión

$$k = L \frac{k_B T}{h_P} \exp\left(\frac{\Delta S_0^{++}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_0^{++}}{R T}\right) \quad [\text{Ec. 1.22}]$$

donde L es la densidad de centros activos del catalizador, h_P la constante de Planck, y ΔS_0^{++} , ΔH_0^{++} son : entropía y entalpía de formación del complejo activado de reacción referida a los reactantes.

Si comparamos esta expresión con la ecuación de Arrhenius [Ec. 1.1] podemos determinar que

$$A_0 = L \frac{k_B T}{h_P} \exp\left(\frac{\Delta S_0^{++}}{R}\right) \quad [\text{Ec. 1.23}]$$

$$E_a = \Delta H_0^{++} \quad [\text{Ec. 1.24}]$$

Luego, al efectuar un análisis de la variación de la constante cinética con la temperatura, considerando la ecuación [Ec. 1.22], la representación semilogarítmica sería una curva, en lugar de la recta habitual. No obstante, sobre el rango de temperaturas típicamente empleado (100 K) tal curvatura es pequeña comparada con el error experimental de las medidas cinéticas. Así mismo, en la mayoría de los procesos en los que la etapa de reacción superficial es la limitante de la velocidad del proceso, el valor del término exponencial de la entalpía eclipsa en gran medida la variación de los otros términos. Por todo ello es práctica habitual aplicar la expresión general de Arrhenius del modo genérico dado por la ecuación [Ec. 1.1].

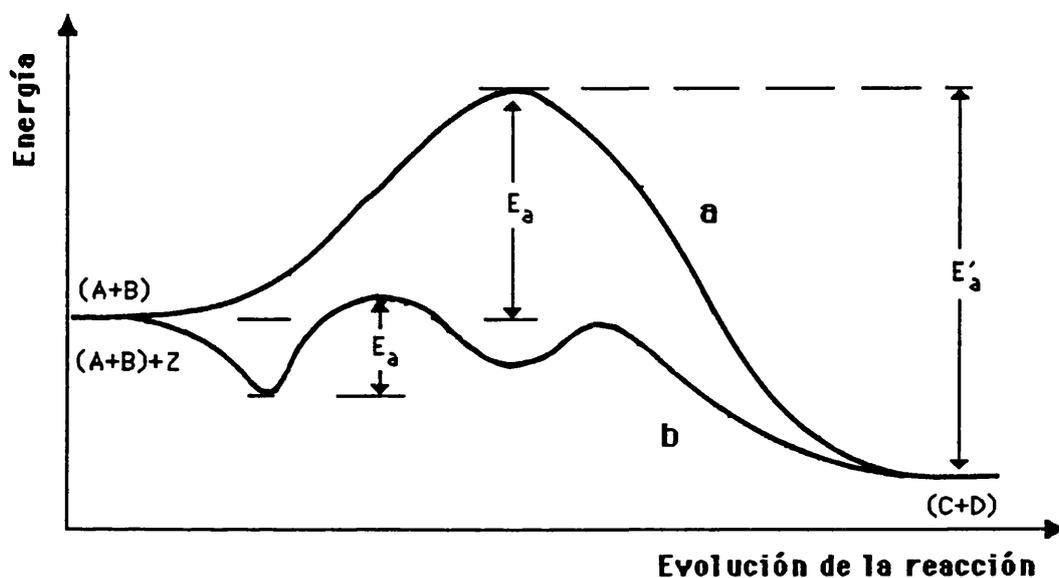
1.4.1.2. Energía de Activación

El parámetro E_a obtenido en la ecuación de Arrhenius se considera una buena aproximación de la entalpía de activación del proceso, ΔH_0^{++} , y se interpreta como una constante positiva que tiene dimensiones de energía e indica el valor energético que un sistema debe poseer para que la reacción se lleve a cabo (Maatman, 1980). Esta conclusión parece razonable cuando el término $\exp(-E_a/RT)$ corresponde a la fracción de moléculas que poseen una energía al menos tan grande como E_a , y por ello, este parámetro corresponde más a un umbral de energía que a la altura de la barrera energética necesaria para la activación del proceso.

Esquemáticamente puede establecerse un diagrama de energía correspondiente a la evolución de la reacción, en el que se haga patente esta barrera energética (figura 1.2). En este diagrama se ha representado un proceso bimolecular en el que los reactivos A y B se transforman en los productos C y D. El esquema indica que los reactivos (A + B) son menos estables que los productos (C + D), ya que la energía de los productos es menor que la de los reactivos, y la reacción libera energía, es decir, es exotérmica. Para que el choque sea eficaz, las moléculas de los reactivos (A + B) deben alcanzar el nivel de energía representado por la cima del perfil energético dado en la figura 1.2(a), que corresponde a la formación del complejo activado. En este gráfico se observa que E_a (curva a) representa la diferencia entre el nivel energético medio de las moléculas de los reactivos y el del complejo activado. Si imaginamos una reacción inversa, es decir, la reacción de las moléculas (C + D) para dar las moléculas (A + B), la energía de activación E_a' (curva a) sería mayor que antes, puesto que el nivel energético medio de las moléculas (C + D) es menor que el de las moléculas (A + B), pero el complejo activado que intervendría en esta reacción es idéntico al de la reacción directa.

FIGURA 1.2

Evolución energética del sistema reactivo ($A+B \rightarrow C+D$):
(a) sin catalizador ; (b) con catalizador (Z)



Ahora bien la introducción de un catalizador provoca una modificación sustancial en la energía del sistema de reacción, tal y como se muestra en la figura 1.2(b), de ella se deduce que la quimisorción de las especies A y B (o sólo de un componente) origina una disminución significativa de la energía del sistema, dado que como se ha señalado anteriormente los procesos de quimisorción suelen ser exotérmicos, luego, la reacción puede transcurrir por un nuevo camino (curva b) con una energía de activación más baja E'_a (curva b) a través de un nuevo estado de transición adsorbido, que no puede formarse en el caso de reacción sin catalizador (curva a), donde el máximo de energía es más pronunciado y le corresponde una barrera de activación mayor E_a (curva a). La diferencia entre las energías de activación de uno y otro caso, indica la variación

en la energía potencial entre el estado activado en la fase gas y en la superficie, y por lo tanto igual al calor de adsorción del complejo activado.

La figura 1.2 ha sido construida para una aceleración favorable del proceso, dado que si las especies A y B fueran quimisorbidas al catalizador más fuertemente, entonces la entalpía diferencial de adsorción se haría más elevada y la barrera energética para la formación del complejo activado de superficie aumentaría, con lo que no se favorecería tanto la velocidad del proceso.

a) Energía aparente de activación

En aquellos casos en que las ecuaciones cinéticas tienen una forma muy compleja tendremos que analizar directamente la variación de la velocidad de reacción del proceso global con la temperatura del proceso; en tal caso se obtiene un valor de la energía de activación que recibe el nombre genérico de energía aparente de activación, E_{app} , y el correspondiente factor aparente preexponencial A_{0app} .

También en aquellas ocasiones en que no se efectúa un estudio cinético completo, bien por la complejidad del mismo, bien por que no sea el objetivo del trabajo, como es el caso de procesos de craqueo catalítico de fracciones pesadas del petróleo donde el alimento está constituido por una mezcla de hidrocarburos de distinta longitud de cadena, por lo cual estimar constantes diferenciadas de adsorción llevaría a expresiones con un excesivo número de parámetros (Pachovsky & Wojciechowski, 1975); se obtiene de igual forma una energía aparente de activación al agrupar operacionalmente constantes cinéticas y de adsorción. En estos casos la energía aparente de activación dependerá de las constantes que agrupe y del modelo de reacción utilizado en el ajuste de los datos cinéticos. Así para un caso sencillo de proceso monomolecular resultaría

$$E_{app} = E_a + \Delta H_{ad}$$

siendo ΔH_{ad} el calor de adsorción; pero si el proceso fuera bimolecular, o la adsorción fuera con disociación, etc.. la relación se modifica según el modelo que se aplique. Podría por ello producirse el caso en que el valor de la energía aparente de activación resultara ser muy pequeño, y por lo tanto la constante cinética aparente no se modificara con la temperatura, llegando con ello a erróneas conclusiones.

b) Heterogeneidad de la superficie catalítica

La ya señalada heterogeneidad de la superficie catalítica, puede conducir a variaciones en la configuración y estado energético de las especies adsorbidas en las diferentes partes de la superficie. Tales variaciones han sido propuestas para justificar la disminución del calor de adsorción con el recubrimiento observado en muchos adsorbatos y el efecto de compensación en catálisis (Bond, 1962). Como las reacciones catalíticas implican especies adsorbidas, la heterogeneidad superficial debería tener un pronunciado efecto en la energía de activación de estas reacciones. La velocidad de reacción global será, por tanto, la suma de las velocidades de las reacciones concurrentes, cada una de las cuales procede a diferente energía de activación en diferentes partes del catalizador. A pesar de esta probable complejidad las energías de activación son comúnmente deducidas considerando la velocidad global como si fuera gobernada por una energía de activación simple. Las diferencias en la velocidad surgen únicamente cambios en el efecto energético y número de las especies reactivas, de acuerdo con las diferencias en entalpías y entropías de activación y adsorción.

Constable (1925) y más ampliamente Cremer & Schwad (1929) dedujeron al asumir una superficie heterogénea con N_i centros del tipo i , en los cuales la energía de activación para una reacción particular es E_i , que la velocidad global del proceso vendrá dada por la expresión

$$r = \sum_i A \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \cdot N_i \quad [\text{Ec. 1.25}]$$

en la cual se hace la suposición de que los centros son estrictamente ocupados en el orden de sus energías decrecientes, y así los centros de una clase i estarán o completamente llenos o completamente vacíos, es decir aquellos tipos de centros cuya energía de activación sea menor, que corresponden a los centros más energéticos serán ocupados antes que los centros con una energía de activación mayor. Asimismo el factor preexponencial A es supuesto constante en todos los centros, lo cual es posible si se considera que el mecanismo de reacción es el mismo, independientemente del tipo de centro utilizado, y la variación entrópica del proceso de formación del complejo activado no sufrirá grandes cambios.

Si se supone que la distribución de energía es continua entre un límite inferior, E_1 y superior E_2 , el sumatorio de la ecuación [Ec. 1.25] puede ser reemplazado por una expresión integral en la forma

$$r = \int_{E_1}^{E_2} A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \left(\frac{d(N(E))}{dE}\right) \cdot dE \quad [\text{Ec. 1.26}]$$

donde $d(N(E))/dE$ es la función de distribución de centros según la energía de activación. Constable (1925) argumentó diversas razones para considerar la función de distribución en forma exponencial, de modo que

$$\frac{d(N(E))}{dE} = j_1 \cdot \exp\left(\frac{E}{j_2}\right) \quad [\text{Ec. 1.27}]$$

donde j_1 y j_2 son constantes. Sustituyendo en la expresión anterior y resolviendo la integral obtenemos que

$$r = \frac{A j_1}{g} [\exp(-gE_1) - \exp(-gE_2)] \quad [\text{Ec. 1.28}]$$

donde $g = ((1/RT) - (1/j_2))$. Si la distribución de energías de activación es amplia se cumplirá que $\exp(-gE_1) \gg \exp(-gE_2)$ (Clark, 1971), y entonces

$$r = \frac{A j_1}{\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{j_2}\right)} \exp\left(\frac{E}{j_2}\right) \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 1.29}]$$

El *primer* punto a destacar de esta ecuación es que la reacción parece tener lugar exclusivamente en los centros de mayor actividad, esto es, con menor energía de activación, con lo cual a medida que los centros se hacen menos activos energéticamente hablando y con ello la energía de activación aumenta progresivamente, su influencia en la velocidad del proceso es inapreciable; lógicamente la ecuación [Ec. 1.29] corresponde a una cinética de orden cero, pero puede aplicarse este mismo razonamiento a otros tipos de cinéticas. No obstante, y dado que no existe ninguna evidencia experimental respecto a la forma de la función de distribución de centros, otros autores como Halsey (1949), Brundage & Parravano (1963), Anderson & Baker (1971) han propuesto otro tipo de expresiones.

El *segundo* punto a considerar es la posibilidad de un efecto de compensación entre la energía de activación y el logaritmo del factor preexponencial de la ecuación [Ec. 1.1].

1.4.1.3. Efecto de compensación

El efecto de compensación viene determinado por la relación lineal, que entre la energía de activación y el logaritmo del factor preexponencial, han puesto de manifiesto numerosos autores (Galwey, 1977), (Ranganathan y col., 1977), (Conner, 1982), (Schwab, 1983), (Cremer, 1955), (Linert & Sapunov, 1988), (Campelo y col., 1986), (Exner, 1972) y que viene determinado por la

expresión

$$E = c_1 \cdot \ln A_0 + c_2 \quad [\text{Ec. 1.30}]$$

donde c_1 y c_2 son constantes características del grupo particular de reacciones seleccionado. Como consecuencia de ello, el aumento o disminución de la energía de activación en un proceso, es "compensado" por un cambio, en el mismo sentido, en el factor preexponencial.

Numerosos investigadores han tratado de explicar este efecto, desde que en 1923 Constable describiera por primera vez este fenómeno en un proceso de deshidrogenación de etanol sobre diversos óxidos de cobre, no encontrándose, de momento, una única explicación general a esta relación, aunque algunas razones han sido repetidas con asiduidad :

- Superficie catalítica heterogénea energéticamente, (Bond,1962).
- Más de un tipo de superficie activa, (Feates y col., 1974).
- Relación entre Entalpía y Entropía, (Kemball, 1951).
- Cambios en los niveles de energía del estado de transición (Conner, 1982).

Sin embargo, tal y como manifiesta Galwey (1977) pueden conjugarse varios factores, de los mencionados anteriormente u otros menos significativos, en los procesos seleccionados para así determinar que diversos procesos reactivos sobre un mismo catalizador o un mismo proceso reactivo sobre diversos catalizadores mantengan este efecto de compensación.

Esta relación de compensación, que regula la variación de los parámetros de Arrhenius, genera en las gráficas: logaritmo de la constante cinética frente a la inversa de la temperatura del proceso, un efecto llamado isocinético, que consiste en la confluencia de todas las líneas rectas obtenidas, por los diferentes procesos en un punto tal que corresponde a una temperatura llamada Isocinética (T_i) a la cual todas las reacciones analizadas ocurrirían a una misma velocidad (a iguales condiciones de adsorción). Ahora bien, el valor de T_i

puede no tener un significado fundamental y en muchos casos no ser experimentalmente accesible. Un caso interesante se puede plantear cuando la temperatura isocinética está dentro del rango de investigación dado que se producirá en dicho punto una inversión de las velocidades relativas de reacción.

Los parámetros obtenidos en la ecuación [Ec. 1.30] están relacionados con la temperatura isocinética de los procesos analizados, de tal modo que la pendiente de la línea de compensación, c_1 , viene relacionada con la temperatura isocinética, T_i , mediante la relación

$$T_i = \frac{c_1 \ln(10)}{R} \quad [\text{Ec. 1.31}]$$

con lo cual es fácil determinar a que condiciones de temperatura se podría localizar el efecto isocinético, para saber si está dentro del rango experimental del proceso. Por su parte la ordenada en el origen, c_2 , viene relacionada con la constante de velocidad, $\log k_i$, que corresponde a la temperatura isocinética, según la relación

$$\ln k_i = \frac{c_2}{c_1} \quad [\text{Ec. 1.32}]$$

con lo cual disponemos de los parámetros adecuados para determinar las coordenadas del efecto isocinético.

Aunque no siempre se señala los procesos catalíticos que exhiben un efecto de compensación, generalmente poseen algunas características comunes: reactante, producto, cambios químicos globales, catalizador, etc...; donde uno o más de estos factores suministra el parámetro unificador de las diversas reacciones relacionadas. La extensa revisión sobre el tema de Galwey (1977) y otras aportaciones más específicas (Campelo y col., 1986), (Schwab, 1983), (Kera & Negoro, 1986), (Bautista y col., 1987), etc., ponen de manifiesto el

cumplimiento del efecto de compensación en un gran número de sistemas; no obstante, en algunos casos, errores experimentales y de cálculo pueden ocasionar un enmascaramiento de tal tendencia y sobre todo dificultar la observación del efecto isocinético en el conjunto de procesos relacionados.

1.4.1.4. Factor Preexponencial de Activación. Entropía de Activación

El factor preexponencial, tal y como recoge la expresión [Ec. 1.23] viene determinado por la entropía del proceso de activación, número de centros activos, temperatura y factor de frecuencia. Su valor depende pues del tipo de proceso que se esté considerando, lo cual afecta en gran medida a su orden de magnitud. Así Baetzold & Somorjai (1976) encontraron que los valores calculados para A_0 , podían ser usados para determinar el paso limitante en reacciones de superficie. Factores preexponenciales típicos para una cinética de pseudoprimer orden para varios pasos limitantes de velocidad están comprendidos entre:

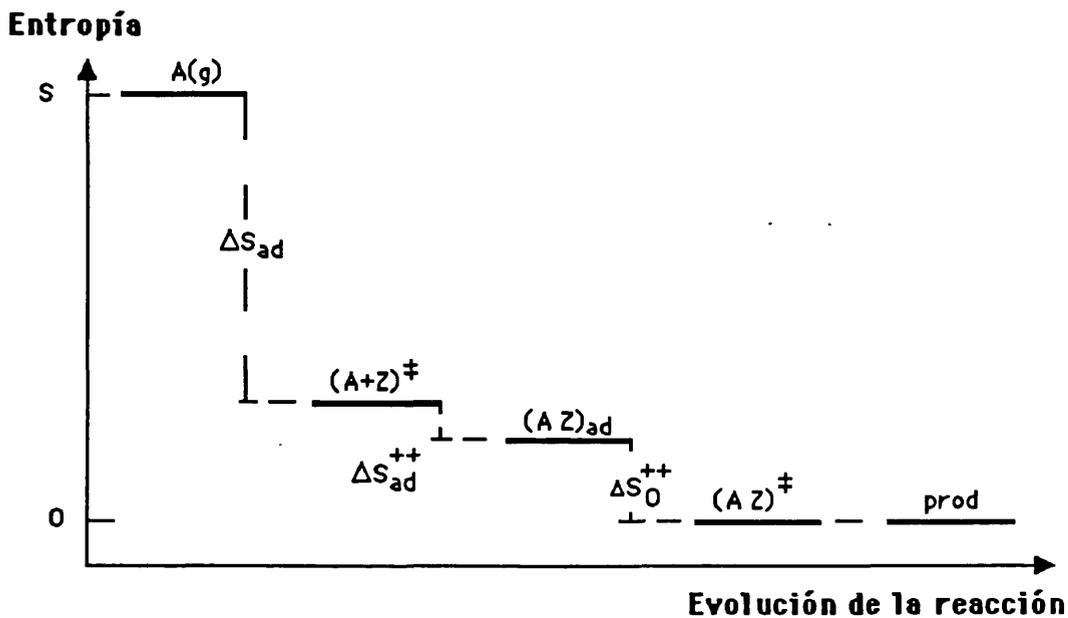
adsorción	10^2	—	10^4
difusión	10^7	—	10^{11}
reacción de superficie	10^{12}	---	10^{13}
desorción	10^{13}	---	10^{14} (en s ⁻¹)

sin embargo, cuando aumenta el orden de la reacción de superficie el valor del factor preexponencial disminuye ostensiblemente, en varios órdenes de magnitud, por ello hay que llevar sumo cuidado en la interpretación que se hace de este tipo de datos.

Cabría preguntarse que factor puede influir de tal manera en el valor de A_0 para que sus modificaciones sean tan elevadas. Parece tras un somero examen de la ecuación [Ec. 1.23] que se deba principalmente al factor entrópico. Es lógico suponer que la pérdida de grados de libertad de la molécula gaseosa, para quedar primeramente adsorbida y después reaccione a productos se

FIGURA 1.3

Variación de la entropía de reacción en un sistema reactivo catalítico heterogéneo simple



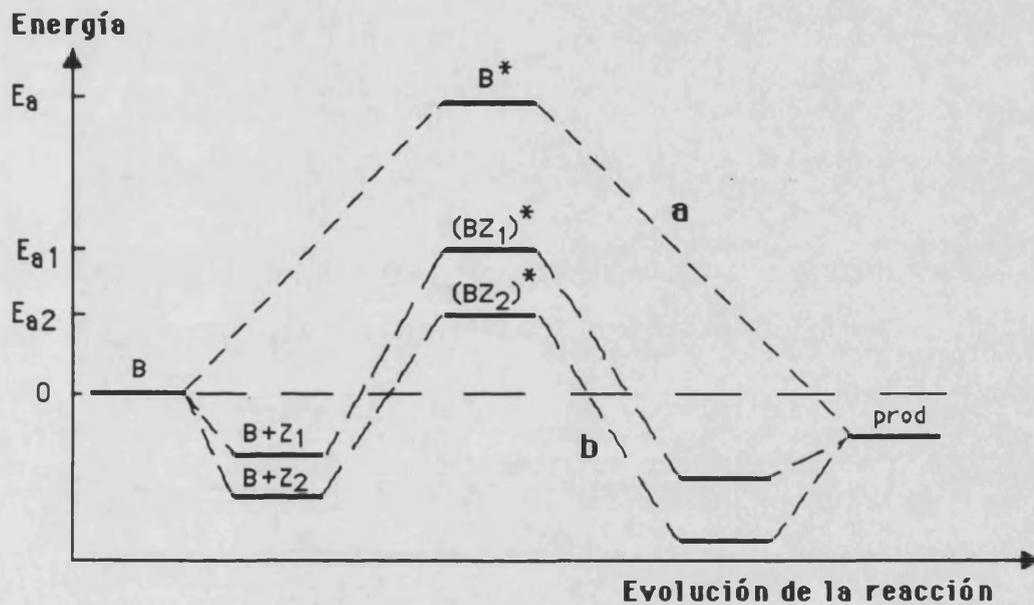
traducirá en una significativa modificación de la entropía de la molécula. Así en el diagrama adjunto (figura 1.3) se relaciona el nivel de entropía de un proceso simple [Ec. 1.21]. En él se indica por S la entropía molar del gas A a la presión y temperatura del proceso, las pérdidas de entropía señaladas corresponden a los procesos de : ΔS_{ad} paso desde la fase gas hasta el estado de activación de adsorción; ΔS_{ad}^{++} la molécula queda perfectamente adsorbida y por último ΔS_0^{++} formación del complejo activado de reacción, tras el cual los productos de reacción se desorben. A cada uno de estos procesos le corresponde una diferente variación de entropía. Así la señalada como ΔS_{ad} representa la mayor parte de la entropía perdida en el proceso, ya que corresponde a la etapa donde más grados de libertad se pierden. Por otra parte los cambios en ΔS_{ad}^{++} y ΔS_0^{++}

serán mucho menos significativos y en algunos casos lo suficientemente pequeños para que puedan ser eliminados, sin embargo Maatman (1981) señala que tales simplificaciones no son necesarias y propone algunos métodos para estimar las contribuciones parciales de entropía al proceso global.

Ahora bien este diagrama de entropía justificaría sólo en parte las variaciones del parámetro preexponencial, dado que tal y como indican Baetzold & Somorjai (1976) las modificaciones en A_0 no sólo son debidas a cambios en el paso limitante de la velocidad del proceso sino también a modificaciones en el modelo cinético utilizado para ajustar los datos de velocidad de reacción, lo cual supone efectivamente que para aquellos procesos en los que el complejo activado de reacción sea más fácil de formar, por ejemplo el complejo activado se forma por reordenación de enlaces en la propia molécula reactiva, la variación de entropía correspondiente será menor que en aquellos casos en que la formación del complejo activado sea más compleja, por requerir la constitución del complejo activado la participación de varias moléculas. También habría que considerar que la heterogeneidad del catalizador podría afectar a la entropía, así por ejemplo si consideramos el diagrama de energía para un paso elemental en una reacción (Cremer, 1955) tal y como se muestra en la figura 1.4. En una reacción que ocurre sin catalizador desde un reactante B a unos productos, por medio de un complejo activado que llamaremos B^* . El nivel de energía del estado activado se hace $(BZ_1)^*$ en presencia del catalizador (Z_1) , y $(BZ_2)^*$ con el catalizador (Z_2) , el cual interactúa con el reactante más fuertemente que el catalizador (Z_1) , por ello, el estado activado $(BZ_2)^*$ es colocado en un nivel mucho más bajo que $(BZ_1)^*$; esto es, $B^* > (BZ_1)^* > (BZ_2)^*$. Por lo tanto, la energía de activación en el catalizador (Z_1) , E_{a1} determinada desde la figura, es mayor que la necesaria con el catalizador (Z_2) , E_{a2} . El cuanto vibracional para el enlace formado entre el complejo activado y la superficie catalítica puede ser excitado más fácilmente en el catalizador (Z_1) , comparado con el (Z_2) , esto es, $S_1^* > S_2^*$, lo que sugiere una relación entre la entropía de activación $\Delta S_1^* >$

FIGURA 1.4

Diagrama de energía para un proceso reactivo elemental cuando la reacción ocurre en : (a) fase homogénea, (b) en fase heterogénea con un catalizador que actúa débilmente (Z_1) o fuertemente (Z_2)



ΔS^*_2 , en el mismo sentido que la entalpía de activación del proceso.

De este modo Maatman (1980) en una extensa revisión sobre el tema, propone una serie de expresiones que permiten determinar según el modelo cinético considerado la expresión más adecuada para valorar tal variación entrópica, utilizando las funciones de partición correspondientes a los fenómenos de vibración, traslación, rotación, etc.. tal y como determina la termodinámica estadística. No obstante, de su trabajo parece concluirse que para muchos de los sistemas reactivos analizados la variación de entropía del complejo activado puede considerarse cero o cuanto menos poco significativa.

1.4.1.5. Densidad centros activos de un catalizador

Cuando se trabaja con catalizadores sólidos es de gran importancia determinar la densidad de centros activos en el proceso reactivo, L , es decir el número de centros que participan en la reacción por centímetro cuadrado de superficie libre o gramo de catalizador. Se puede obtener una estimación de tal magnitud, bien a partir de la expresión [Ec. 1.23] del factor preexponencial de activación, de acuerdo con la expresión

$$L = \frac{C}{v} \cdot A_0 \quad [\text{Ec. 1.33}]$$

donde $C = \exp(-\Delta S_0^{\ddagger}/R)$ y v , factor de frecuencia, es igual a $k_B T/h_P$; o bien a partir de la propia ecuación de velocidad de reacción; así suponiendo un modelo de reacción por adsorción simple de la forma

$$r = k \theta$$

se puede obtener, al relacionar las expresiones [Ec. 1.22] y [Ec. 1.23] que

$$L = \frac{C}{v} \cdot \frac{r \exp(E/RT)}{\theta} \quad [\text{Ec. 1.34}]$$

Hay que señalar que esta expresión es altamente dependiente de la energía de activación obtenida, por lo que una pequeña variación en su medida origina, a veces, modificaciones de algún orden de magnitud en el valor de L . Maatman (1976) de forma independiente sugiere otra expresión para estimar la densidad mínima de centros activos, en la forma

$$L = 3,77 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{r (TM)^{1/2}}{p} \quad [\text{Ec. 1.35}]$$

que es útil para aquellos casos en que sólo se adsorbe una especie reactiva.

Los valores de L determinados por estas relaciones deducidas a partir de la teoría del estado de transición (TST), nos va a dar una referencia sobre el número de centros de un catalizador que serían necesarios teóricamente para las condiciones de operación elegidas, utilizando la energía de activación del proceso deducida experimentalmente. Este número de centros no distingue ni fuerza ni calidad de los mismos, por lo que nos da una indicación aproximada de los que intervienen en el proceso cinético, que serán diferentes del número de centros que participan en un proceso de adsorción sobre este mismo catalizador.

Las expresiones [Ec. 1.34] y [Ec. 1.35] pueden ser utilizadas indistintamente y ambas dependen en gran medida del modelo cinético utilizado, dado que tal y como hemos señalado en el apartado anterior la entropía de activación varía según el modelo seleccionado. Por ello Maatman (1980) utiliza estas expresiones con el fin de discernir entre modelos cinéticos rivales en un proceso reactivo, analizando los valores obtenidos para la densidad de centros según distintas expresiones del parámetro entrópico C . Así establece una serie de criterios que según él permiten seleccionar que tipo de adsorción tiene lugar, y cual sería el paso controlante de la velocidad del proceso. No obstante en muchos de los casos que analiza no siempre se obtiene una clara discriminación, aunque si parece claro que los modelos que son eliminados por este procedimiento son claramente inviables.

En una línea similar Corma y col. (1988d) han establecido que esta magnitud de la densidad de centros toma sentido cuando es comparada con otras medidas experimentales independientes del número de centros activos del catalizador, y sobre todo si se conoce cuales son los principios activos que actúan en el proceso reactivo, tal sería el caso de catalizadores ácidos o básicos, de metales soportados sobre inertes, etc... Es de notar que, en general, el número de centros obtenidos por procedimientos fisicoquímicos resulta muy superior al determinado cinéticamente, de manera que por término medio, sólo uno de cada 10^6 centros medidos es activo para la reacción, lo cual redundaría la idea ya comentada anteriormente de que sólo una parte muy pequeña de los centros de

un catalizador son realmente activos en el proceso reactivo. Si los centros estuviesen distribuidos uniformemente sobre el catalizador, por ejemplo sobre una red cristalina, la distancia entre ellos sería lo suficientemente elevada para que el postulado correspondiente utilizado en la deducción de la isoterma de Langmuir pueda cumplirse en mayor medida que lo esperado, lo cual justificaría en parte la llamada paradoja cinética de catálisis heterogénea.

1.4.2. PARAMETROS ADSORCION

1.4.2.1. Constante de equilibrio de adsorción

Del ajuste de los datos cinéticos a expresiones de velocidad de reacción, del tipo LHHW (tabla 1.1), se obtienen valores de la constante de equilibrio de adsorción. Esta constante determinada a partir de datos cinéticos debe reflejar en mejor grado el comportamiento de adsorción del catalizador en las condiciones de reacción.

Ocasionalmente una mayor información sobre tal magnitud puede ser obtenida a través de medidas estáticas de adsorción y obtener así estimaciones de la constante de adsorción. Del ajuste de estos datos (cantidad adsorbida frente a la presión de equilibrio) a la isoterma de adsorción de Langmuir, o cualquiera de las señaladas en el apartado 1.2.7, se obtiene normalmente un parámetro de adsorción que recibe el nombre genérico de constante de equilibrio de adsorción, el cual viene a relacionar directamente las constantes de velocidad de adsorción y desorción

$$K = \frac{k_{ad}}{k'_{ad}} \quad [\text{Ec. 1.36}]$$

Desde luego los centros de adsorción activos catalíticamente pueden ser sólo una parte del número total de centros de quimisorción, así que las constantes de equilibrio de adsorción de medidas estáticas puede ser diferente

de la obtenida por medidas cinéticas. Similarmente la distinción entre mecanismo y modelo puede conducir a tales diferencias. También podría obtenerse una estimación de esta constante desde modelos ajustados a sistemas parecidos. Kabel & Johanson (1962) obtuvo medidas estáticas de adsorción de alcohol etílico, agua y éter etílico en una resina de intercambio iónico. Además, realizó medidas de velocidad de reacción para la deshidratación de etanol, en fase vapor, con la resina de intercambio iónico actuando como catalizador. Aparte de interesantes comentarios sobre las significativas diferencias obtenidas según el método utilizado, Kabel propuso utilizar las medidas indirectas de la constante de adsorción como estimación inicial para la determinación de las constantes de adsorción desde expresiones cinéticas, logrando con ello una convergencia más rápida.

Uno de los análisis que con más frecuencia es realizado con la constante de adsorción es su variación con la temperatura del proceso, aplicandose, generalmente la expresión de Van't Hoff [Ec. 1.13], que nos permite determinar la entalpía, entropía y energía libre de la adsorción.

1.4.2.2. Calor y Entropía de adsorción

Cuando un átomo o molécula gaseosa se adsorbe sobre una superficie, se desprende calor, es decir, el proceso de adsorción es normalmente exotérmico. El calor desprendido se llama calor de adsorción total o integral ΔH_{ad} , su valor varía con la cantidad de moléculas adsorbidas, tal y como se ha comentado en anteriores apartados, por la heterogeneidad de la superficie y se determina a partir de isothermas de adsorción a diferentes temperaturas.

Los valores de calor de adsorción obtenidos a partir de la aplicación de la relación de Van't Hoff a la constante de equilibrio del proceso, dependen de la isoterma de adsorción utilizada en el modelo cinético. Si se utiliza la isoterma clásica de Langmuir, el calor de adsorción obtenido corresponde a un valor promedio respecto del grado de recubrimiento utilizado. Algunas veces, los

calores de adsorción pueden determinarse por medida calorimétrica directa, o por la aplicación de la ecuación de Clausius & Clapeyron correspondiente a un sistema de dos fases. En la práctica se utiliza normalmente la Isótera de adsorción.

Los valores obtenidos para el calor de quimisorción son, en general, menos reproducibles que los logrados en la adsorción física. Debido a que se obtienen altos recubrimientos, incluso a bajas presiones, es difícil determinar el calor inicial de quimisorción [$\Delta H_{ad}(\theta \rightarrow 0)$]. Además, a causa de las fuertes interacciones adsorbato - sustrato y adsorbato - adsorbato, los calores de quimisorción dependen notablemente de la estructura superficial del sustrato (distribución de puntos de adsorción) y del recubrimiento superficial (Somorjai, 1972).

Por su parte la entropía diferencial de las especies adsorbidas, ΔS_{ad} a la temperatura y presión de equilibrio puede determinarse por la expresión (Clark, 1971)

$$\Delta S_{ad}(\theta) = S_g^0 + R \cdot \ln\left(\frac{p^0}{p}\right) + \frac{\Delta H_{ad}(\theta)}{T} \quad [\text{Ec. 1.37}]$$

donde S_g^0 es la entropía total de la fase gas a la presión standard p^0 y calculada desde los datos termodinámicos correspondientes al compuesto que se adsorbe. Como puede observarse en esta relación, la entalpía de las especies adsorbidas se determina a partir del calor de adsorción, que se ha expresado como una función del grado de recubrimiento del catalizador. No obstante, los valores obtenidos por esta ecuación dependerán de las condiciones utilizadas en medir las entalpías de adsorción y no siempre corresponderán a las utilizadas en el proceso reactivo.

Boudart & Djéga-Mariadassou (1981) han señalado que, ciertos criterios pueden ser utilizados para asegurar el significado físico de los parámetros

estimados para reacciones catalíticas heterogéneas. Tales reglas son propiamente aplicadas a constantes de equilibrio y factores entálpicos y energéticos correspondientes. Además, el desarrollo de relaciones empíricas, tales como efecto de compensación, cambios entre entalpía y entropía, puede eventualmente ser útiles para analizar todos los parámetros obtenidos. Brevemente consisten en comprobar si los cambios de entalpía y entropía de adsorción estimados se hallan dentro de unos límites viables, así tenemos:

- i) la entropía debe disminuir en el proceso de adsorción
- ii) la disminución no debe ser mayor que el contenido inicial de entropía de la molécula en la fase gas

$$0 < -\Delta S_{ad} < S_g^0$$

- iii) la disminución debería ser mayor de 10 e.u.

$$-\Delta S_{ad} > 10 \text{ e.u.}$$

- iv) si aplicamos el efecto de compensación a constantes de equilibrio quimisorción, Everett (1950) desarrolló empíricamente la relación

$$-\Delta S_{ad} < 12,2 - 0,0014 \Delta H_{ad}$$

1.5 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR

Dentro del uso general de los catalizadores ha tenido un gran auge su utilización en procesos orgánicos, y de estos sobre todo los relacionados con la industria del petróleo, ya sea para la obtención de combustibles como para purificación de fracciones petrolíferas. Procesos como el craqueo, el reformado, la alquilación, la isomerización, los hidrotreatamientos, etc., tan importantes en la industria del refino son impensables actualmente sin la presencia de catalizadores, tanto si queremos obtener grandes rendimientos como selectividades. Pero existe un inconveniente, muchos catalizadores se desactivan es decir, pierden actividad con el tiempo de uso. Esta desactivación

puede ser debida a múltiples causas, algunas de las cuales no son totalmente conocidas, pero que llevan al mismo resultado final: una disminución progresiva de la capacidad catalítica del catalizador.

El efecto de la desactivación en catálisis heterogénea suele abordarse introduciendo en la ecuación cinética una función de desactivación cuyo valor disminuye a medida que aumenta el tiempo de utilización del catalizador o el nivel de residuos depositados del mismo. Szepé & Levenspiel (1968) examinaron diversos casos de desactivación por depósitos de carbón y envenenamiento químico y llegaron a la conclusión que podían utilizarse modelos relativamente simples para describir la cinética de desactivación. Así, si en ausencia de desactivación se representa la cinética de una reacción como producto de los factores que consideren la temperatura y la concentración:

$$r_i = r_1(T) \cdot r_2(c) \quad [\text{Ec. 1.38}]$$

en el caso de desactivación, un modelo cinético apropiado puede escribirse como

$$r_i = r_1(T) \cdot r_2(c) \cdot r_3(L) \quad [\text{Ec. 1.39}]$$

donde $r_1(T)$ viene descrito mediante la ley de Arrhenius, $r_2(c)$ es función de la concentración o presión parcial de las especies que participan en el proceso reactivo y $r_3(L)$ es el factor de velocidad asociado al nivel de actividad del catalizador, el cual corresponde a la relación entre la velocidad de reacción en un instante dado y la velocidad de reacción en ausencia de desactivación:

$$r_3(L) = \frac{r_i}{(r_i)_0} \quad [\text{Ec. 1.40}]$$

Esta definición expresa el número de centros que todavía permanecen activos en un instante determinado; no obstante la variación de la actividad con el tiempo también depende de la propia actividad y constituye una ecuación

independiente.

Ya que el modelo cinético principal la actividad es solamente un factor multiplicativo, Szepé & Levenspiel denominaron a esta representación como desactivación con cinética separable. Esta aproximación ha sido utilizada por un elevado número de investigadores en la simulación e interpretación de experimentos. Sobre todo en el caso de desactivación por depósitos de coque. En esta línea se encuentran los trabajos de Froment (1980), Weekman & Nace (1970), John & Wojciechowski (1975), etc..

Sin embargo en el caso de envenenamiento químico el uso de factores separables en la cinética de reacción ha tenido bastantes problemas. Bakshi & Gavalas (1975) indicaron los fracasos obtenidos al utilizar una correlación separable en la cinética de deshidratación de metanol y etanol sobre un catalizador de sílice - alúmina envenenado con n-butilamina. Problemas similares pueden aparecer si se trabaja con catalizadores cuya superficie no es homogénea, es decir, catalizadores en que para el proceso de adsorción - desorción no se cumpla el caso ideal de la isoterma de Langmuir. En este sentido Butt y col (1978) realizaron un estudio analítico sobre las diferencias obtenidas entre la cinética separable y no-separable cuando la adsorción de especies sobre los centros activos se describe mediante ecuaciones diferentes a la de Langmuir (Gauss, Temkin, Freundlich, etc..) , llegando a la conclusión de que en el caso de superficies no ideales el uso de una cinética separable puede conducir a resultados erróneos.

En el caso de una cinética separable, que es el más corriente, el problema se resuelve definiendo la función de desactivación para cada caso, de manera que los parámetros de la misma y de la ecuación cinética se calculan por lo general definiendo una función objetivo y utilizando técnicas de optimización o ajuste que minimicen el valor de esta función objetivo.

De entre los diferentes intentos realizados para tratar de forma

cuantitativa el fenómeno de la desactivación por deposición de carbón podemos distinguir tres tipos de aproximaciones. La primera de ellas fue propuesta por Wheeler (1955) en la que se considera que la desactivación se debe al aumento de las limitaciones de difusión producida por los depósitos sólidos que bloquean los poros del catalizador. La teoría de Wheeler relaciona la actividad catalítica con el envenenamiento de los poros, pero no proporciona una expresión que la relacione con el tiempo de utilización del catalizador o con la extensión de la reacción, lo que dificulta su aplicación práctica.

La segunda considera ecuaciones de desactivación en las que intervienen la concentración de especies presentes, normalmente mediante la utilización de mecanismos de Langmuir & Hinshelwood. Un caso particular de éstos y para el craqueo catalítico son los modelos expuestos por Froment & Bischoff (1961) donde se relaciona la actividad del catalizador con la cantidad de coque depositada sobre el mismo. Aunque esta aproximación cinética se ha aplicado satisfactoriamente a algunos ejemplos no ha sido ampliamente aceptada en la práctica.

Finalmente un tercer grupo de modelos relaciona la actividad con el tiempo que el catalizador ha estado en contacto con la mezcla reactante. La mayoría de estas ecuaciones son de tipo empíricas y pueden deducirse considerando las bases de la teoría del Time on Stream (T.O.S.) propuesta por Wojciechowski (1968).

1.6 ZEOLITAS

Podríamos definir las zeolitas como silicoaluminatos, naturales o sintéticos, con una estructura cristalina bien definida. Esta se compone de un sistema tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos entre si por puentes de oxígeno siguiendo dos reglas fundamentales :

- i) Dos tetraedros diferentes sólo comparten un oxígeno.

ii) Los tetraedros de AlO_4 se encuentran unidos sólo con tetraedros de SiO_4 , es decir, en las zeolitas no existen enlaces Al-O-Al, esto se conoce como la restricción de Lowenstein.

La ordenación tridimensional específica de los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 en las zeolitas origina un sistema microporoso muy bien definido, limitado por el número de átomos de oxígeno de la red, con una apertura de canales desde 0,40 hasta 0,74 nm, muy parecido al diámetro de las moléculas de hidrocarburos.

Se conocen en la actualidad 35 zeolitas naturales y alrededor de 100 sintetizadas en el laboratorio, de entre todas sólo unas pocas tienen aplicaciones comerciales (zeolita Y (Faujasita), mordenita, ZSM-5, etc.). Las zeolitas se muestran como unos excelentes catalizadores en diversas reacciones de la química del petróleo (craqueo, isomerización, alquilación, etc.); inorgánicas (oxidaciones de : ácido sulfhídrico, monóxido de carbono, reducción de monóxido de nitrógeno, etc.) y procesos de química orgánica fina; no sólo por aumentar la actividad de la reacción comparada con otro tipo de catalizadores, sino por mejorar la selectividad de muchos procesos hacia aquellos productos con un mayor interés comercial. El tamaño de los canales de la estructura de la zeolita puede determinar la selectividad del proceso, bien por impedir: la entrada de reactivos, la salida de productos o bien la formación de ciertos estados de transición. Además de estas ventajas, las zeolitas poseen estabilidad frente a los procesos térmicos e hidrotérmicos, buena resistencia mecánica a la atrición, etc...

1.6.1 RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA ACTIVIDAD DE LAS ZEOLITAS

La unidad fundamental de las zeolitas es una estructura tetraédrica compuesta por cuatro aniones oxígeno rodeando a un catión de silicio o aluminio. Estos tetraedros se ordenan tridimensionalmente de modo que cada uno de los cuatro oxígenos forma parte de otra estructura tetraédrica. De esta manera, la carga +4 de cada ión silicio queda neutralizada por los cuatro aniones

oxígeno que lo rodean y cada tetraedro de aluminio trivalente queda con una carga negativa -1. Las zeolitas necesitan cargas positivas catiónicas para mantener la neutralidad eléctrica, por lo general cuando se preparan las zeolitas este catión suele ser sodio, que puede ser fácilmente sustituido por intercambio iónico, siendo este uno de los métodos más directos para alterar las propiedades de las zeolitas.

Una de las características de las zeolitas para su uso como catalizadores son sus propiedades ácidas. En el lenguaje habitual de la catálisis heterogénea, se suelen clasificar los centros ácidos de los catalizadores sólidos en dos tipos, Brønsted y Lewis. Los primeros son centros protónicos constituidos por grupos hidroxilo cuya capacidad dadora de protones viene determinada por factores de tipo estructural que debilitan el enlace entre el oxígeno y el hidrógeno; mientras que los centros de tipo Lewis son deficientes en electrones y se producen por deshidroxilación, al calentar el catalizador a una determinada temperatura.

Varios métodos han sido desarrollados para medir la naturaleza y el número de centros ácidos en las superficies de ácidos-sólidos, Benesi & Winkvist (1978) y Forni (1973) han revisado ampliamente los diversos métodos que permiten determinar el número total de centros ácidos, distribución de fuerza ácida o naturaleza de los mismos. Desafortunadamente, muchos de ellos determinan estos datos a temperaturas muy distantes de las utilizadas en los procesos catalíticos habituales y pueden por ello no indicar adecuadamente la tendencia relativa correspondiente. El significado de las medidas de acidez en catalizadores, debe ser interpretada pues, usando evidencias más directas de fenómenos de actividad tales como reacciones modelo. Al final de tales investigaciones ha sido encontrado que, solamente una pequeña fracción del total de centros activos presentes en la superficie catalítica, son de hecho utilizados efectivamente en los procesos reactivos. Más ampliamente, la reacción parece ocurrir de forma diferente según la clase y tipo de centro activo que se trate.

Hace tiempo que ha sido observado que modificaciones en la acidez de un sólido origina cambios en sus propiedades catalíticas (Topchieva & Moskovskaia, 1958), (Oblad y col., 1951). También ha sido reconocido que un cambio en la distribución de fuerza ácida influye en la selectividad, como por ejemplo para el craqueo de cumeno en sílice - alúmina (Hirschler & Schneider, 1961).

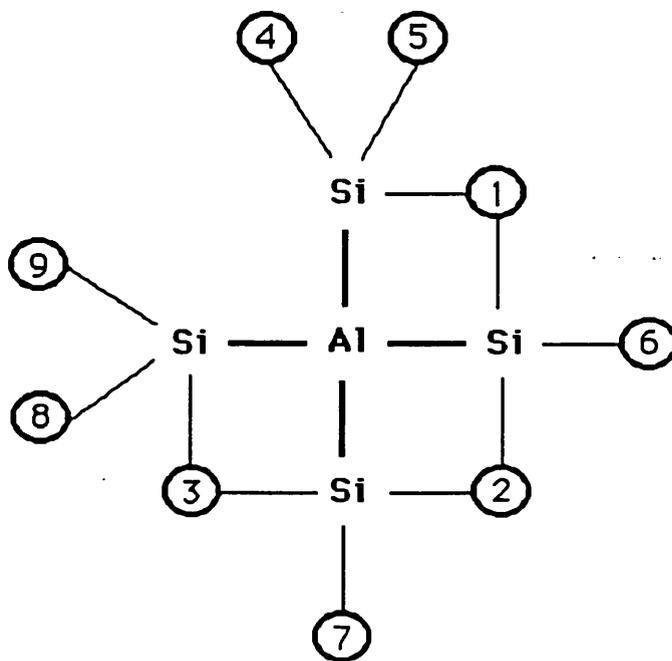
Si consideramos la expresión para la velocidad de la reacción [Ec. 1.34], el número total de centros ácidos de una fuerza dada puede ser medido, pero la fracción de ellos que es activa en un catalizador es normalmente desconocida. No obstante los catalizadores sólidos no tienen generalmente, una fuerza ácida única, y muestran una distribución de fuerzas. Todos estos parámetros hacen difícil ver por separado los efectos del número y de la fuerza de centros, particularmente cuando los datos conocidos son pocos. Algunos intentos por llegar a determinar la distribución de velocidades de reacción asociadas a cada tipo de centro activo ha sido desarrollado por Yoneda (1967); su análisis está basado en la suposición de que, en el caso de catalizadores ácidos la velocidad de reacción en un centro ácido se determina exclusivamente por la fuerza ácida del centro, sin depender de la composición química de los catalizadores relacionados, estas limitaciones se hacen necesarias para poder resolver el conjunto de ecuaciones propuesto.

La actividad catalítica de zeolitas, puede relacionarse directamente con la fuerza ácida de los centros activos del catalizador (Tamele, 1950), (Ward, 1969), y por lo tanto cualquier modificación de los valores de la fuerza ácida de estos catalizadores origina una variación en la actividad, llegándose a encontrar en algunos casos hasta relaciones lineales (Yoneda, 1967).

Uno de los factores que con más frecuencia se analiza es el entorno químico de los aluminios en la red, de tal manera que según diversos autores (Jacobs, 1982), (Barthomeuf, 1987) la densidad de carga sobre el hidrógeno asociado a un determinado aluminio de la red aumenta al disminuir el número de

Esquema 1.1

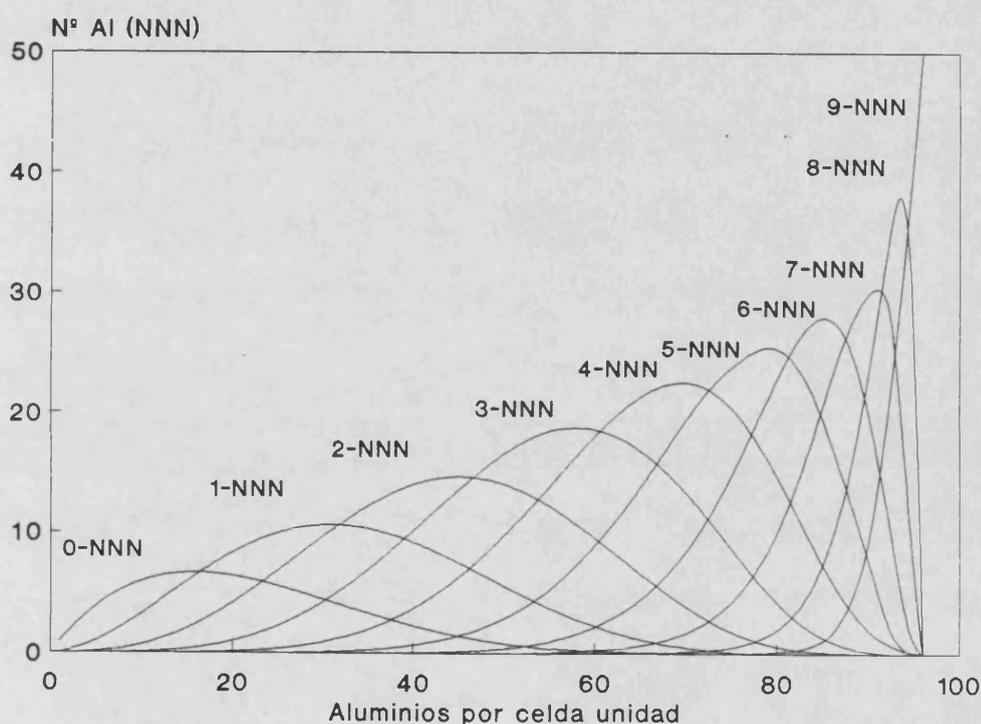
Distintos tipos de centros en una estructura tipo faujasita



aluminios próximos, que reciben el nombre genérico de centros NNN (next nearest neighbours); de esta forma, un aluminio totalmente aislado, es decir con 0-NNN, tendrá la mayor fuerza ácida de tipo Brønsted en la red de la zeolita. Si consideramos los modelos de distribución de aluminio descritos en la literatura (Pine y col., 1984), (Dwyer, 1988), (Beagley y col., 1984), en la zeolita Y pueden existir hasta 9 tipos distintos de centros con diferente fuerza ácida en la segunda esfera de coordinación, según se representa en el esquema 1.1. Por tanto, al variar la relación Si/Al de la zeolita, variará no sólo el número total de centros ácidos sino también la distribución de fuerza ácida; suponiendo una ordenación aleatoria de los aluminios de red, y teniendo en cuenta la restricción de Lowenstein, se obtiene la distribución representada en la figura 1.5 en función del número de aluminios por celda unidad.

Figura 1.5

Distribución del número de aluminios situado en la segunda esfera de coordinación en función del número de aluminios por celda unidad en una zeolita Y



El entorno químico de los centros ácidos asociados a los aluminios de la red es uno de los factores que afectan a la fortaleza de los mismos (Beaumont & Barthomeuf, 1973). Así, se ha comprobado que la carga positiva efectiva sobre el protón aumenta al disminuir el número de Al de la segunda esfera de coordinación, del átomo de Al asociado (Senchenya y col., 1986); y por ello, dependiendo de la fuerza ácida requerida para cada reacción, la composición óptima de la zeolita, en lo que a su relación Si/Al se refiere, será diferente, dado que existe una relación directa entre la población de Al con distinto número de aluminios en su segunda esfera de coordinación, la fuerza ácida del centro

asociado, y la relación Si/Al de la red. Sin embargo, además hay que considerar los centros ácidos asociados al aluminio extra-red generado durante los diferentes tratamientos sufridos por la zeolita en su activación, ya que en algunos casos, estos centros demuestran tener una fuerza ácida extremadamente alta (Garralón, 1989), (Ashton y col., 1985), (Beyerlein y col., 1988). Asimismo, también se ha señalado la posibilidad de que la interacción de ese material extra-red con los centros Brönsted de la zeolita, en zeolitas Y desaluminizadas, modifique la fuerza ácida de los mismos (Corma y col., 1988b).

1.7 REACCIONES TEST PARA CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Las reacciones test son muy útiles para determinar la estructura y dimensiones de los huecos intracristalinos de las zeolitas y tamices moleculares. Especialmente para muchas de las nuevas zeolitas con estructuras cristalinas desconocidas estos métodos rápidos permiten al investigador conocer la arquitectura del poro de los cristales y orienta los esfuerzos en el desarrollo de nuevos catalizadores más selectivos. Un resumen de potenciales reacciones químicas para esta exploración ha sido hecha recientemente por Jacobs & Martens (1986), entre ellas cabe destacar: conversión de n-hexano y 3-metil pentano en una mezcla equimolecular, isomerización de n-decano, etc... . La información de la estructura del poro del catalizador se obtiene desde la relación entre productos específicos de reacción obtenidos bajo condiciones experimentales bien definidas y la comparación con el comportamiento de zeolitas conocidas.

El uso de zeolitas de poro medio, especialmente la ZSM-5, como catalizadores en la reacción industrial de isomerización de la fracción de Xilenos para obtener el para-Xileno con muy alta selectividad, es un proceso desarrollado recientemente (Augauer & Landolt, 1972) y aplicado de forma general debido a sus excelentes resultados. Por otra parte, la reacción de isomerización y transalquilación de meta-Xileno ha sido propuesta como

reacción test para la determinación de estructuras desconocidas de nuevas zeolitas (Gnep y col., 1982), (Dewing, 1984); dado que reúne los siguientes aspectos:

i) Es una reacción muy limpia, es decir, el número de productos es muy limitado y son fácilmente identificables y analizables.

ii) Los dos procesos que tienen lugar transcurren a través de un mecanismo diferente, la isomerización es una reacción considerada unimolecular, aunque esto debe ser reconsiderado para zeolitas de poro grande tal y como se demostrará en esta memoria; mientras que la transalquilación es una reacción típicamente bimolecular.

iii) El tamaño de los productos de la transformación (xilenos, trimetilbencenos, tolueno) es similar al diámetro de los canales de la zeolita, esto hace que pequeñas diferencias en el tamaño de los poros del catalizador, influyan de forma muy acusada en la distribución de los productos de reacción.

En este tipo de procesos se definen tres relaciones que permiten el estudio y caracterización de la estructura de zeolitas desconocidas, sobre todo de poro medio y grande. Estos parámetros son: la relación de selectividades a los isómeros para- y orto-Xileno (P/O); la relación de rendimientos a los productos de isomerización y transalquilación (I/TA) y la distribución de los isómeros de trimetilbencenos obtenidos.

Para la isomerización de Xilenos, es bien conocido que, dependiendo del tamaño del poro de la zeolita, los efectos del transporte de masas puede conducir a una distribución de los isómeros que se desvíe significativamente de los valores correspondientes al equilibrio termodinámico. Cuando meta-Xileno es usado como referencia, la termodinámica permite una conversión máxima de alrededor del 50% (55% a 423 K, 50% a 1023 K) y una relación entre para y orto-Xileno de alrededor de 1 (1,23 a 423 K, 0,82 a 1023 K). Esta relación para y

orto-Xileno puede ser tomada como una medida de las restricciones que la zeolita impone en la difusión de los productos (Richter y col., 1989). Las diferencias entre las difusividades de para y orto-Xileno emergen de sus diferentes diámetros cinéticos (0,68 nm el orto-Xileno, 0,585 nm el para-Xileno). La obtención de una relación (P/O) diferente de la predicha por la termodinámica indica propiedades de selectividad de forma de la zeolita. Por su parte, la selectividad para isomerización frente a transalquilación (I/TA) y la composición de los productos de transalquilación puede ser útil para la caracterización de la porosidad de la zeolita (Martens y col., 1988).

2.- OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA **PRESENTE INVESTIGACION**

2.- OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA PRESENTE **INVESTIGACION**

El objetivo fundamental de la presente memoria es analizar un proceso reactivo de catálisis heterogénea por medio de un amplio estudio cinético, que permita determinar las constantes cinéticas y de adsorción, así como los parámetros energéticos del proceso. Los resultados así obtenidos, se discuten sobre la base de las conclusiones mecanísticas obtenidas por estudios con trazadores isotópicos y medida de adsorción de los reactivos y productos sobre el catalizador. El conjunto de todos los resultados y su discusión permite contrastar la información recopilada por distintos métodos de trabajo, ampliando con ello los conocimientos sobre los procesos catalíticos heterogéneos, y corroborar en su caso, las suposiciones efectuadas, normalmente, en el desarrollo de los modelos cinéticos en este tipo de procesos.

El proceso estudiado en esta memoria es el de isomerización selectiva de hidrocarburos C8 aromáticos, por las ventajas ya señaladas en el capítulo anterior. Más aún, en las transformaciones del meta-Xileno, via isomerización y transalquilación existe controversia sobre el mecanismo y consecuentemente sobre el modelo cinético a aplicar. En este sentido se discute dicho mecanismo a partir tanto de los datos cinéticos como de los ensayos con marcadores isotópicos.

Por otra parte, constituye un objetivo de este trabajo investigar la relación entre las variaciones que producen las modificaciones de las propiedades de un catalizador a los parámetros que pueden ser obtenidos desde estudios cinéticos, por lo que seleccionaremos como catalizadores, materiales de los que se disponga una amplia información sobre sus características, tanto catalíticas como texturales, y que al mismo tiempo sean fácilmente modificables, características que cumplen los materiales tipo zeolita.

El uso de las zeolitas como catalizadores sólidos ha adquirido una gran

importancia en los últimos años debido principalmente a sus marcadas propiedades ácidas, facilidad de síntesis y resistencia a tratamientos físicos y químicos. Por todo ello, se ha seleccionado en nuestro estudio una zeolita sintética tipo Y, isoestructural a la Faujasita natural, completamente descationizada. Esta zeolita será sometida a diversos tratamientos a fin de obtener varias muestras con diferente composición química y con ello modificar sus propiedades de adsorción y actividad.

Una de las razones fundamentales para seleccionar, en este estudio, las zeolitas es la gran información que por medio de diversas técnicas de caracterización ha sido aportada. La caracterización de estos catalizadores se ha dirigido principalmente al estudio de las variables de la zeolita que influyen directamente en sus cualidades catalíticas. Así, son técnicas de uso frecuente: el análisis químico para determinar la composición química global. La difracción de rayos X (DRX) para evaluar la cristalinidad de las muestras, y en el caso de las zeolitas Y el tamaño de la celda unidad y consecuentemente la relación Si/Al de la red. La resonancia magnética nuclear (RMN) nos facilita los entornos de los átomos de silicio en su primera esfera de coordinación, así como las distintas especies de aluminio de red y extra-red presentes. La espectroscopia infrarroja (IR) permite profundizar en el conocimiento de los distintos grupos hidroxilos, y su relación con la acidez de la zeolita.

Asimismo se pretende, a partir de los datos cinéticos, calcular el número de centros activos del catalizador por medio de las ecuaciones propuestas por Maatman [Ec. 1.34] y comparar dichos valores con los obtenidos al aplicar diversas técnicas de caracterización fisicoquímica del catalizador. Del mismo modo se quiere ajustar los parámetros energéticos obtenidos desde el estudio cinético a la ley de compensación, confrontando los resultados con la bibliografía existente.

De todo ello se pretende establecer un método de trabajo que pueda ser utilizado de forma general para cualquier proceso reactivo y catalizador,

mediante el cual se consiga extraer información que pueda ser utilizada para: la caracterización de catalizadores cuando se utilice una misma reacción test o para el estudio de procesos cuando se utilice un determinado catalizador.

2.1 PLAN DE TRABAJO

Para desarrollar los objetivos marcados se desarrolló el siguiente plan de trabajo:

i) Puesta a punto de una instalación, provista de un reactor diferencial de lecho catalítico fijo para operar a presión atmosférica, con todos los accesorios necesarios para controlar las variables de operación y poder recoger muestras de los productos, tanto líquidos como gases, de la reacción test seleccionada.

ii) Selección del método analítico para valorar, con un mínimo error, todos los productos de reacción.

iii) Elección de las condiciones más adecuadas de operación con el fin de operar de manera que la contribución de la reacción homogénea sea mínima; y además el proceso no esté influenciado por las etapas de transferencia de materia.

iv) Preparación y caracterización de varias muestras de zeolita tipo Y descationizadas, en las que se han modificado su composición química y características texturales.

v) Con todos estos catalizadores determinar la velocidad inicial de isomerización y transalquilación de meta-Xileno a varias temperaturas y presiones parciales de reactante, con el fin de estudiar la cinética del proceso, y la desactivación del catalizador con el tiempo de utilización.

vi) Estudio del proceso reactivo usando trazadores isotópicos, con vistas

al esclarecimiento del mecanismo de reacción de los procesos analizados.

vii) Análisis de los datos de velocidad de reacción por medio de modelos cinéticos desarrollados a partir de todo el conjunto experimental. Confrontación de los parámetros obtenidos con los recopilados de la bibliografía.

viii) Estudio de la variación de los parámetros cinéticos, adsorción y energéticos con el contenido de aluminio de la zeolita.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos empleados en el presente trabajo se describen a continuación :

a) Gases

Todos los gases utilizados han sido suministrados por la Sociedad Española de Oxígeno (S.E.O.) y tiene las siguientes características :

- Nitrógeno tipo U (pureza > 98%)
- Hidrógeno tipo U
- Aire puro y seco, tipo N50 (pureza > 99.999%)
- Helio tipo N48 (pureza > 99.998%).

b) Líquidos

- meta-Xileno de la casa SCHARLAU (FEROSA) pureza del 99%
- para-Xileno de la casa ALDRICH, pureza del 99%
- para-Xileno hexadeuterado , $C_6H_4(CD_3)_2$ suministrado por SIGMA CHEMICALS, pureza mayor del 99%.

c) Sólidos

- Cloruro de amonio, de PANREAC, pureza > 99%
- Gel de Sílice de PANREAC.
- Zeolita YNa SK-40 suministrada por Linde División, Union Carbide.
- Tetracloruro de silicio, de FLUKA (pureza > 99%) redestilado.

3.2 CATALIZADORES

3.2.1 CARACTERISTICAS GENERALES

La zeolita Y es una zeolita sintética (Breck, 1964) isoestructural con la zeolita natural Faujasita, de fórmula general $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$. Sus canales están formados por anillos de 12 miembros con un diámetro de 7,4 Å, formando un sistema tridimensional de canales, que al cruzarse dan lugar a cavidades, llamadas supercajas, de 12 Å de diámetro (Figura 3.1) (Meier & Olson, 1987), por tanto pertenece al grupo de zeolitas de poro grande tridireccional.

Un primer paso en la modificación de las zeolitas de síntesis con el fin de convertirlas en catalizadores ácidos, consiste en intercambiar sus cationes por protones, en nuestro caso se ha realizado este proceso por intercambio con una sal de amonio (NH_4^+) y posterior calcinación (Breck & Flanigen, 1968).

3.2.2 DESALUMINIZACION

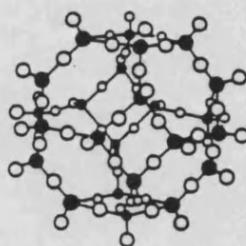
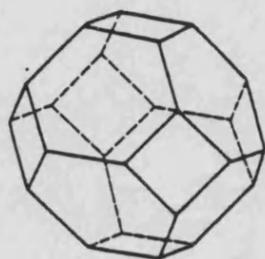
Como ya se ha comentado en la introducción, el número y la fuerza ácida de los centros depende en gran manera del número de aluminios de red, y por lo tanto de la relación Si/Al de la zeolita. En las zeolitas de poro grande, se recurre a extraer parte del aluminio de la red para modificar la relación Si/Al fuera de los límites impuestos en su síntesis, este proceso se denomina desaluminización de la zeolita.

Partiendo de una muestra de zeolita SK-40 de Union Carbide sintetizada con una relación Si/Al de 2,4, se obtuvieron dos series de zeolitas HY desaluminizadas siguiendo dos procedimientos distintos descritos en la bibliografía. Uno consiste en el tratamiento de ésta con vapor de agua dando origen a las zeolitas ultraestables (HYUS), y el otro está basado en el tratamiento con tetracloruro de silicio, originando las zeolitas que denominaremos como

FIGURA 3.1

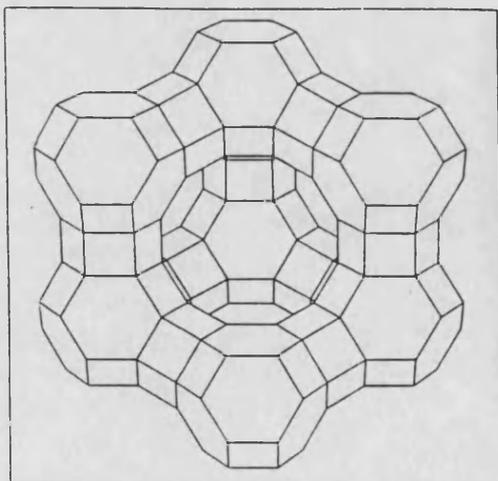
Características estructurales de la zeolita HY tipo faujasita
(a) unidad de sodalita ; (b) estructura tridimensional ; (c) apertura de los canales

a

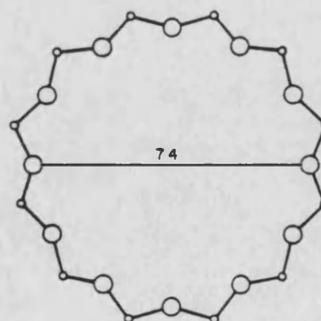


○ Oxygen
● Aluminum or silicon

b



c



[111]

HYD.

El tratamiento hidrotérmico consiste en una calcinación a temperaturas relativamente altas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y en presencia de vapor de agua, de una zeolita Y amónica. En estas condiciones se produce la hidrólisis de algunos enlaces Si-O-Al, produciéndose especies neutras o catiónicas del aluminio; estas especies, conocidas como Al extra-red (Al_{ER}) pueden ser de muy diversa naturaleza dependiendo de las condiciones del tratamiento. El aluminio extraído de la red no abandona la zeolita, sino que migra preferencialmente hacia la superficie de la misma (Dwyer y col., 1981). Paralelamente a la desaluminización se produce una estabilización de la estructura de la zeolita al ocuparse parte de las vacantes dejadas por el aluminio por átomos de silicio, generalmente proveniente del material amorfo que se crea durante el tratamiento (Maher y col., 1971), dando lugar a un material más silíceo y por tanto más estable. Variando las condiciones del tratamiento (temperatura y tiempo) se pueden obtener muestras de zeolita en un amplio rango de relaciones Si/Al (desde 4 a valores mayores de 50) manteniendo una buena cristalinidad.

El tratamiento con tetracloruro de silicio consiste en hacer reaccionar la zeolita con SiCl_4 pasando un flujo de vapores de éste, sobre aquella, a temperaturas entre 250 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en condiciones controladas, según el procedimiento descrito por Beyer & Belenykaja (1980). A diferencia del tratamiento hidrotérmico, mediante éste procedimiento se elimina de la zeolita gran parte del aluminio extraído de la red. Además el SiCl_4 aporta silicio que ocupa las vacantes dejadas por el aluminio, y por tanto ayuda en la estabilización de la estructura. Si bien es cierto que el tratamiento con tetracloruro de silicio permite controlar mejor las variables del proceso de desaluminización, razones económicas restringen su aplicación industrial.

En la tabla 3.1 se relaciona las características principales de las muestras preparadas.

TABLA 3.1

<u>Zeolita</u>	<u>relación Si/Al</u> <u>estructural</u>	<u>Al/c.u. (*)</u>	<u>Al/(Al+Si)</u>	<u>Cristalinidad</u> <u>(% SK-40)</u>	<u>a₀ (Å)</u>
HYD - 1	4,3	36	0,188	100	24,55
HYD - 2	7,7	22	0,115	100	24,43
HYD - 3	13,8	13	0,068	85	24,35
HYD - 4	29,0	7	0,033	85	24,29
HYD - 5	99,0	2	0,010	85	24,25
HYUS - 1	4,4	36	0,185	100	24,55
HYUS - 2	6,2	27	0,141	90	24,47
HYUS - 3	12,0	14,8	0,077	90	24,36
HYUS - 4	31,0	6	0,031	80	24,28

(*) Calculado desde la relación de Fichtner-Schmittler y col. (1984)

3.2.3 ACIDEZ DE LAS MUESTRAS: ESPECTROSCOPIA I.R.

La técnica de adsorción / desorción de piridina es una de las más empleadas en la caracterización de la acidez de zeolitas (Jacobs & Uytterhoeven, 1972), (Lindemann & Zondel, 1977). Este método de estudio facilita información sobre el tipo, fuerza, distribución y cantidad de centros ácidos presentes en el catalizador. El espectro IR de una zeolita después de adsorber piridina presenta dos zonas de interés una entre 1300 y 1700 cm⁻¹ y otra que va de 3300 a 3400 cm⁻¹.

La piridina interacciona con los centros ácidos tipo Lewis y Brönsted produciendo bandas características a 1450 y 1545 cm⁻¹ respectivamente. En el caso de la zeolita Y, se ha cuantificado el coeficiente de extinción de estas

bandas, por lo que es posible calcular, de modo cuantitativo la cantidad de piridina coordinada con centros ácidos Lewis y la cantidad de piridina protonada por centros Brönsted del catalizador (Hughes & White, 1967).

TABLA 3.2

Características ácidas de los catalizadores utilizados en μmol de piridina adsorbida por cada gramo de catalizador

Zeolita	Centros Brönsted			Centros Lewis		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
HYD - 1	241,0	142,0	44,0	10,0	10,0	10,0
HYD - 2	296,0	181,0	93,0	10,0	8,0	8,0
HYD - 3	197,0	104,0	44,0	23,0	18,0	13,0
HYD - 4	104,0	54,8	23,5	31,4	26,2	21,0
HYD - 5	49,0	22,0	11,0	23,0	18,0	13,0
HYUS - 1	101,4	49,3	16,4	97,0	61,6	44,6
HYUS - 2	131,6	68,5	23,3	46,7	25,6	17,0
HYUS - 3	79,5	30,2	9,3	48,5	30,2	22,3
HYUS - 4	17,8	5,5	1,0	16,0	7,9	4,1
HY-SK-40	142,0	33,0	6,0	50,0	34,0	21,0

Por otra parte la desorción de piridina a diferentes temperaturas permite estudiar la variación del número de centros que retienen la base a temperaturas cada vez más altas. Esto hace posible la obtención de una distribución del número de centros presentes en función de su mayor fuerza ácida. En la tabla 3.2 se indica los resultados obtenidos al aplicar esta técnica a las muestras utilizadas en este trabajo.

Como era de esperar el espectro de I.R. en la zona de vibración de los grupos OH (3300 a 3400 cm^{-1}), se ve afectado por la adsorción de piridina, ya que la base es protonada por los grupos hidroxilos ácidos, haciendo que las bandas asociadas a estos desaparezcan. La desorción de la piridina produce una recuperación de las bandas correspondiente a los grupos hidroxilos en la medida en que éstos dejan de interaccionar con la base.

3.2.4 PROPIEDADES DE ADSORCION

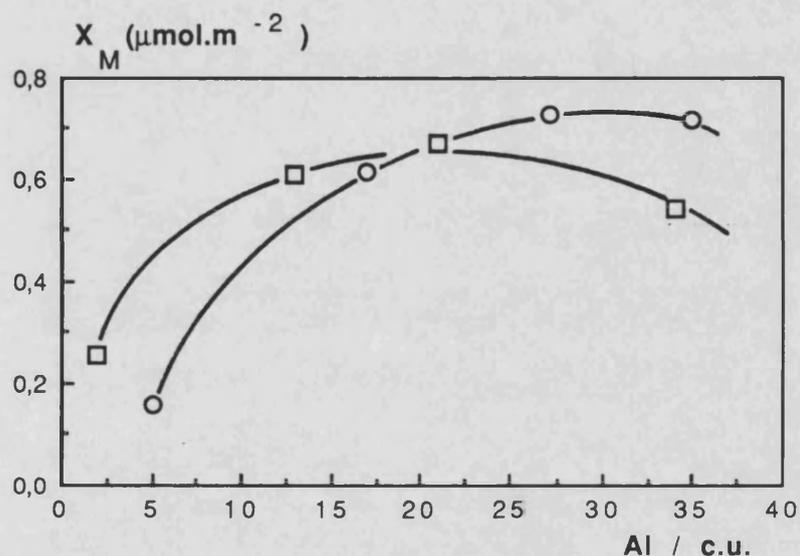
Los estudios de adsorción de meta-Xileno sobre zeolitas HY con distinto grado y procedimiento de desaluminización ha sido llevado a cabo según el método descrito por Corma y col. (1990b). Las isothermas de adsorción obtenidas muestran un comportamiento tipo I en la clasificación de BET, lo cual es bastante común para la adsorción de hidrocarburos en zeolitas (Anderson & Klinowski, 1986); esto es característico tanto de quimisorción como de adsorción física en sólidos microporosos. Cuando se incrementa la desaluminización se observa una disminución en el nivel de adsorción, siendo más acusado este efecto cuanto mayor es el nivel de desaluminización, sobre todo en muestras con menos de 15 Al/c.u., tal y como se muestra en la figura 3.2. Este comportamiento observado en otros hidrocarburos es independiente del método de desaluminización empleado, y viene a indicar que la interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie se hace más débil.

3.3 SISTEMA DE REACCION

Todas las medidas de actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor continuo, de vidrio, de lecho fijo y a presión atmosférica operando en régimen diferencial. En la figura 3.3 se ha representado un esquema del sistema de reacción utilizado, que se describe a continuación.

FIGURA 3.2

Cantidad de meta-Xileno adsorbido por diversas zeolitas HYD (\square) y HYUS (O) en función del número de aluminios en la red cristalina



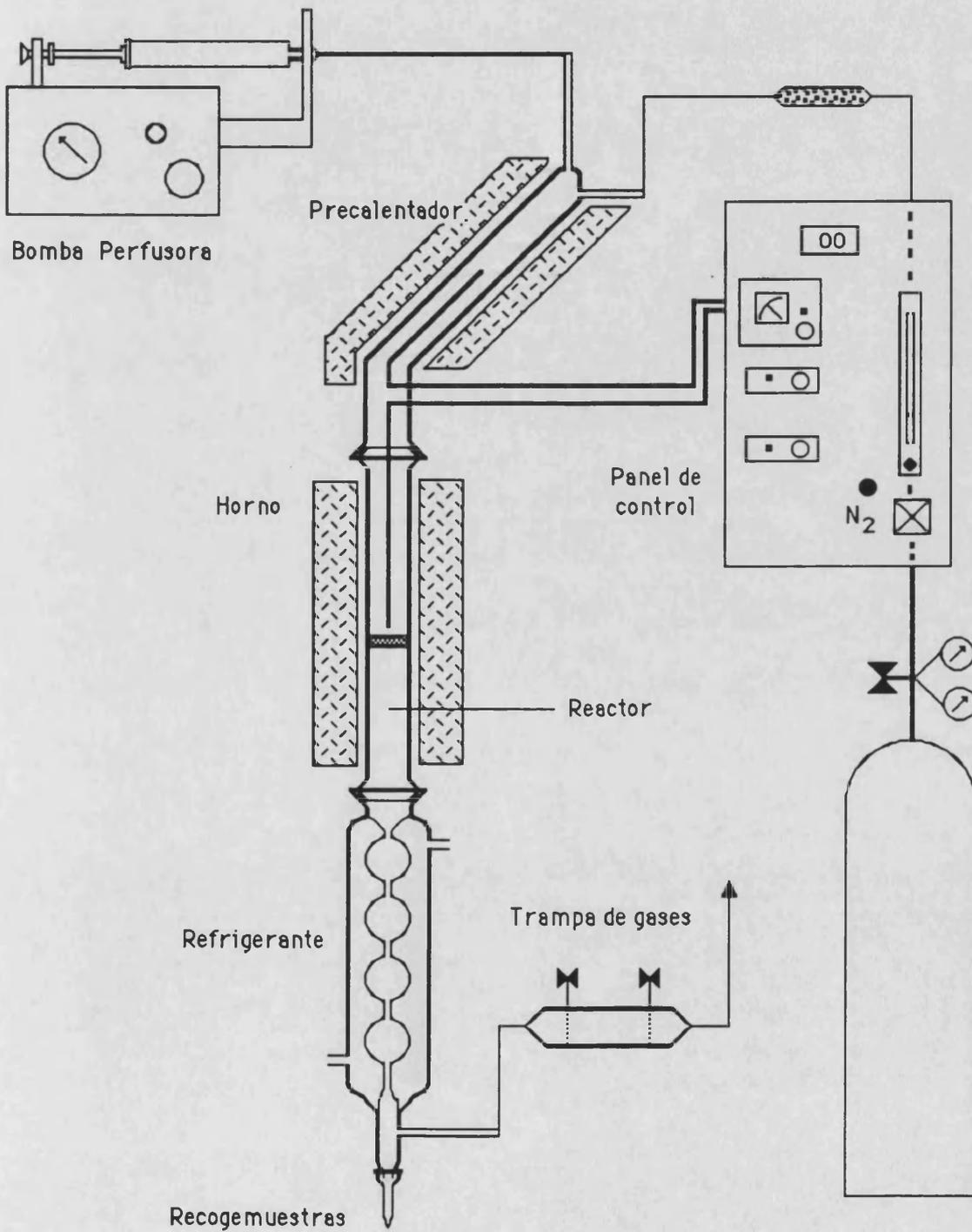
3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION

La alimentación de reactivos se realiza en forma líquida mediante una bomba perfusora de la marca BRAUN-MELSUNGEN, provista de un motor síncrono de diez velocidades diferentes, que con jeringas de distinta capacidad (10, 20 o 50 ml) permite obtener 30 velocidades de alimentación continua que varían entre 0,2 y 600 ml/h. La salida de la jeringa está conectada a un precalentador que vaporiza la muestra antes de que ésta acceda al reactor.

Como gas portador se ha utilizado nitrógeno de alta pureza. Su flujo es regulado por medio de válvulas de aguja y rotámetros situados en el panel de control, y después de pasar a través de un tubo que contiene gel de sílice, con el fin de eliminar las trazas de agua que pueda llevar, llega al precalentador donde

FIGURA 3.3

Esquema del sistema de reacción



se mezcla con el hidrocarburo antes de entrar en el reactor.

3.3.2 PRECALENTADOR, REACTOR Y HORNO

El precalentador está construido en vidrio Pyrex y tiene 15 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro interno. En su exterior lleva arrollada una resistencia de Khantal de 9 W/m enfundada en abalorios de esteatita, convenientemente aislada. En su interior tiene una funda de vidrio donde se introduce un termopar de Chromel-Alumel que permite medir la temperatura del precalentador. Esta temperatura se regula con un controlador marca JUMO y un TRIAC, situados en el panel de control.

El reactor es de tipo dinámico, con flujo continuo de reactante, y lecho fijo para el catalizador, que se soporta sobre una placa porosa de cuarzo en la parte central de la zona de calefacción. Está construido de vidrio Pyrex con unas dimensiones de 12 cm de largo y 1,4 cm de diámetro interno y lleva incorporado coaxialmente en su interior una funda de vidrio que permite alojar un termopar de Chromel-Alumel, hasta la altura de la placa porosa.

El horno de calefacción del reactor es de tipo eléctrico convencional, con un núcleo de hierro, de 2,5 cm de diámetro interno, que permite reducir al máximo la inercia del sistema. El calentamiento se realiza mediante una resistencia de Khantal similar a la del precalentador, que se controla desde el panel por medio de un regulador de temperatura JUMO. El elemento sensible conectado al regulador es el termopar situado en la funda de vidrio del reactor. Este sistema permite medir y controlar la temperatura del lecho catalítico.

3.3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS

Para la recogida de los productos de la reacción se utiliza un sistema convencional que consiste en un refrigerante de bolas que se mantiene a baja

temperatura. La salida de gases del refrigerante está conectada a un colector que permite, en su caso, la recogida de una muestra de gases para su análisis.

3.4 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Los productos de reacción se analizaron por Cromatografía de gases (G.C.). El cromatógrafo empleado ha sido un VARIAN modelo 3700 provisto de un detector de ionización de llama (F.I.D.). Un detector por trampa de iones (I.T.D.), de la marca FINNIGAN, puede ser acoplado en línea con una columna capilar a la salida del cromatógrafo.

3.4.1 CROMATOGRAFIA DE GASES CON F.I.D.

El detector de ionización de llama se ha utilizado en el análisis de los productos mayoritarios de la reacción (tolueno, xileno y trimetilbencenos). En estos análisis se ha utilizado una columna empaquetada de acero inoxidable de 3 metros de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, rellena con un 16% en peso de aceite de silicona DC-200 Me y un 3% de Bentona-34 sobre Chromosorb W.

Las condiciones de análisis son las siguientes :

- Temperatura de análisis isoterma a 110 °C.
- Flujo de gas portador (He) : 25 cc/min.
- Flujo de aire (F.I.D.) : 300 cc/min.
- Flujo de hidrógeno (F.I.D.) : 30 cc/min.

En la tabla 3.3 se expresan los productos analizados así como los tiempos de retención que se obtienen en estas condiciones y los factores de respuesta del detector a esos productos según la literatura (Dietz, 1967).

TABLA 3.3

<u>Producto</u>	<u>tiempo de retención (min)</u>	<u>Factor de respuesta</u>
Benceno	3,05	1,12
Tolueno	5,00	1,07
para-Xileno	7,25	1,03
meta-Xileno	7,62	1,00
orto-Xileno	8,38	1,04
1,2,3 trimetilBenceno	16,07	0,98
1,2,4 trimetilBenceno	17,32	0,97
1,3,5 trimetilBenceno	19,56	0,98

3.4.2 CALCULO DE RENDIMIENTOS Y CONVERSIONES

El detector de ionización de llama (F.I.D.) produce una señal que es proporcional al peso de muestra detectada, que debe ser modificado por el factor de corrección correspondiente que depende exclusivamente de cada producto, pero es independiente de la temperatura, flujo de gas portador y otras condiciones de análisis. Las conversiones molares (X) se calculan, pues, dividiendo el área obtenida en el análisis para cada producto (i) por su correspondiente factor de respuesta, y por la relación entre el peso molecular del producto y el peso molecular del alimento

$$X_i(\text{moles } i) = \frac{\text{Area de } i}{\text{Fac. respuesta de } i * M_i} \quad [\text{Ec 3.1}]$$

El cociente entre los moles de producto y los moles de reactivo dan el valor del rendimiento molar a cada producto

$$R_i(\%) = \frac{\text{moles de } i}{\text{moles de reactante}} * 100 \quad [\text{Ec 3.2}]$$

La suma de todos los rendimientos molares da la conversión total obtenida en la reacción

$$X_{\text{total}} = \sum_i R_i \quad [\text{Ec 3.3}]$$

El cociente del rendimiento a cada producto multiplicado por la conversión total se define como selectividad molar a ese producto

$$S_i(\%) = \frac{R_i}{X_{\text{total}}} \quad [\text{Ec 3.4}]$$

3.4.3 CROMATOGRAFIA DE GASES CON I.T.D.

En el análisis de los productos de la reacción de para-Xileno hexadeuterado se emplea un detector por trampa de iones acoplado a la salida del cromatógrafo VARIAN 3700.

La columna utilizada es del tipo capilar de sílice fundida de 60 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interno, rellena con una capa de 0,25 μm de metil silicona. Las condiciones del análisis son las siguientes :

- Temperatura de análisis isoterma a 70 °C.
- Flujo gas portador (He) de 0,6 cc/min.

El detector por trampa de iones asociado al sistema permite obtener el espectro de masas de los productos que salen de la columna en cada instante del análisis. Así, posibilita la identificación de los distintos productos observados en el cromatograma. El hecho de que un mismo pico del registro cromatográfico englobe dos o más compuestos, puede dificultar la cuantificación e, incluso, la identificación de dichos compuestos. El proceso de análisis de tales casos, se basa en considerar una masa característica de un compuesto que no esté

presente en el espectro de masas del otro compuesto.

En nuestro caso el análisis de los productos de isomerización de para-Xileno hexadeuterado, y con el tipo de columna capilar empleada no es posible separar cromatográficamente los isómeros para- y meta-Xileno, por lo que el grado de conversión al proceso de isomerización deberá ser estimado a partir de la cantidad de orto-Xileno obtenida y de las relaciones entre los isómeros determinadas en experimentos sin compuestos deuterados llevados a cabo en condiciones similares y con las mismas zeolitas, pero analizados con la columna empacada indicada anteriormente. Un razonamiento similar ha de efectuarse en el proceso de transalquilación, ya que la resolución de los trimetilbencenos resulta problemática, por lo que se tendrá que recurrir a estimaciones a partir de la cantidad perfectamente valorada de tolueno y la relación de equilibrio de los isómeros del trimetilbenceno, que para zeolitas de poro ancho es obtenida en las condiciones normales de operación.

No obstante, el objetivo primordial de este tipo de análisis es distinguir entre los compuestos que presenten diferente peso molecular, independientemente del tipo de xileno de que se trate, y averiguar si su proporción relativa se mantiene constante con el tipo de catalizador y las condiciones de operación (presión, temperatura, etc..).

Los compuestos que han centrado nuestro interés son :

(A) $C_6H_4(CD_3)_2$ P.M. = 112

(B) $C_6H_4(CD_3)(CH_3)$ P.M. = 109

(C) $C_6H_4(CH_3)_2$ P.M. = 106

En el espectro de masas característico del orto-Xileno normal (C) se observa que las masas más intensas del espectro son las de 91, 105 y 106. Los compuestos (A) y (B) poseen un espectro similar, si bien las masas más intensas se hallan desplazadas a valores mayores, 3 unidades en el caso del compuesto

trideuterado y 6 unidades para el hexadeuterado.

La masa 112 para el compuesto (A), la 109 para el (B) y la 106 para el compuesto (C) son prácticamente exclusivas de cada uno de los compuestos. Si se representa la variación de la señal correspondiente a cada una de esas masas a lo largo del pico del cromatograma, se obtienen tres nuevos picos, separados, cuyas áreas son proporcionales a la cantidad presente de cada uno de los compuestos. De igual modo es posible separar los compuestos isotópicamente marcados de los que no lo están en el caso del tolueno o del 1,2,4 trimetilBenceno.

La comprobación de la validez de estos cálculos se realiza analizando muestras patrones con cantidades conocidas de los compuestos (A) y (C). De esta forma es posible cuantificar la presencia de dos o más compuestos que tengan el mismo tiempo de retención, siempre que se cumpla la condición mencionada de la existencia de una masa característica y distinta para cada uno de los compuestos que se superponen en el cromatograma.

3.5 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

Se describe, a continuación, con detalle el proceso general seguido en la realización de un experimento. En él podemos distinguir tres etapas características :

- Activación del Catalizador.
- Reacción, propiamente dicha.
- Purga del sistema.

3.5.1 ACTIVACION

Esta fase previa a la reacción, tiene como fin llevar, tanto el catalizador como al sistema de reacción a las condiciones necesarias para efectuar la reacción. Bajo un flujo constante de Nitrógeno de 5 litros/h, se calienta el

catalizador situado en el interior del reactor, hasta 300 °C, a razón de 30 °C/min. Se deja a esa temperatura durante 60 minutos y se calienta de nuevo hasta 450 °C, temperatura a la que permanece durante 60 minutos. Después de este proceso de secado de la zeolita, se colocan las condiciones de temperatura y de flujo de gas portador que se van a emplear en la reacción.

Por su parte el precalentador se calienta suavemente hasta una temperatura 10 o 20 °C superior a la de reacción.

3.5.2 REACCION CON META-XILENO PURO

Una vez que las condiciones de reacción se mantienen estables, se pone en marcha la bomba perfusora, que inyecta el reactivo en el precalentador, donde se vaporiza. El reactivo arrastrado por el gas portador circula hacia el reactor y pasa a través del lecho catalítico, donde ocurre la reacción. De un experimento a otro se modifica la cantidad de catalizador, el flujo de alimentación, y gas portador, a fin de conseguir grados de conversión pequeños en cada presión parcial de alimento y temperatura de reacción, y así poder admitir que el comportamiento del reactor es diferencial.

Los productos son condensados para su análisis posterior. La toma de muestras se realiza a la salida del refrigerante, en una serie de recipientes que son renovados cada cierto intervalo de tiempo (tabla 3.4), medido desde que se recoge la primera gota de producto en el primer recipiente.

3.5.3 REACCION CON PARA-XILENO HEXADEUTERADO

En este caso se procede a preparar una mezcla de para-Xileno normal y para-Xileno hexadeuterado en la relación 70/30 que se alimenta, una vez las condiciones de reacción son estables, con la bomba perfusora, durante 60 segundos; una sólo muestra de productos condensados es recogida para su análisis posterior en cada experimento.

TABLA 3.4

<u>Muestra</u>	<u>Intervalo de tiempo (s)</u>	
1	0	30
2	30	60
3	60	120
4	120	180
5	180	300
6	300	420

3.5.4 PURGA DEL SISTEMA

Una vez terminada la reacción se desconecta la alimentación del reactivo y el sistema se mantiene a la temperatura de reacción, con un flujo de nitrógeno de 5 litros/h durante 30 min, con el fin de purgar cualquier posible resto de reactivo o productos que hayan podido quedar a lo largo del precalentador, reactor, o línea de recogida de muestras.

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En las reacciones catalíticas heterogéneas gas - sólido o líquido - sólido, cuando se tiene que valorar la velocidad del proceso químico hay que considerar una serie de factores que son específicos a este tipo de procesos y que resultan innecesarios en la mayoría de los experimentos en fase homogénea. Así, en las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, la velocidad de reacción viene condicionada tanto por la superficie exterior como por la interior en los poros del catalizador, luego el modo, facilidad o dificultad con que las sustancias reactivas se pongan en contacto con la superficie libre del catalizador, condicionará la cinética del proceso global; es por ello necesario disminuir el efecto de procesos físicos de difusión y gradientes de energía, tanto de reactantes como de productos, como dentro y fuera de la partícula catalítica, para que no afecten en modo significativo a las medidas de velocidad de reacción de la etapa química. Por todo ello, al iniciar un estudio cinético hay que tomar las precauciones necesarias, en el diseño del reactor y en las condiciones de operación, a fin de evitar un control por parte de las etapas físicas de la velocidad del proceso, en caso contrario las expresiones correspondientes a la cinética del proceso resultarían mucho más complicadas, tal y como han analizado Bradshaw & Davidson (1969).

Los efectos de difusión desde el fluido al catalizador y viceversa surgen cuando el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien, se encuentra saturado de un producto. Estos efectos pueden ser minimizados aumentando el flujo de fluido a través del lecho catalítico (Corrigan, 1955), con ello disminuye el espesor de la película de interfase y por tanto aumenta el valor del coeficiente de difusión. Por su parte, los efectos de difusión en el interior de los poros se acentúan cuando la reacción superficial es muy rápida, el catalizador está en forma de gránulos o pastillas grandes o el diámetro de los poros es pequeño; pudiendo afectar tanto al nivel de

conversión como a la selectividad de productos; por ello en la práctica se suelen realizar ensayos valorando la velocidad global del proceso frente al tamaño de partícula del catalizador pastillado, para determinar su valor óptimo (Corrigan , 1955).

Asimismo hay que tomar las necesarias precauciones para que la temperatura del lecho catalítico se mantenga uniforme, ya que los gradientes térmicos pueden distorsionar las medidas de velocidad de reacción; generalmente, el uso de un buen sistema de control de temperaturas y un adecuado tamaño del reactor suele ser suficiente. En nuestro caso al trabajar en un rango de conversiones bajo estos efectos son menos notorios, no obstante en algunos experimentos se produjo una ligera disminución (menos de 5 °C sobre la temperatura de consigna) en los primeros momentos de la reacción, que el sistema de control rápidamente atenuaba.

Una vez analizados todos estos factores previos, se seleccionaron los siguientes rangos de operación :

- Flujo de gas portador (N₂) entre 5 y 70 litros/h en c.n.
- Flujo de meta-Xileno alimentado entre 0,037 y 0,216 mmol/s.
- Tamaño de partícula del catalizador entre 0,59 a 0,82 mm (tamiz de 20/30 mesh).
- Temperatura de reacción entre 260 y 320 °C, en intervalos de 20 °C.
- Presión parcial de meta-Xileno alimentado entre 0,08 y 0,8 atm, modificando la relación entre reactante y gas portador a la entrada.
- Masa de catalizador adecuada en cada experimento para que la conversión estuviera principalmente entre el 3 y 7 %.

4.2 CONVERSIONES INICIALES

Los resultados obtenidos tras el análisis de las distintas fracciones de productos recogidas a medida que transcurre el tiempo de reacción, son

corregidas con el fin de descontar las impurezas de la alimentación (0,5 % en peso de para-Xileno y 0,2 % de orto-Xileno). Durante el experimento se observa, que en las condiciones de reacción empleadas, la actividad del catalizador disminuye con el tiempo, debido a la deposición de productos carbonosos (coque), por lo que se ha calculado las actividades iniciales, a tiempo de reacción cero (X_0), para cada uno de los productos. Esto se llevó a cabo ajustando los valores de grado de conversión, X , frente al tiempo de reacción, t , a la ecuación

$$X = X_0 \cdot \exp(-k_d t^{1/2}) \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

donde k_d es la constante de desactivación. En todos los casos se ha obtenido buenos ajustes, como se puede observar a modo de ejemplo en la figura 4.1.

Esta técnica de trabajo presenta dos ventajas esenciales, tal y como han señalado diversos autores (Froment, 1975), (Hattikudur & Thodos, 1974), etc..., por una parte permite comparar mejor el comportamiento de distintos catalizadores y por otra simplifica en gran medida los modelos cinéticos utilizados en el ajuste de los datos experimentales, lógicamente un análisis posterior con todos los datos podría servir de comprobación del modelo seleccionado.

En las tablas 4.1 - 4.9 se reflejan las condiciones de operación utilizadas, para cada uno de los experimentos incluidos en la presente memoria, junto con las conversiones iniciales molares determinadas al aplicar la expresión [Ec. 4.1]. En ellas se detallan las conversiones a : para-Xileno, orto-Xileno, Tolueno, Trimetilbencenos, así como la distribución porcentual de estos últimos sobre cada uno de los isómeros. Aunque en algunos experimentos fueron detectadas pequeñísimas trazas de Benceno no se ha creído necesario incluirlas en estas tablas.

FIGURA 4.1.

Variación del grado de conversión obtenido para los productos de:

- (a) Isomerización (\square para-Xileno, Δ orto-Xileno)
(b) Transalquilación (O Tolueno, + trimetilBenceno)
frente al tiempo de reacción en la muestra HYD-4,
a la presión de 0,2 atm y 280 °C.

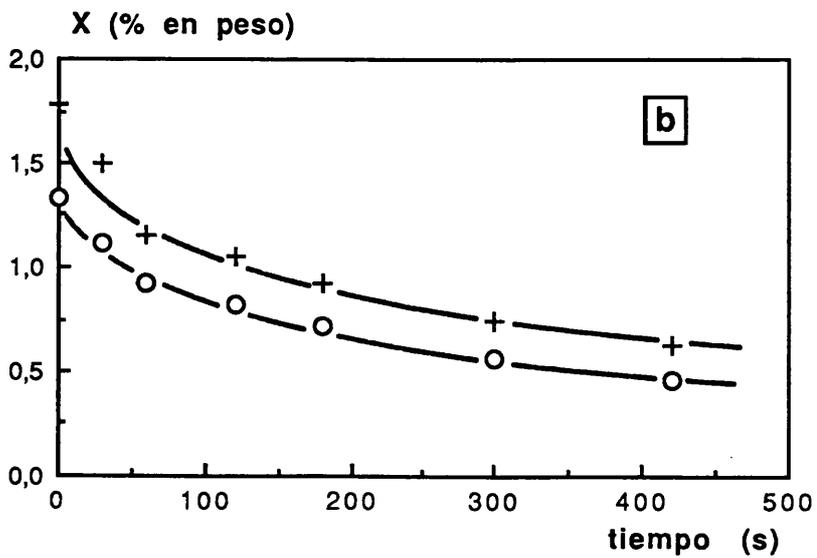
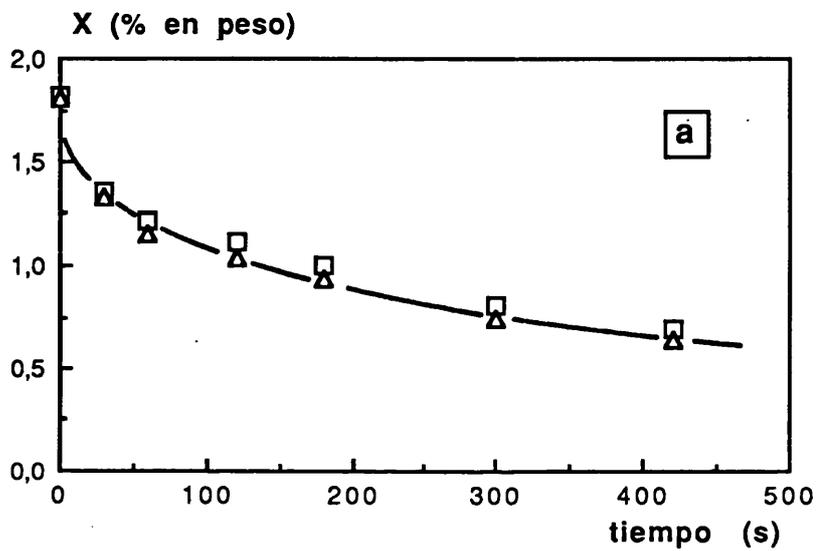


TABLA 4.1

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYD - 1

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1.3.5)	(1.2.4)	(1.2.3)
260	0,14	90,1	2,434	1,034	0,820	0,435	0,399	32,33	62,66	5,01
	0,20	78,4	2,118	1,130	0,929	0,554	0,476	32,35	62,35	5,29
	0,50	78,6	2,124	1,800	1,479	0,905	0,901	32,40	60,21	7,39
	0,80	74,6	2,016	2,774	2,306	0,985	0,875	31,44	62,64	5,92
280	0,10	94,0	2,540	0,863	0,718	0,475	0,447	30,20	61,30	8,50
	0,14	118,1	2,126	1,015	0,831	0,446	0,433	31,22	63,49	5,29
	0,20	88,7	1,596	1,104	0,943	0,574	0,533	22,51	70,73	6,75
	0,50	82,3	1,481	2,052	1,743	0,796	0,785	29,16	64,69	6,15
	0,80	81,7	1,470	3,029	2,555	1,151	1,062	29,93	63,65	6,41
300	0,08	102,0	2,756	1,136	1,174	0,805	0,800	29,88	64,00	6,13
	0,10	106,1	1,910	1,118	0,948	0,695	0,714	30,80	62,84	6,36
	0,14	82,5	1,485	1,140	0,950	0,570	0,559	30,41	64,40	5,19
	0,20	75,6	0,591	0,725	0,637	0,419	0,418	31,10	63,88	5,02
	0,50	54,9	0,742	1,500	1,247	0,922	0,882	30,84	62,70	6,46
	0,80	54,5	0,736	2,051	1,710	0,979	0,932	30,36	62,98	6,65
320	0,10	71,1	1,279	1,239	1,264	1,277	1,202	28,79	64,31	6,91
	0,14	59,3	1,067	1,255	1,161	1,071	1,054	28,23	63,89	7,88
	0,20	53,2	0,957	1,795	1,691	1,497	1,339	30,25	62,51	7,24
	0,27	58,9	0,461	1,057	1,044	1,116	1,071	28,94	63,96	7,10
	0,50	62,8	0,849	4,236	3,843	2,897	2,638	29,45	65,85	4,70
	0,80	59,1	0,798	3,727	3,708	3,836	3,489	29,06	63,11	7,82

TABLA 4.2

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYD - 2

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1,3,5)	(1,2,4)	(1,2,3)
240	0,10	12,96	8,087	1,746	1,428	0,813	0,837	33,33	61,00	5,66
	0,14	10,97	6,847	1,763	1,462	0,610	0,637	33,11	63,19	3,70
	0,20	9,07	5,660	2,193	1,888	1,474	1,287	31,87	61,83	6,29
	0,50	6,95	5,777	2,726	2,383	1,350	1,178	30,94	61,79	7,27
	0,80	6,97	5,798	2,718	2,476	1,613	1,453	33,04	60,77	6,19
260	0,10	6,96	5,787	1,299	1,176	0,745	0,839	30,21	64,35	5,44
	0,14	5,50	7,907	1,278	1,096	0,776	0,726	31,49	63,22	5,29
	0,20	4,51	6,476	1,383	1,269	0,807	0,795	30,69	62,01	7,30
	0,50	3,69	5,300	1,956	1,767	1,172	1,164	31,84	62,10	6,06
	0,80	3,72	6,190	3,772	3,429	2,151	2,037	30,49	62,64	6,87
280	0,08	5,99	3,741	1,608	1,728	1,605	1,596	30,20	63,25	6,55
	0,10	4,48	6,434	1,455	1,552	1,081	1,037	31,04	61,78	7,17
	0,14	3,97	5,702	1,734	1,510	1,250	1,190	30,57	64,08	5,35
	0,20	3,23	4,642	1,741	1,677	1,127	1,251	30,53	63,60	5,87
	0,35	3,02	5,024	3,033	2,729	1,645	1,513	30,14	63,56	6,31
	0,50	2,77	3,985	3,598	3,409	2,386	2,299	29,99	62,47	7,54
	0,80	2,50	6,095	4,513	4,017	3,036	2,866	29,73	63,07	7,20
300	0,10	2,58	3,710	1,225	1,362	1,404	1,413	29,62	63,33	7,05
	0,14	2,92	4,197	1,786	1,747	1,932	1,904	28,71	63,78	7,52
	0,20	2,74	3,943	2,400	2,539	2,330	2,267	29,69	64,04	6,27
	0,50	1,59	2,639	2,732	2,686	2,715	2,195	28,71	63,43	7,86
	0,80	1,52	3,699	4,041	3,876	3,206	3,135	28,87	63,37	7,77

TABLA 4.3

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYD - 3

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1.3.5)	(1.2.4)	(1.2.3)
240	0,10	100,8	1,814	1,375	1,181	0,487	0,512	32,13	62,99	4,88
	0,14	82,4	1,482	2,055	1,674	0,587	0,512	33,26	61,41	5,33
	0,20	74,3	1,320	3,099	12,552	0,856	0,860	32,42	61,51	6,07
	0,50	58,9	1,060	2,972	2,565	1,141	1,054	31,99	61,93	6,08
	0,80	62,8	0,849	3,152	2,764	1,371	1,311	33,91	60,99	5,10
260	0,10	76,6	1,379	2,390	2,119	0,695	0,839	30,21	64,35	5,44
	0,14	52,8	0,950	2,156	1,901	0,811	0,726	31,49	63,22	5,29
	0,20	55,4	0,748	2,637	2,194	0,943	0,795	30,69	62,01	7,30
	0,50	62,5	0,844	4,232	4,068	3,169	1,164	31,84	62,10	6,06
	0,80	51,5	0,696	5,289	5,017	3,047	2,037	30,49	62,64	6,87
280	0,10	53,0	0,954	2,135	1,946	1,408	1,449	29,69	63,14	7,17
	0,14	41,4	0,745	2,225	2,116	1,662	1,656	29,69	63,64	6,67
	0,20	41,8	0,752	2,948	3,086	2,514	2,356	29,94	63,41	6,65
	0,50	54,3	0,425	3,497	3,274	2,660	2,368	29,43	63,51	7,05
	0,80	67,7	0,528	4,650	4,895	4,811	4,513	30,16	60,76	9,09
300	0,08	59,4	0,802	2,666	2,502	1,493	1,600	28,86	63,88	7,26
	0,10	55,1	0,744	2,778	2,607	1,635	1,872	28,58	64,08	7,35
	0,14	47,6	0,643	3,582	3,390	2,440	2,596	28,50	63,79	7,72
	0,20	40,8	0,319	2,221	2,436	2,696	2,706	30,73	62,14	7,13
	0,50	33,9	0,265	3,123	3,241	3,634	3,350	30,24	62,72	7,04
	0,80	50,3	0,232	4,790	4,702	5,119	4,554	28,80	63,01	8,18

TABLA 4.4

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYD - 4

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1,3,5)	(1,2,4)	(1,2,3)
260	0,10	113,5	2,042	1,550	1,305	0,481	0,478	29,90	64,21	5,90
	0,14	84,8	1,526	1,652	1,405	0,556	0,601	30,93	63,38	5,69
	0,20	63,9	1,150	1,762	1,499	0,753	0,791	30,49	63,05	6,46
	0,35	55,2	0,746	1,770	1,505	0,769	0,683	30,47	62,62	6,91
	0,50	77,0	0,602	1,777	1,493	0,682	0,608	31,40	62,65	5,95
	0,80	61,0	0,477	1,525	1,306	0,644	0,608	33,34	60,63	6,04
	280	0,08	89,1	1,603	1,643	1,438	0,930	0,870	29,99	63,37
0,10		70,2	1,263	1,485	1,425	1,010	1,000	30,75	62,54	6,71
0,14		58,5	1,052	1,900	1,751	1,388	1,355	30,48	62,47	7,05
0,20		47,1	0,848	1,819	1,807	1,543	1,569	30,54	62,92	6,55
0,35		41,5	0,747	2,582	2,380	1,620	1,789	28,90	64,02	7,08
0,50		40,8	0,734	3,432	3,131	2,249	2,151	30,64	62,36	7,01
0,80		35,1	0,631	4,210	3,847	2,737	2,579	29,57	62,99	7,44
300	0,08	82,3	1,481	2,511	2,292	1,895	1,726	29,68	63,65	6,67
	0,10	65,2	1,173	2,225	2,024	1,471	1,344	28,82	64,10	7,08
	0,14	53,1	0,956	2,587	2,395	1,954	2,126	28,58	64,26	7,16
	0,20	68,0	0,532	1,997	1,796	1,777	1,335	29,99	62,48	7,54
	0,35	54,6	0,427	2,684	2,433	1,968	1,779	28,84	63,13	8,04
	0,50	41,0	0,321	2,742	2,543	2,018	1,826	30,62	62,51	6,87
	0,80	27,2	0,213	2,160	2,108	2,087	1,939	28,97	64,36	6,66

TABLA 4.5

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYD - 5

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1,3,5)	(1,2,4)	(1,2,3)
260	0,10	267,4	7,227	0,497	0,417	0,481	0,458	31,60	63,83	4,56
	0,14	199,4	5,389	0,501	0,419	0,453	0,449	32,92	61,49	5,59
	0,20	152,6	4,124	0,537	0,450	0,431	0,465	35,70	59,57	4,73
	0,35	152,5	4,121	0,923	0,777	0,926	0,762	34,53	60,72	4,75
	0,50	122,9	3,320	0,853	0,724	0,759	0,762	36,19	60,47	3,33
	0,80	99,7	2,694	0,875	0,849	0,803	0,762	35,31	60,28	4,41
280	0,14	108,0	2,919	0,717	0,597	0,531	0,507	32,95	62,58	4,48
	0,20	85,8	2,319	0,856	0,704	0,915	0,831	31,72	63,88	4,40
	0,35	87,0	2,351	1,174	1,040	1,017	0,966	32,32	62,39	5,29
	0,50	87,1	2,354	1,557	1,381	1,404	1,317	32,88	61,55	5,57
	0,80	85,0	2,297	2,437	2,277	2,304	2,241	32,61	60,72	6,66
300	0,10	78,8	2,129	0,707	0,652	0,731	0,734	31,29	64,59	4,11
	0,14	75,1	2,029	0,825	0,735	0,822	0,855	30,30	64,36	5,33
	0,20	69,8	1,886	1,296	1,004	1,031	1,073	29,76	63,81	6,43
	0,50	66,8	1,805	2,434	2,287	2,499	2,548	31,23	62,49	6,28
	0,80	66,2	1,789	2,761	2,670	2,913	2,835	30,83	62,32	6,85

TABLA 4.6

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYUS-1

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1,3,5)	(1,2,4)	(1,2,3)
260	0,10	44,6	0,603	0,845	0,716	0,272	0,186	35,16	63,17	1,72
	0,20	62,0	0,418	0,915	0,934	0,378	0,450	32,73	63,24	4,02
	0,40	63,0	0,426	1,375	1,255	0,595	0,556	29,71	64,03	6,04
	0,60	41,6	0,280	0,903	0,840	0,521	0,449	30,80	64,92	4,30
	0,80	41,1	0,277	1,078	1,002	0,603	0,550	31,16	63,13	5,62
280	0,10	15,8	0,213	0,714	0,576	0,313	0,239	31,05	69,12	
	0,20	23,7	0,160	0,686	0,770	0,361	0,316	33,83	62,34	3,80
	0,40	22,3	0,150	0,979	0,884	0,586	0,507	28,05	64,71	7,22
	0,60	20,4	0,137	1,023	0,958	0,652	0,623	29,15	64,32	6,52
	0,80	17,9	0,120	0,916	0,903	0,596	0,542	29,17	62,58	8,25
300	0,20	18,7	0,126	0,830	0,764	0,653	0,435	28,09	62,02	9,91
	0,40	17,5	0,118	1,034	1,056	0,997	0,891	28,45	64,94	6,64
	0,60	15,8	0,107	1,158	1,160	1,233	1,096	28,29	66,09	5,80
	0,80	14,8	0,099	1,248	1,262	1,297	1,230	28,59	63,20	8,26
320	0,10	29,0	0,392	1,905	1,823	1,700	1,540	27,94	64,30	7,75
	0,20	14,9	0,100	0,956	0,903	0,680	0,700	26,36	66,30	7,34
	0,40	14,5	0,097	1,206	1,202	1,345	1,276	27,48	64,24	8,45
	0,60	13,2	0,089	1,306	1,355	1,556	1,509	26,44	65,94	7,63
	0,80	12,2	0,082	1,266	1,364	1,628	1,549	27,98	63,23	8,83

TABLA 4.7

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYUS-2

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1.3.5)	(1.2.4)	(1.2.3)
240	0,20	88,4	1,591	1,145	1,114	0,823	0,936	33,02	61,60	5,38
	0,40	270,4	2,114	2,481	2,320	1,986	1,875	32,22	61,42	6,36
	0,60	180,5	1,220	1,664	1,615	1,475	1,472	32,51	62,03	5,46
	0,80	150,3	1,175	2,295	2,076	1,923	1,908	30,78	62,43	6,79
260	0,14	78,1	2,110	2,036	2,000	1,409	1,422	31,99	62,22	5,79
	0,20	118,0	2,124	3,620	3,258	2,265	2,078	30,46	63,03	6,51
	0,40	109,5	0,739	1,843	1,598	1,037	1,038	32,24	61,79	5,97
	0,60	121,8	0,952	2,919	2,617	2,074	1,988	31,59	62,03	6,37
	0,80	86,7	0,586	1,595	1,755	1,918	1,880	32,38	61,33	6,30
280	0,14	47,0	1,269	1,770	1,772	1,594	1,594	29,88	63,69	6,43
	0,20	149,2	1,167	3,010	2,741	2,430	2,203	30,20	63,00	6,79
	0,40	74,5	0,583	2,021	2,069	2,243	2,116	31,71	61,92	6,37
	0,60	46,6	0,314	1,118	1,240	1,538	1,496	31,05	62,16	6,79
	0,80	26,3	0,178	0,809	0,852	1,096	1,035	31,98	63,06	4,96
300	0,14	27,9	0,377	0,922	1,025	1,027	0,873	29,93	65,26	4,81
	0,20	24,7	0,166	0,677	0,659	0,607	0,484	29,83	63,84	6,32
	0,40	39,9	0,311	1,990	1,979	2,197	2,160	31,33	61,88	6,79
	0,60	15,9	0,107	0,707	0,748	0,887	0,818	29,91	62,96	7,13
	0,80	30,0	0,234	1,850	2,164	2,963	2,894	30,56	62,60	6,85

TABLA 4.8

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYUS-3

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1.3.5)	(1.2.4)	(1.2.3)
240	0,14	152,4	4,119	1,503	1,350	1,037	1,060	33,14	62,15	4,71
	0,20	268,0	2,095	1,236	1,176	1,030	1,169	33,46	61,19	5,36
	0,40	178,1	1,392	1,319	1,256	1,107	1,337	33,88	59,97	6,15
	0,60	171,9	1,344	1,504	1,529	1,738	1,824	32,93	58,64	8,43
	0,80	166,4	1,301	1,568	1,588	1,720	1,772	33,28	59,63	7,09
260	0,14	90,6	2,448	1,279	1,159	0,943	0,977	31,93	63,31	4,76
	0,20	274,6	2,147	2,096	2,058	1,985	2,110	30,78	63,09	6,14
	0,40	181,1	1,416	1,954	2,064	2,478	2,394	33,25	60,81	5,94
	0,60	139,1	1,087	1,555	1,814	1,777	2,274	34,07	59,87	6,06
	0,80	150,4	1,176	1,985	2,046	2,511	2,472	32,97	60,88	6,14
280	0,14	60,5	1,635	1,462	1,436	1,294	1,287	30,36	62,80	6,84
	0,20	152,4	1,191	1,439	1,579	1,941	2,008	31,24	62,69	6,07
	0,40	96,8	0,756	1,128	1,311	1,834	1,809	32,91	61,33	5,76
	0,60	67,7	0,528	1,906	1,961	2,071	2,166	31,40	62,04	6,56
	0,80	64,7	0,505	1,994	2,075	2,391	2,238	31,34	61,83	6,83

TABLA 4.8 (cont.)

Condiciones de operación y distribución de los productos de la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYUS-3

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1.3.5)	(1.2.4)	(1.2.3)
300	0,14	40,7	1,100	1,480	1,608	1,709	1,648	30,01	63,72	6,27
	0,20	49,8	0,896	2,068	2,167	2,203	2,412	29,60	63,65	6,75
	0,40	51,0	0,401	1,472	1,629	2,028	1,934	30,75	62,72	6,53
	0,40	44,1	0,344	1,068	1,211	1,633	1,582	31,66	62,59	5,75
	0,40	30,4	0,237	0,535	0,609	0,839	0,837	31,97	61,18	6,85
	0,40	70,1	0,548	2,295	2,678	3,425	3,361	30,51	62,68	6,81
	0,40	108,4	0,848	3,051	3,612	4,870	4,719	30,31	62,47	7,23
	0,50	43,1	0,337	1,564	1,749	2,219	2,127	30,40	62,58	7,02
	0,60	67,0	0,523	3,363	3,634	4,355	4,059	30,38	62,44	7,18
	0,60	30,4	0,237	1,545	1,642	1,880	1,826	30,47	62,42	7,11
	0,60	54,5	0,426	2,137	2,277	2,667	2,553	30,03	62,87	7,09
	0,60	108,6	0,848	3,816	4,537	7,040	5,757	31,52	64,72	3,76
	0,80	108,4	0,848	5,035	5,639	7,868	7,018	29,92	62,68	7,40
	0,80	88,0	0,687	3,300	3,934	5,677	5,501	30,89	61,87	7,24
	0,80	54,6	0,424	1,844	2,166	3,192	3,261	30,75	62,34	6,91

BIBLIOTECA
FACULTAD DE Q. QUÍMICAS
VALENCIA

TABLA 4.9

Condiciones de operación y distribución de los productos en la isomerización de meta-Xileno sobre el Catalizador : HYUS-4

T (°C)	p (atm)	m.10 ³ (g cat)	(m/F ₀).10 ⁻³ (g cat.s/mol)	Conversión inicial productos (%molar)				Distribución normalizada		
				Isomerización		Transalquilación		T.M.B. (%)		
				para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	(1,3,5)	(1,2,4)	(1,2,3)
260	0,20	396,1	7,129	0,895	0,796	1,006	1,097	33,58	62,08	4,35
	0,40	381,6	6,868	1,449	1,352	1,615	1,722	33,35	60,18	6,46
	0,60	229,7	4,135	0,869	0,833	1,102	1,187	34,23	60,64	5,13
	0,80	199,9	3,598	1,294	1,454	1,478	1,485	32,84	61,43	5,74
280	0,14	229,0	2,448	0,790	0,758	1,142	1,100	31,25	63,94	4,81
	0,20	479,9	2,147	0,579	0,543	0,856	0,838	31,95	62,90	5,16
	0,40	399,8	1,416	0,819	0,795	1,337	1,489	32,25	62,38	5,37
	0,60	297,9	1,087	1,253	1,221	1,374	1,385	33,22	60,99	5,79
	0,80	299,4	1,176	1,304	1,274	1,525	1,532	32,83	61,62	5,55
300	0,20	270,7	2,116	0,504	0,527	0,825	1,097	29,55	63,44	7,01
	0,40	270,9	2,117	0,887	0,916	1,422	1,693	31,64	62,04	6,33
	0,60	189,3	1,479	0,934	0,953	1,363	1,538	31,18	62,70	6,12
	0,80	149,3	1,167	0,966	0,922	1,289	1,343	31,51	61,90	6,60
320	0,20	279,2	2,183	1,105	1,102	1,526	1,425	30,44	63,42	6,14
	0,40	100,6	1,810	2,026	1,928	1,845	2,208	30,84	62,60	6,56
	0,60	129,6	1,013	1,321	1,235	1,445	1,598	30,24	63,57	6,18
	0,80	80,8	0,631	1,032	0,969	1,091	1,249	30,27	63,51	6,22

4.3 VELOCIDADES INICIALES DE REACCION

La consideración de comportamiento diferencial, en un reactor tubular, supone admitir que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del catalizador, tal hipótesis requiere que el grado de conversión sea bajo (inferior al 20 %); entonces la velocidad inicial de reacción puede ser calculada a partir de la expresión

$$r_0 = \frac{X_0}{m / F_0} \quad [\text{Ec. 4.2}]$$

siendo X_0 el grado de conversión extrapolado a tiempo cero, m la masa de catalizador y F_0 flujo molar de meta-Xileno alimentado. Hay que señalar que la validez de tal suposición fue constatada en uno de los catalizadores (HYUS-3), donde se comprobó la linealidad de la representación del grado de conversión inicial, X_0 , frente a la relación, m/F_0 , figura 4.2.

Los valores de r_0 obtenidos para cada uno de los productos de reacción, así como la correspondiente a los procesos de isomerización y transalquilación obtenidas por suma de las aportaciones de los productos que engloban, según las relaciones

$$\begin{aligned} r_0(\text{ISOM}) &= r_0(\text{para-Xi}) + r_0(\text{orto-Xi}) \\ r_0(\text{T. ALQUI}) &= r_0(\text{Tol}) + r_0(\text{T.M.B.s}) \end{aligned} \quad [\text{Ec. 4.3}]$$

se detallan en las tablas 4.10 - 4.18.

FIGURA 4.2

Representación del grado de conversión inicial, X_0 (%molar), frente a la relación, masa de catalizador dividido por el flujo molar de meta-Xileno alimentado, m/F_0 (g cat.s/mol alim.), para el catalizador HYUS-3, a la temperatura de 300 °C

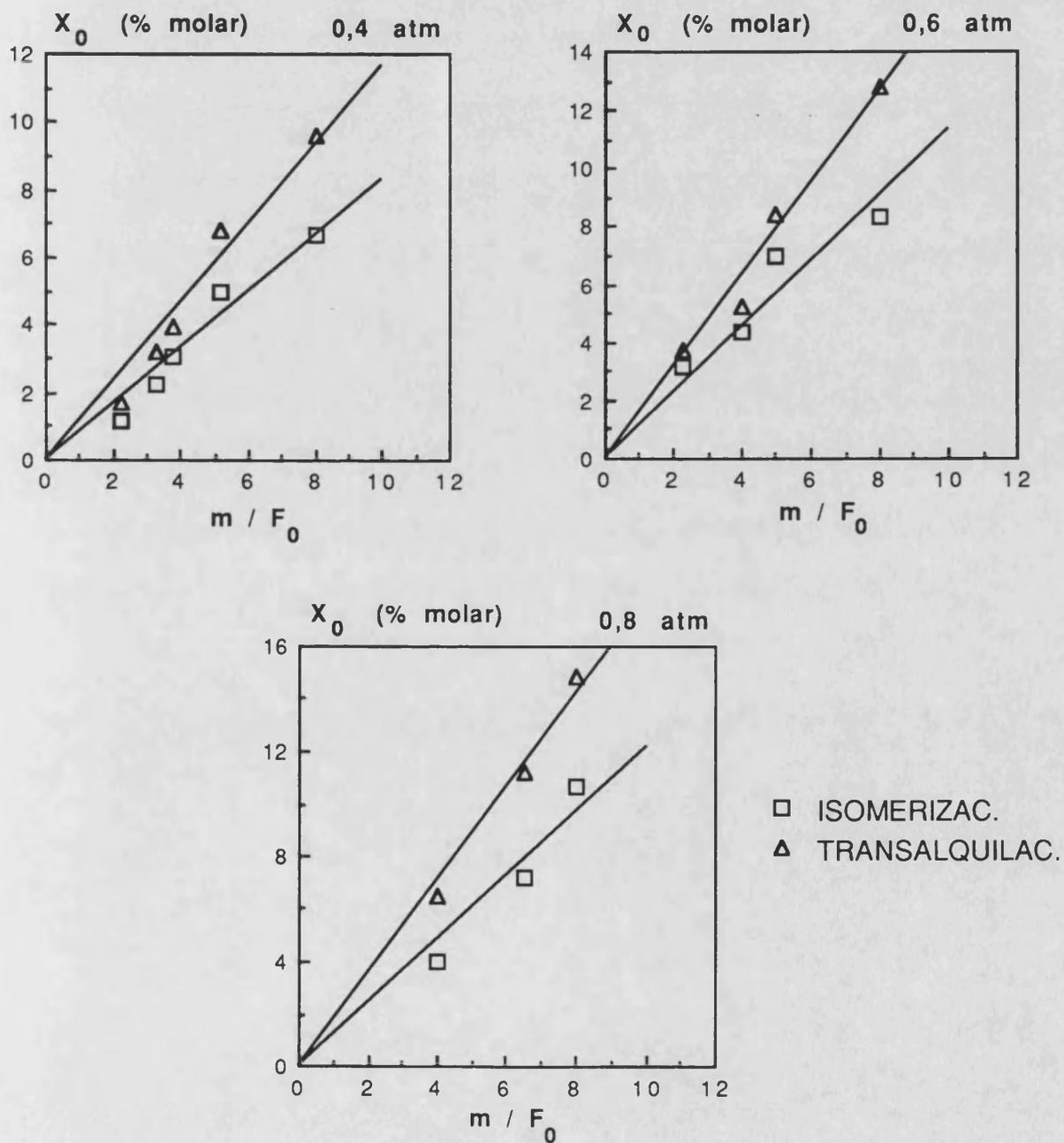


TABLA 4.10

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYD-1

T (°C)	p (atm)	r_0 (mol/s.g cat) * 10^5					
		para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	ISOM	T. ALQUI
260	0,14	0,425	0,337	0,179	0,164	0,761	0,343
	0,20	0,533	0,438	0,261	0,225	0,972	0,486
	0,50	0,847	0,696	0,426	0,424	1,544	0,850
	0,80	1,376	1,144	0,489	0,434	2,520	0,923
280	0,10	0,340	0,283	0,187	0,176	0,622	0,363
	0,14	0,477	0,391	0,210	0,204	0,868	0,413
	0,20	0,691	0,591	0,360	0,334	1,282	0,693
	0,50	1,385	1,177	0,537	0,530	2,562	1,067
	0,80	2,060	1,737	0,783	0,722	3,797	1,505
300	0,08	0,412	0,426	0,292	0,290	0,838	0,582
	0,10	0,585	0,496	0,364	0,374	1,082	0,738
	0,14	0,768	0,640	0,384	0,376	1,407	0,760
	0,20	1,226	1,078	0,709	0,707	2,304	1,416
	0,50	2,022	1,681	1,243	1,189	3,703	2,432
	0,80	2,785	2,322	1,329	1,265	5,107	2,595
320	0,10	0,968	0,988	0,998	0,939	1,956	1,937
	0,14	1,176	1,088	1,003	0,987	2,263	1,991
	0,20	1,874	1,766	1,563	1,398	3,640	2,962
	0,27	2,295	2,267	2,423	2,325	4,562	4,748
	0,50	4,992	4,528	3,414	3,109	9,520	6,522
	0,80	4,667	4,643	4,803	4,369	9,310	9,172

TABLA 4.11

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYD-2

		r_0 (mol/s.g cat) * 10^5					
<u>T (°C)</u>	<u>p (atm)</u>	<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
240	0,10	1,271	1,040	0,592	0,609	2,311	1,201
	0,14	1,516	1,257	0,525	0,548	2,773	1,072
	0,20	2,282	1,964	1,533	1,339	4,246	2,872
	0,50	3,701	3,236	1,833	1,599	6,937	3,433
	0,80	3,677	3,350	2,182	1,966	7,027	4,148
260	0,10	1,761	1,594	1,010	1,137	3,355	2,147
	0,14	2,191	1,879	1,330	1,245	4,070	2,575
	0,20	2,895	2,656	1,689	1,664	5,551	3,353
	0,50	5,002	4,519	2,997	2,977	9,521	5,974
	0,80	9,561	8,691	5,452	5,163	18,252	10,615
280	0,08	2,531	2,720	2,526	2,512	5,251	5,038
	0,10	3,065	3,270	2,277	2,185	6,335	4,462
	0,14	4,122	3,589	2,971	2,829	7,711	5,800
	0,20	5,083	4,897	3,291	3,652	9,980	6,943
	0,35	9,471	8,522	5,137	4,725	17,994	9,862
	0,50	12,236	11,594	8,114	7,818	23,830	15,933
	0,80	17,010	15,140	11,443	10,802	32,150	22,245
300	0,10	4,476	4,976	5,130	5,163	9,452	10,293
	0,14	5,768	5,642	6,240	6,149	11,411	12,389
	0,20	8,251	8,729	8,011	7,794	16,980	15,805
	0,50	16,240	15,967	16,139	13,048	32,207	29,188
	0,80	25,097	24,072	19,911	19,470	49,170	39,382

TABLA 4.12

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYD-3

r_0 (mol/s.g cat) * 10^5							
<u>T (°C)</u>	<u>p (atm)</u>	<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
240	0,10	0,758	0,651	0,268	0,282	1,409	0,551
	0,14	1,386	1,129	0,396	0,345	2,514	0,741
	0,20	2,346	1,932	0,648	0,651	4,277	1,299
	0,50	2,803	2,419	1,076	0,994	5,223	2,070
	0,80	3,714	3,257	1,616	1,545	6,971	3,160
260	0,10	1,733	1,537	0,504	0,608	3,270	1,113
	0,14	2,269	2,000	0,853	0,764	4,269	1,617
	0,20	3,523	2,931	1,260	1,062	6,454	2,322
	0,50	5,011	4,817	3,753	1,378	9,828	5,131
	0,80	7,600	7,209	4,379	2,927	14,810	7,306
280	0,10	2,238	2,040	1,476	1,519	4,278	2,995
	0,14	2,986	2,840	2,230	2,222	5,825	4,453
	0,20	3,918	4,102	3,341	3,131	8,020	6,473
	0,50	8,235	7,710	6,264	5,577	15,945	11,841
	0,80	8,784	9,247	9,088	8,525	18,031	17,613
300	0,08	3,322	3,117	1,860	1,993	6,439	3,853
	0,10	3,731	3,501	2,196	2,514	7,233	4,710
	0,14	5,569	5,270	3,793	4,036	10,839	7,830
	0,20	6,961	7,635	8,450	8,481	14,596	16,931
	0,50	11,780	12,225	13,708	12,636	24,005	26,344
	0,80	20,634	20,255	22,051	19,617	40,889	41,669

TABLA 4.13

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYD-4

<u>T (°C)</u>	<u>p (atm)</u>	<u>r₀ (mol/s.g cat) * 10⁵</u>					
		<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
260	0,10	0,759	0,639	0,235	0,234	1,397	0,469
	0,14	1,082	0,920	0,364	0,394	2,003	0,758
	0,20	1,532	1,303	0,655	0,688	2,835	1,342
	0,35	2,373	2,018	1,031	0,916	4,391	1,947
	0,50	2,951	2,480	1,133	1,010	5,431	2,143
	0,80	3,197	2,738	1,350	1,275	5,935	2,625
280	0,08	1,024	0,897	0,580	0,542	1,921	1,122
	0,10	1,175	1,128	0,799	0,791	2,303	1,591
	0,14	1,804	1,663	1,318	1,287	3,467	2,605
	0,20	2,146	2,131	1,820	1,851	4,277	3,671
	0,35	3,457	3,186	2,169	2,395	6,643	4,564
	0,50	4,673	4,264	3,062	2,929	8,937	5,991
0,80	6,664	6,089	4,332	4,082	12,753	8,415	
300	0,08	1,695	1,547	1,279	1,165	3,242	2,444
	0,10	1,896	1,725	1,253	1,145	3,620	2,399
	0,14	2,707	2,506	2,044	2,224	5,212	4,269
	0,20	3,756	3,378	3,342	2,511	7,134	5,853
	0,35	6,286	5,698	4,609	4,167	11,985	8,776
	0,50	8,551	7,931	6,293	5,695	16,482	11,988
0,80	10,153	9,909	9,810	9,114	20,062	18,924	

TABLA 4.14

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYD-5

r_0 (mol/s.g cat) * 10^5							
<u>T (°C)</u>	<u>p (atm)</u>	<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
260	0,10	0,069	0,058	0,067	0,063	0,126	0,130
	0,14	0,093	0,078	0,084	0,083	0,171	0,167
	0,20	0,130	0,109	0,105	0,113	0,239	0,217
	0,35	0,224	0,189	0,225	0,185	0,412	0,410
	0,50	0,257	0,218	0,229	0,229	0,475	0,458
	0,80	0,325	0,315	0,298	0,283	0,640	0,581
280	0,14	0,246	0,205	0,182	0,174	0,450	0,356
	0,20	0,369	0,304	0,395	0,358	0,673	0,753
	0,35	0,499	0,442	0,433	0,411	0,942	0,843
	0,50	0,661	0,587	0,596	0,559	1,248	1,156
	0,80	1,061	0,991	1,003	0,976	2,052	1,979
300	0,10	0,332	0,306	0,343	0,345	0,638	0,688
	0,14	0,406	0,362	0,405	0,421	0,769	0,826
	0,20	0,687	0,532	0,547	0,569	1,219	1,115
	0,50	1,348	1,267	1,384	1,411	2,615	2,796
	0,80	1,543	1,492	1,628	1,585	3,036	3,213

TABLA 4.15

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYUS-1

T (°C)	p (atm)	r_0 (mol/s.g cat) * 10^5					
		<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
260	0,10	1,402	1,188	0,451	0,309	2,590	0,760
	0,20	2,184	2,230	0,902	1,074	4,414	1,977
	0,40	3,230	2,948	1,398	1,306	6,178	2,704
	0,60	3,212	2,988	1,853	1,597	6,200	3,451
	0,80	3,882	3,608	2,171	1,980	7,490	4,152
280	0,10	3,345	2,698	1,466	1,120	6,043	2,586
	0,20	4,283	4,808	2,254	1,973	9,091	4,227
	0,40	6,500	5,869	3,890	3,366	12,368	7,256
	0,60	7,424	6,952	4,731	4,521	14,376	9,253
	0,80	7,574	7,466	4,928	4,481	15,040	9,409
300	0,20	6,569	6,047	5,168	3,443	12,616	8,611
	0,40	8,749	8,935	8,436	7,539	17,683	15,974
	0,60	10,849	10,867	11,551	10,268	21,716	21,819
	0,80	12,485	12,625	12,975	12,305	25,111	25,281
320	0,10	4,861	4,652	4,338	3,930	9,513	8,268
	0,20	9,494	8,967	6,753	6,951	18,461	13,704
	0,40	12,313	12,272	13,732	13,028	24,585	26,760
	0,60	14,650	15,200	17,455	16,927	29,850	34,382
	0,80	15,351	16,540	19,741	18,783	31,891	38,524

TABLA 4.16

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYUS-2

T (°C)	p (atm)	r_0 (mol/s.g cat) * 10^5					
		<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
240	0,20	0,720	0,700	0,517	0,588	1,420	1,106
	0,40	1,173	1,097	0,939	0,887	2,271	1,826
	0,60	1,364	1,324	1,209	1,207	2,689	2,417
	0,80	1,953	1,766	1,636	1,623	3,719	3,260
260	0,14	0,965	0,948	0,668	0,674	1,912	1,341
	0,20	1,704	1,534	1,066	0,978	3,238	2,045
	0,40	2,491	2,160	1,402	1,403	4,651	2,805
	0,60	3,065	2,748	2,178	2,087	5,813	4,265
	0,80	2,723	2,996	3,274	3,209	5,719	6,484
280	0,14	1,393	1,395	1,255	1,255	2,789	2,509
	0,20	2,580	2,349	2,083	1,888	4,929	3,971
	0,40	3,469	3,551	3,850	3,632	7,021	7,482
	0,60	3,551	3,939	4,885	4,752	7,490	9,637
	0,80	4,554	4,796	6,169	5,825	9,350	11,995
300	0,14	2,445	2,719	2,724	2,315	5,164	5,039
	0,20	4,058	3,950	3,638	2,901	8,007	6,539
	0,40	6,379	6,344	7,043	6,923	12,723	13,966
	0,60	6,584	6,966	8,261	7,618	13,550	15,878
	0,80	7,887	9,225	12,631	12,337	17,112	24,968

TABLA 4.17

Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYUS-3

T (°C)	p (atm)	r_0 (mol/s.g cat) * 10^5					
		para-Xi	orto-Xi	Tol	T.M.B.s	ISOM	T. ALQUI
240	0,14	0,365	0,328	0,252	0,257	0,693	0,509
	0,20	0,590	0,561	0,492	0,558	1,151	1,049
	0,40	0,947	0,902	0,795	0,960	1,849	1,755
	0,60	1,119	1,137	1,293	1,357	2,256	2,650
	0,80	1,205	1,220	1,322	1,362	2,426	2,684
260	0,14	0,522	0,473	0,385	0,399	0,996	0,784
	0,20	0,976	0,958	0,924	0,983	1,935	1,907
	0,40	1,380	1,457	1,750	1,690	2,837	3,440
	0,60	1,430	1,668	1,634	2,090	3,097	3,724
	0,80	1,688	1,740	2,135	2,102	3,428	4,237
280	0,14	0,894	0,878	0,791	0,787	1,772	1,578
	0,20	1,207	1,325	1,629	1,685	2,532	3,314
	0,40	1,490	1,732	2,423	2,390	3,222	4,813
	0,60	3,601	3,704	3,912	4,092	7,305	8,005
	0,80	3,941	4,101	4,726	4,423	8,042	9,149
300	0,14	1,346	1,462	1,554	1,499	2,807	3,052
	0,20	2,307	2,417	2,457	2,691	4,724	5,148
	0,40	3,637	4,238	5,928	5,404	7,875	11,332
	0,50	4,640	5,189	6,583	6,310	9,829	12,893
	0,60	5,096	5,775	7,987	6,922	10,871	14,909
	0,80	5,337	6,128	8,696	8,072	11,465	16,768

TABLA 4.18

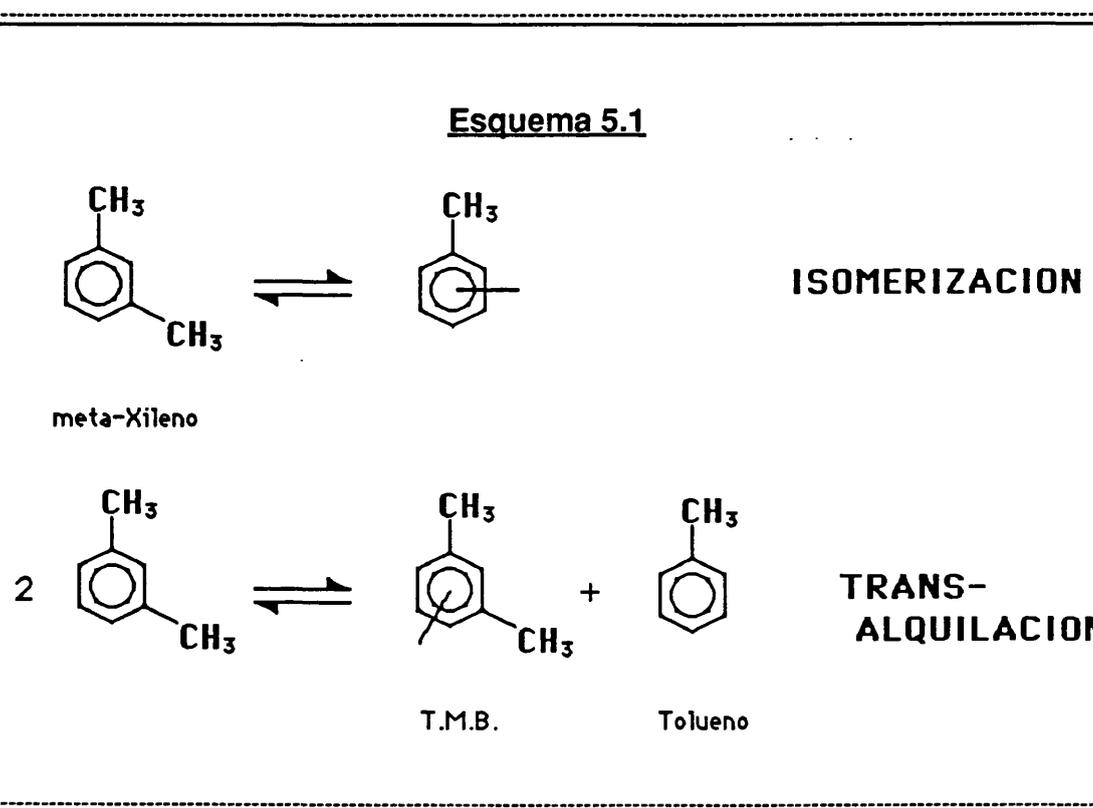
Velocidad inicial de formación de los productos de reacción
para el catalizador : HYUS-4

<u>T (°C)</u>	<u>p (atm)</u>	<u>r₀ (mol/s.g cat) * 10⁵</u>					
		<u>para-Xi</u>	<u>orto-Xi</u>	<u>Tol</u>	<u>T.M.B.s</u>	<u>ISOM</u>	<u>T. ALQUI</u>
260	0,20	0,126	0,112	0,141	0,154	0,237	0,295
	0,40	0,211	0,197	0,235	0,251	0,408	0,486
	0,60	0,210	0,201	0,267	0,287	0,412	0,554
	0,80	0,360	0,404	0,411	0,413	0,764	0,823
280	0,14	0,323	0,310	0,466	0,449	0,632	0,916
	0,20	0,270	0,253	0,399	0,390	0,523	0,789
	0,40	0,578	0,561	0,944	1,051	1,140	1,996
	0,60	1,152	1,123	1,263	1,273	2,275	2,537
	0,80	1,109	1,083	1,297	1,303	2,192	2,599
300	0,20	0,238	0,249	0,390	0,518	0,487	0,908
	0,40	0,419	0,433	0,671	0,799	0,851	1,471
	0,60	0,631	0,644	0,921	1,039	1,275	1,960
	0,80	0,828	0,790	1,104	1,151	1,618	2,255
320	0,20	0,506	0,505	0,699	0,653	1,011	1,351
	0,40	1,119	1,065	1,019	1,220	2,184	2,239
	0,60	1,304	1,219	1,426	1,577	2,522	3,003
	0,80	1,634	1,534	1,727	1,977	3,167	3,703

5.- DISCUSION RESULTADOS

5.- DISCUSION RESULTADOS

A la vista de los productos de reacción que mayoritariamente se obtienen en la isomerización de meta-Xileno (orto y para-Xileno, trimetilBencenos y tolueno) cabría pensar en un esquema reactivo que vendría convenientemente representado por el sistema de reacciones competitivas en paralelo siguiente



Estos procesos tienen una diferente molecularidad y posiblemente ocurran a través de distintos mecanismos de reacción, por lo que, inicialmente, parece más interesante considerar la cinética del proceso analizando los productos de reacción, a fin de poder efectuar un estudio por separado de cada una de las reacciones, y seleccionar, de esta manera, el modelo cinético más apropiado para cada uno de ellas.

5.1 PROCESO DE ISOMERIZACION DE META-XILENO

5.1.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

La isomerización de Xilenos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, por ser un proceso con significativo interés comercial. Xilenos y etilBenceno son hidrocarburos aromáticos de ocho átomos de carbono (C8), los cuales difieren en las posiciones de los dos grupos metilo en el anillo bencénico; una mezcla con cantidades significativas de todos ellos se obtiene del reformado catalítico de la nafta del petróleo. Dado que las propiedades de todos ellos son muy similares, la separación completa de los mismos resulta bastante complicada. El uso principal de estos compuestos ha sido durante muchos años como disolventes orgánicos, sin embargo, a partir de 1960 la demanda de los isómeros para- y orto-Xileno ha crecido rápidamente debido a su aplicación como punto de partida para la síntesis de resinas, plásticos, fibras de poliéster, plastificantes, etc...; por lo que diversos procesos industriales tratan de utilizar el isómero meta-Xileno para transformarlo en cualquiera de los otros dos, por un proceso de isomerización.

La interconversión de los tres isómeros del Xileno es catalizada por ácidos, tanto en fase líquida como gaseosa. Los primeros procesos industriales utilizaban el procedimiento en fase líquida con catalizadores homogéneos de haluros ácidos (Brown & Jungk, 1955), (McCaulay & Lien, 1952); posteriormente se paso a utilizar el proceso en fase gaseosa con catalizadores de sílice - alúmina (Ries, 1970), (P.H.I, 1981), mientras que hoy en día se utilizan generalmente catalizadores tipo zeolíticos, sobre todo ZSM-5 (Auger & Landolt, 1972), (Mitchell & Wise, 1978), debido a su alta selectividad y rendimiento.

Se han llevado a cabo numerosos estudios cinéticos para analizar las distintas variables que afectan a este proceso, sin embargo la disparidad de métodos de trabajo, tipo de catalizadores y modos de operación hacen que los

resultados obtenidos presenten significativas discrepancias. En la tabla 5.1 se reflejan las condiciones de operación, rangos de trabajo y modelo cinético propuesto en algunos de los trabajos más interesantes recopilados de la bibliografía, los cuales están clasificados en tres grupos, de acuerdo con el tipo de catalizador utilizado. En el primero, los catalizadores se basan en las propiedades de la sílice alúmina o derivados, que presentan una gran sencillez con unas características de actividad conocidas, si bien no son muy usados hoy en día ya que presentan dos serios inconvenientes: por una parte producen una elevada proporción de transalquilación en las condiciones normales de operación y por otra parte, la desactivación de los mismos suele ser bastante significativa. Un segundo grupo incluye aquellos ejemplos en los cuales por una parte se incorpora al catalizador una cierta proporción de componentes metálicos (principalmente Ni, Pt, etc..) y por otra se utiliza como gas portador hidrógeno, con lo cual se reducen en parte los dos problemas señalados en el grupo anterior, al favorecer los procesos de transferencia de hidrógeno. El último grupo incluye aquellos ejemplos en los que el catalizador es una zeolita, más o menos modificada, en los que la estructura y composición de estos materiales es la que determina la actividad y sobre todo la selectividad del proceso.

Al mismo tiempo, en la tabla 5.1, se indica el modelo cinético utilizado en el tratamiento de los datos experimentales, según cada una de las referencias señaladas. Resulta sorprendente la amplia variedad de propuestas, si consideramos que este proceso de isomerización, relativamente simple, no puede transcurrir a través de mecanismos reactivos diferentes por el simple hecho de modificar un poco las condiciones de operación o la composición del catalizador; por ello, cabría considerar algunos aspectos críticos sobre estos modelos cinéticos y la forma en que han sido determinados, a la luz de las sugerencias desarrolladas en la introducción de esta memoria (Apto. 1.3.2).

TABLA 5.1

Estudios recopilados de la bibliografía sobre la isomerización de Xilenos

Ej.	Referencia	Reactante	Catalizador	p (atm)	T (K)		Modelo Cinético	E ₁ (kcal/mol)
1	Brown & Jungk (1955)	o-Xi / p-Xi	Al ₂ Br ₆ / Tol	F. líquida	273	298	2º orden	
2	Amemiya y col. (1961)	Xil + EtB	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0,195 - 1	693	753	1º orden	
3	Izumi & Shiba (1964)	m-Xi	B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	1	644	755	LH (1 centro)	
4	Hanson & Engel (1967)	Xil + EtB	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0 - 6,8	644	755	LH (1 centro)	25,5
5	Bhattacharya & Rao (1975)	m-Xi	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0 - 0,013	733	973	1º orden	25,5
6	Orr y col. (1983)	o-Xi	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0,14 - 1	683	763	LH (1 centro)	24,0
7	Tsuchiya y col. (1986)	Xil	AlBr ₃ / C	1	323	353	1º orden	
8	Matsumoto y col. (1971)	o-Xi / H ₂	Na - HY	1	613	733	1º orden	
9	Corma & Cortés (1980)	Xil / H ₂	Ni- SiO ₂ - Al ₂ O ₃	0,075 - 0,8	673	738	LH (1 centro)	22,5
10	Polinski & Baird (1985)	o-Xi / H ₂	Pt/Al ₂ O ₃ - HY	13	700		2º orden	
11	Sen Sarma & Bhatia (1987)	m-Xi / H ₂	Ni-HMOR	F. Líquida	533	578	1º orden	
12	Sreedharan & Bhatia (1987)	m-Xi / H ₂	Ni-HMOR	1	523	623	LH (2 centros)	16,4
13	Hsu y col. (1988)	m-Xi + EtB/ H ₂	Pt - ZSM-5	1	573	673	1º orden	
14	Matsumoto & Morita (1969)	o-Xi	Ce(41)NaX	1	523	673	1º orden	23,0
14	Matsumoto & Morita (1969)	o-Xi	H(7,4)LaX	1	523	673	1º orden	29,0
15	Hansford & Ward (1969)	o-Xi	REHY	1	523	753	1º orden	20,0
16	Norman y col. (1976)	m-Xi	HMOR / Tol	F. Líquida	491	547	LH (1 centro)	27,5
17	Gajewski & Sulikowski (1978)	m-Xi	HY	1	526	625	1º orden	
18	Papp & Miklósy (1978)	m-Xi	HMOR	5 - 60	573	683	LH (1 centro)	
19	Machado & Dwyer (1984)	o-Xi	HY	1	473	623	1º orden	30,3
20	Li-Quin y col. (1985)	o-Xi	LaNaHY	1	549	776	1º orden	26,3
21	Ma & Savage (1987)	o-Xi	NaHY	1	463	573	1º orden	28,9
22	Richter y col. (1989)	m-Xi	HZSM-5	0,02	775	795	1º orden	

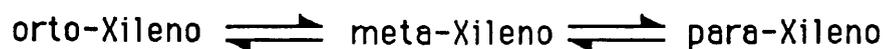
Es cierto por otra parte, que si bien los estudios cinéticos suministran una información mucho más amplia sobre los aspectos fisicoquímicos del proceso, sin embargo no son concluyentes a la hora de determinar un mecanismo de reacción. No obstante la utilidad de los modelos cinéticos se basa en la capacidad de profundizar en mayor medida en los fenómenos que transcurren a lo largo de todo el proceso (adsorción, desorción, reacción superficial,..), y por ello esta memoria trata de remarcar la utilidad de los mismos en estudios catalíticos.

5.1.2 ESQUEMAS REACTIVOS

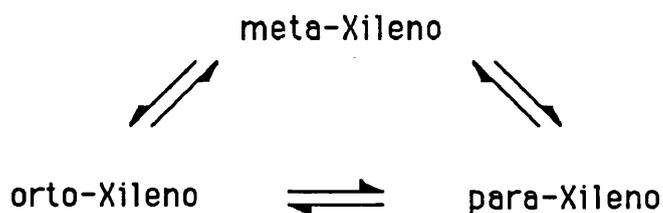
En este proceso de isomerización, relativamente simple, no hay muchas posibilidades para efectuar tal transformación, por ello en la bibliografía sólo se proponen tres modelos teóricos para describir el mecanismo de la isomerización de Xilenos :

i) esquema unimolecular consecutivo, por mecanismo reversible de intercambio (1,2) de los grupos metilo (Hanson & Engel, 1967) (Okada y col., 1971)

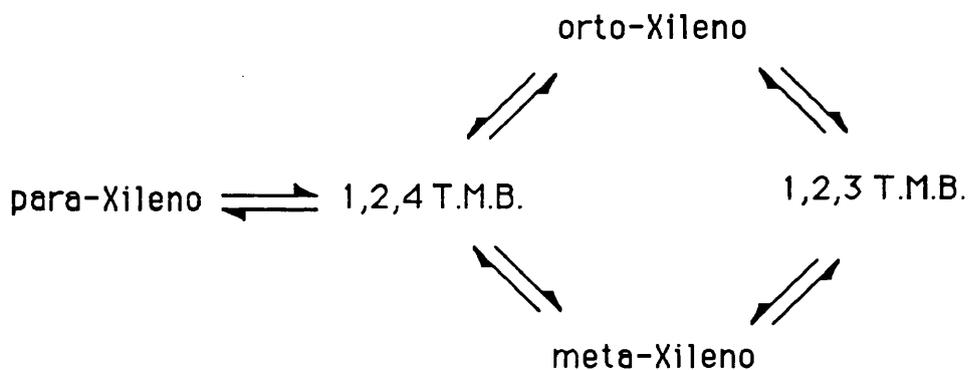
Esquema 5.2



ii) esquema unimolecular triangular, con posibilidad de interconversión directa entre los tres isómeros, por mecanismo reversible de intercambio (1,2) o (1,3) de los grupos metilo (Silvestri & Prater, 1964)

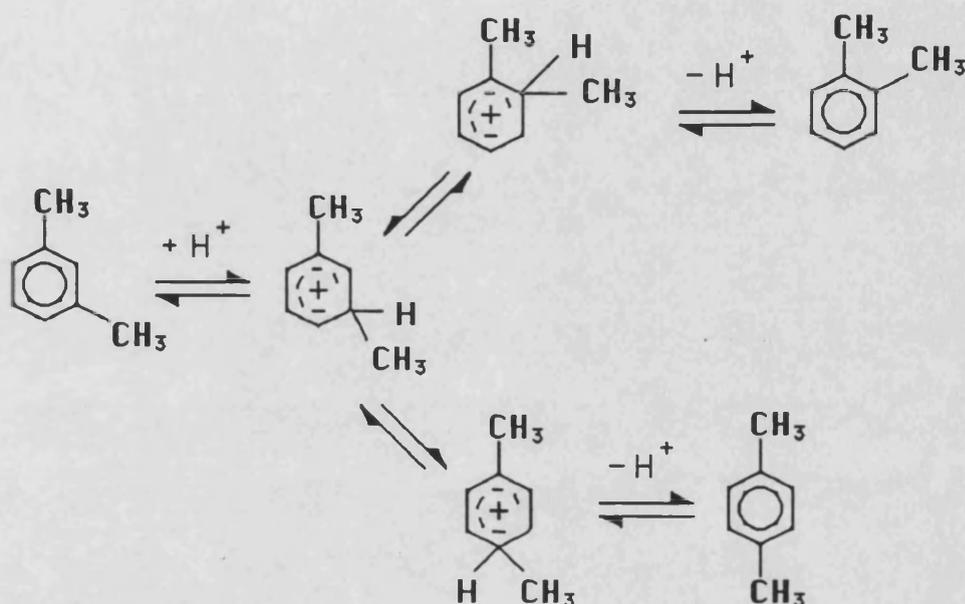
Esquema 5.3

iii) esquema bimolecular, que transcurre via transalquilación con distintos trimetilBencenos como intermedios (Lanewala & Bolton, 1969)

Esquema 5.4

El esquema 5.2 es el que goza de una mayor aceptación, ya que, numerosas pruebas experimentales han sido reunidas en su favor, tanto por estudios cinéticos, como por trabajos con compuestos marcados isotópicamente sobre sílice - alúmina (Cortés & Corma, 1978), o sobre ZSM-5 (Tejada y col, 1984). El mecanismo del intercambio (1,2) de los grupos metilo se realiza por formación de un complejo de Wheland, de acuerdo con el esquema

Esquema 5.5



donde los grupos H^+ están asociados a los centros ácidos del catalizador.

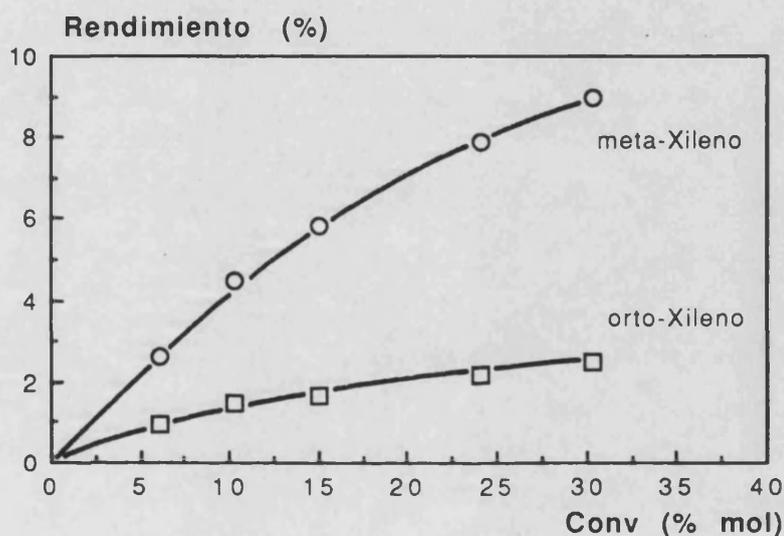
El esquema 5.3 con transformación directa entre los isómeros para y orto-Xileno parece bastante improbable (Hanson & Engel, 1967); de hecho las constantes de actividad obtenidas en muchos casos son muy pequeñas, y resulta complicado establecer un mecanismo del proceso que implique un intercambio (1,3) de los grupos metilo.

Ahora bien, en la figura 5.1 se muestra el rendimiento obtenido a cada uno de los isómeros del Xileno cuando se hace reaccionar para-Xileno puro sobre zeolita HY. Los resultados obtenidos por Fernández-Lores (1982), y confirmados por Sastre (1989), señalan que los isómeros orto y meta-Xileno pueden ser considerados como productos primarios de la reacción. Otros investigadores, tales como Collins y col. (1982), han obtenido resultados similares con zeolita Y intercambiada con lantano, mientras que Vitarelli y col.

(1984) o Giordano y col. (1983) los han obtenido con mordenitas desaluminizadas.

FIGURA 5.1

Rendimiento molar a orto-Xileno (\square), y meta-Xileno (O) sobre una zeolita HY en función de la conversión total de para-Xileno reaccionado

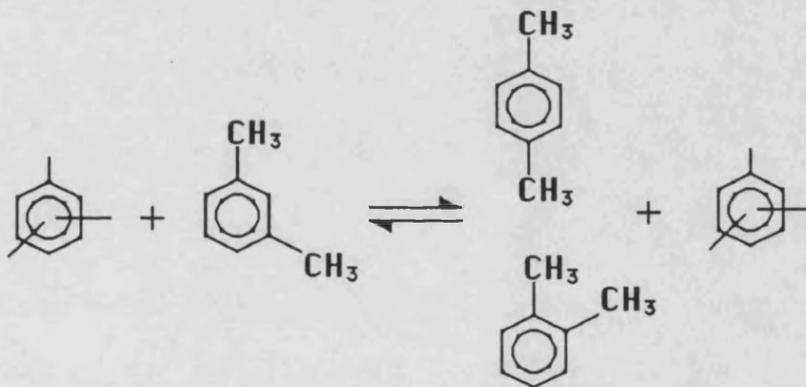


Estos resultados experimentales no son totalmente concordantes con los esquemas reactivos 5.2 y 5.3, dado que según el primero de ellos el orto-Xileno debería ser un producto secundario de la reacción, mientras que según el segundo le correspondería un comportamiento de producto primario + secundario. Por ello, el esquema reactivo 5.4, según el cual, los productos de isomerización se pueden obtener por formación de trimetilBencenos como compuestos intermedios y posterior transformación, surge como una posibilidad para explicar las pruebas experimentales presentadas anteriormente.

Hay que señalar que tal modelo reactivo sugiere la posibilidad de un

proceso del Xileno de la corriente alimento con los trimetilBencenos formados en la reacción de transalquilación, dando lugar a diferentes isómeros del Xileno y un nuevo trimetilBenceno, según el esquema 5.6, dado que tal y como señalan algunos autores (Pollitzer & Donaldson, 1970) las cantidades obtenidas de tolueno y trimetilBenceno no son lo suficientemente elevadas como para pensar que una reacción inversa de equilibrio de los productos de transalquilación obtenidos supusiera una aportación significativa a la distribución final de los mismos, y si así fuera sólo sería detectable a altas conversiones.

Esquema 5.6

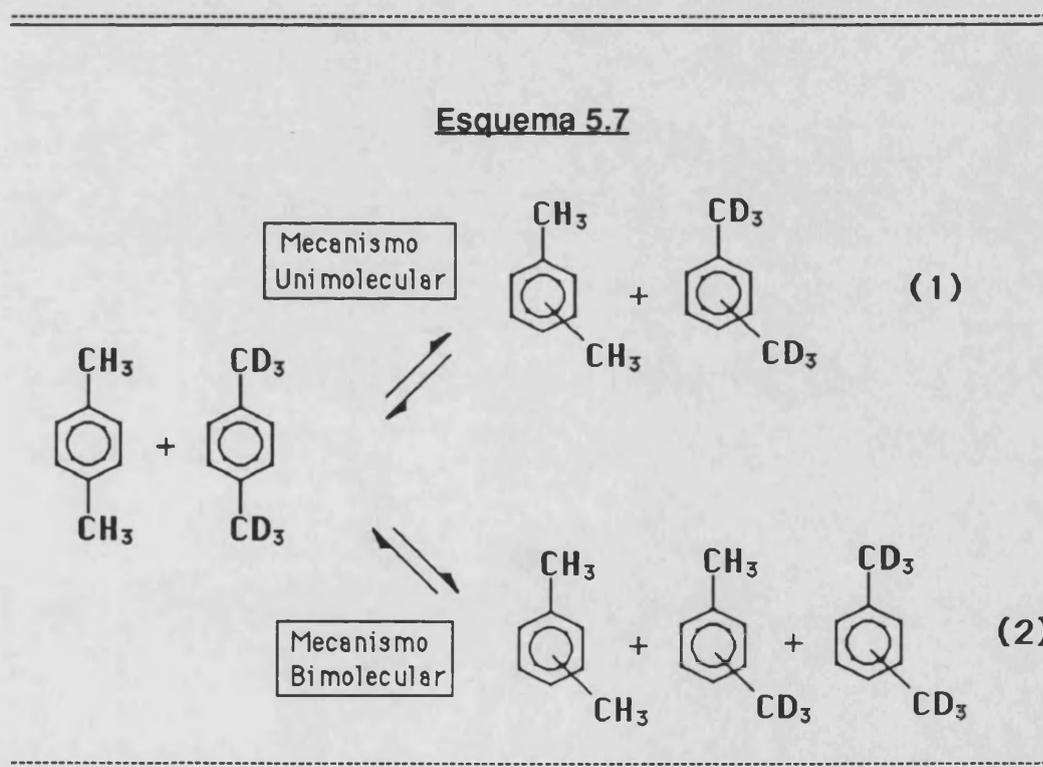


A la vista de todo lo señalado se puede deducir que, cuando algunas zeolitas son utilizadas para catalizar la isomerización de Xilenos, parte del proceso parece transcurrir a través de un esquema reactivo bimolecular con formación de una especie intermedia tipo difenilalcano; el resto de la transformación ocurre via un esquema reactivo unimolecular consecutivo. Como los productos que se pueden obtener por medio de uno u otro esquema reactivo son iguales, resulta complicado evaluar la aportación relativa de cada uno de los ellos al proceso global.

5.1.3 EXPERIMENTO CON PARA-XILENO HEXADEUTERADO

Para distinguir entre el mecanismo unimolecular y bimolecular en la isomerización de Xilenos se ha llevado a cabo un experimento usando como reactante una mezcla de para-Xileno deuterado y normal, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental.

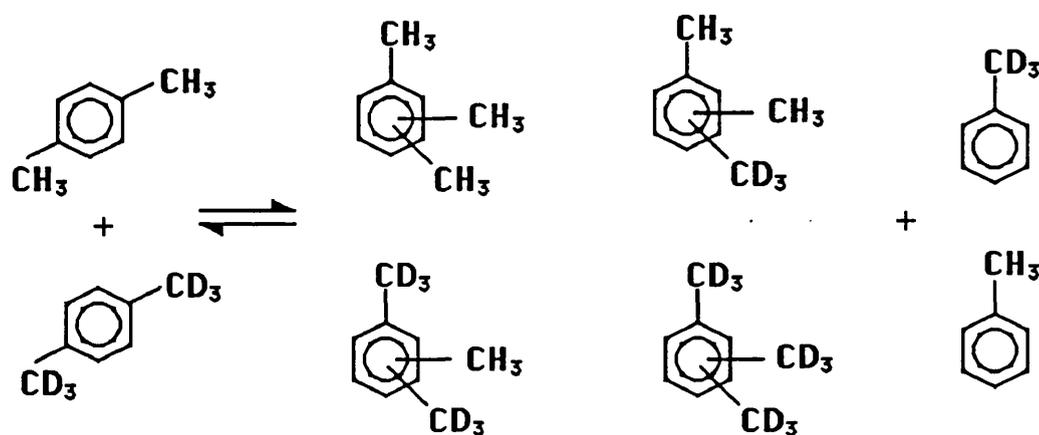
De acuerdo con el esquema 5.7 si la isomerización tiene lugar exclusivamente por un intercambio (1,2) de los grupos metilo (mecanismo unimolecular), el compuesto $C_4H_6(CD_3)(CH_3)$ de peso molecular 109 no debería



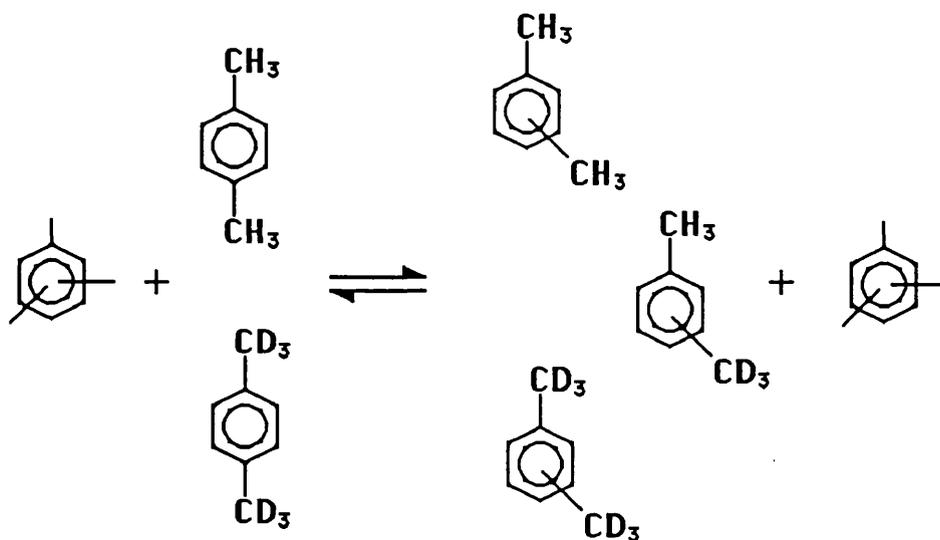
ser observado en los productos; si, por el contrario, los trimetilBencenos formados como productos primarios desde la transalquilación de Xilenos, según el esquema 5.8, pueden de nuevo transalquilar con una molécula de Xileno antes de salir de los poros del catalizador a la fase gas, de acuerdo con el esquema 5.9, cantidades significativas de meta y orto-Xileno con peso molecular 109

deberían ser encontrados incluso a bajos niveles de conversión.

Esquema 5.8



Esquema 5.9



Para efectuar una comprobación de la última posibilidad apuntada se eligió la zeolita HYD-2, como representativa y sobre ella se llevó a cabo una reacción de isomerización de para-Xileno en las siguientes condiciones de operación :

Presión parcial Xilenos = 0,2 atm

Presión parcial N₂ = 0,8 atm

Temperatura = 493 K (220 °C)

Mezcla reactante : 70% C₄H₆(CH₃)₂ + 30% C₄H₆(CD₃)₂

Catalizador : zeolita HYD-2

Los resultados experimentales obtenidos quedan resumidos a continuación :

Conversión global obtenida = 8,5 % molar

Distribución molar normalizada de orto-Xileno producido

(obtenida por análisis de GC-ITD):

C₄H₆(CH₃)₂ 62,2%

C₄H₆(CD₃)(CH₃)..... 21,0 %

C₄H₆(CD₃)₂ 16,7 %

de ellos se puede deducir que parte de los isómeros del Xileno formados durante el proceso reactivo lo hacen via un mecanismo bimolecular implicando transalquilación de grupos metilo, de acuerdo con los esquemas 5.8 y 5.9. Experimentos posteriores con otro tipo de estructuras zeolíticas (Beta, Mordenita) han puesto en evidencia un comportamiento similar, si bien la cantidad de Xilenos trideuterados son menos significativas (Corma & Sastre, en prensa).

De todo ello se puede deducir que :

I) el proceso de isomerización de Xilenos, ocurre en modo doble, tal y como establece el esquema reactivo [5.7], por lo que una parte de los Xilenos producidos en la reacción provienen de una transformación unimolecular

[Esquema 5.7.1] y otra parte resulta de una transformación bimolecular [Esquema 5.7.2].

ii) la transformación unimolecular de Xilenos se produce por una migración (1,2) de los grupos metilo, a través de un complejo de Wheland, formado al adsorberse la molécula reactiva en un centro ácido del catalizador, tal y como se muestra en el esquema 5.5.

iii) la transformación bimolecular de Xilenos se produce por procesos de transalquilación sucesivos, con participación de trimetilBencenos como intermedios reactivos, la facilidad o dificultad de formación de los cuales determina la importancia de esta transformación.

iv) Dado que en los catalizadores utilizados en la presente memoria se han detectado productos de la transalquilación del meta-Xileno en todos ellos (tablas 4.1 a 4.9), se ha considerado, inicialmente, que el mecanismo bimolecular del proceso de isomerización, debe de ser tenido en cuenta a la hora de proponer un modelo cinético del mismo.

5.2 PROCESO DE TRANSALQUILACION DE META-XILENO

5.2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

La transalquilación de Xilenos es un proceso reactivo bimolecular catalizado por ácidos que ocurre por migración de grupos metilo de modo intermolecular, bajo condiciones más severas que la isomerización, y que conduce principalmente a tolueno y trimetilBencenos (C9), y sólo en raras ocasiones a compuestos de un mayor nivel de transformación como Benceno, tetrametilBenceno, etc.. . El proceso de transalquilación ocurre simultáneamente al proceso de isomerización de Xilenos.

En la práctica industrial no se desea la aparición de productos de transalquilación en la corriente de salida del reactor, ya que la instalación de los adecuados separadores y purificadores encarecen la producción de Xilenos. Por ello, la industria solicita catalizadores con una alta selectividad al proceso de isomerización, de hecho en los últimos años hay un creciente interés por las zeolitas de tamaño de poro medio, en los alrededores de 6Å, como por ejemplo la ZSM-5, ZSM-48, etc.; ya que los diámetros cinéticos de los complejos activados tipo difenilalcano, muy voluminosos, están claramente impedidos, y sólo se podrían formar en la superficie externa de los cristales del catalizador, con lo cual la selectividad al proceso de transalquilación disminuye de forma drástica (Chao & Leu, 1989).

TABLA 5.2

Estudios recopilados de la bibliografía sobre la transalquilación de Xilenos

<u>Ej.</u>	<u>Referencia</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Modelo Cinético</u>	<u>E_T (kcal/mol)</u>
2	Amemiya y col. (1961)	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	LH (2 centros)	
3	Izumi & Shiba (1964)	B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	2º orden	
4	Hanson & Engel (1967)	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	1º orden	17,7
6	Orr & col. (1982)	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	2º orden	23,3
14	Matsumoto & Morita (1969)	Ce(41)NaX	1º orden	30,0
14	Matsumoto & Morita (1969)	H(7,4)LaX	1º orden	29,5
23	Hagg y col. (1984)	ZSM-5	2º orden	22,5

En la tabla 5.2 se reflejan los modelos cinéticos propuestos en algunos

de los trabajos recopilados de la bibliografía, el resto de condiciones y rangos de operación se han indicado ya en la tabla 5.1, con el número de ejemplo correspondiente.

5.2.2 ESQUEMAS REACTIVOS

La consideración de que el proceso bimolecular de reacción entre dos moléculas de Xileno es de tipo transalquilación, supone claramente no tomar en consideración que el proceso podría también ocurrir por un mecanismo que incluyera la dealquilación de un grupo metilo de la molécula de Xileno reactante, que alquilara inmediatamente a otro Xileno formando el correspondiente trimetilBenceno, ya que tal y como señalan algunos autores resulta muy improbable, al implicar la formación de carbocationes metilo muy inestables (Guisnet y col. 1980).

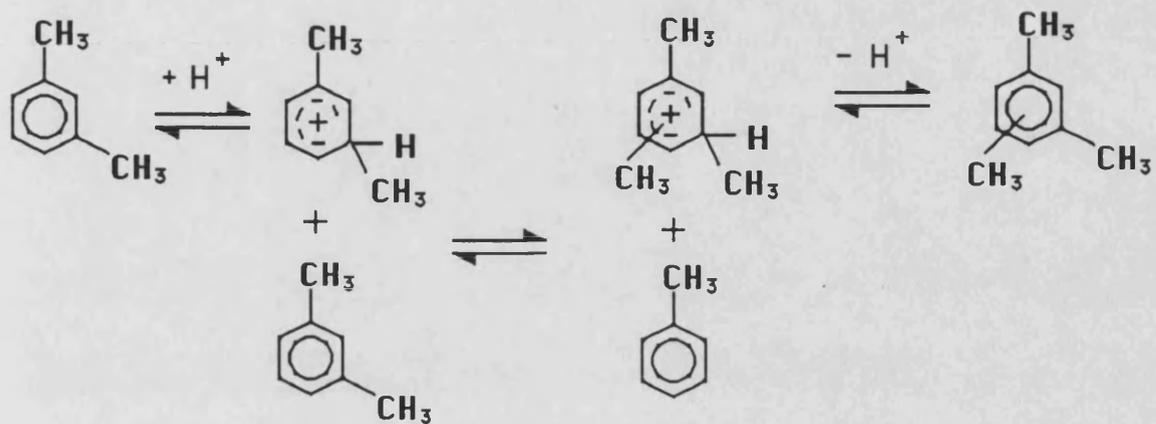
Por lo tanto, a la hora de explicar la transalquilación de hidrocarburos aromáticos, dos esquemas reactivos han sido propuestos en la bibliografía:

i) El primero, muy similar al mecanismo de isomerización unimolecular, supone que el grupo metilo de un ión Bencénico experimenta el ataque nucleófilo de otra molécula aromática y es transferido formando una especie iónica trisustituida (Dumitriu y col., 1987), (Pollitzer & Donaldson, 1970), según el esquema 5.10.

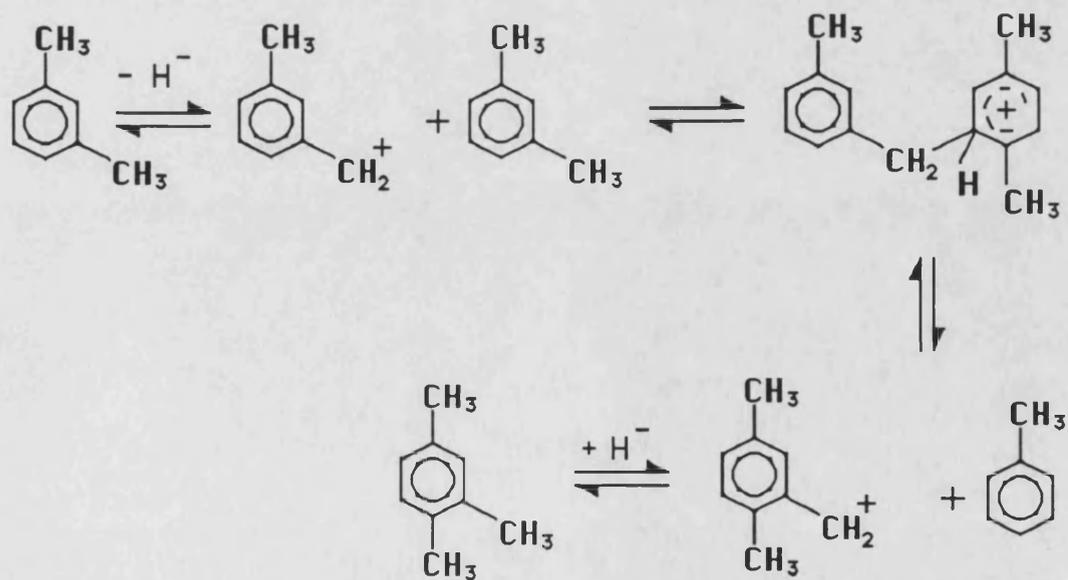
ii) El segundo, implica carbocationes bencilo en intermedios difenilalcano (Pines & Arrigo, 1958), (Streitwieser & Rief, 1964), según el esquema 5.11.

Varios trabajos, recientemente publicados abogan por considerar este segundo esquema de mecanismo como más probable en catalizadores tipo zeolita (Guisnet & Gnep, 1984), (Olson & Haag, 1984).

Esquema 5.10

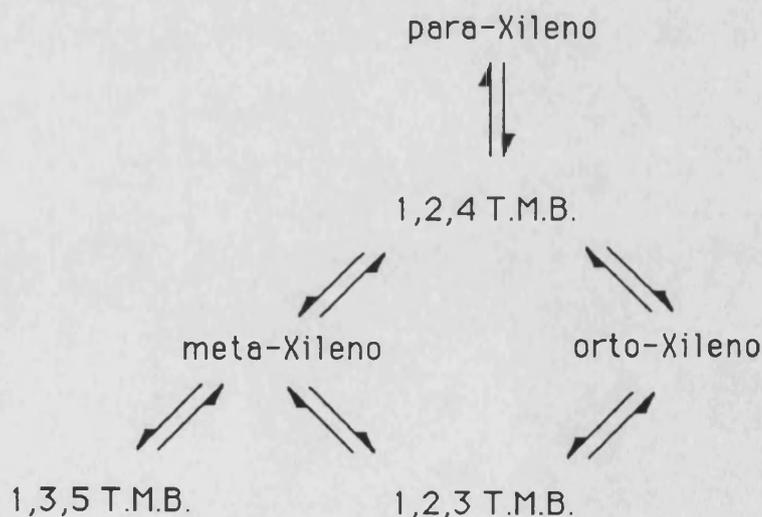


Esquema 5.11



La formación de los compuestos intermedios tipo difenilalcano viene limitada por las posiciones no substituidas del anillo Bencénico en el Xileno de partida, esto condiciona la obtención de diferentes isómeros del trimetilBenceno. Así, si partimos de meta-Xileno cualquiera de los tres isómeros trisubstituidos del anillo Bencénico puede ser obtenido desde el intermedio de reacción formado, sin embargo a partir de orto-Xileno se produce un intermedio diferente el cual sólo conduce a 1,2,3 trimetilBenceno o 1,2,4 trimetilBenceno; mientras que desde para-Xileno, que tiene cuatro posiciones no substituidas equivalentes, únicamente se puede obtener el isómero 1,2,4 trimetilBenceno. Si consideramos estas limitaciones en la formación de los productos de la transalquilación se deduce el esquema reactivo 5.12. Este método se puede seguir para obtener por sucesivas transalquilaciones todos los Bencenos polimetilsubstituidos (Lanewala & Bolton, 1969).

Esquema 5.12



5.3 MODELO CINETICO

Con un modelo cinético se intenta analizar todo el proceso reactivo y permite interpretar los resultados experimentales obtenidos. Tal y como se ha comentado en la introducción, a la hora de decidir un modelo cinético, varias son las alternativas posibles; por una parte están los modelos potenciales, y por otra los modelos llamados de cinética formal, basados en la aplicación de un esquema reactivo de varios pasos consecutivos de difusión, adsorción, reacción superficial y desorción, a través de los cuales transcurre todo el proceso. Esta segunda alternativa permite considerar aspectos fisicoquímicos de la reacción e intentar profundizar en mayor medida en los fenómenos que tienen lugar en el catalizador.

Esta memoria se centra fundamentalmente en el desarrollo de modelos de cinética formal, para cada uno de los procesos que ocurren durante la isomerización de xilenos, considerando sólo aquellos modelos que resultan compatibles con los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo con marcadores isotópicos y los consiguientes esquemas reactivos propuestos. Por consiguiente, la bondad de los ajustes matemáticos de los datos experimentales a los modelos seleccionados se tomará como una confirmación más de los esquemas propuestos y no como un criterio de selección del modelo cinético, con lo cual se evita que la flexibilidad que muestran ciertas ecuaciones cinéticas al ajustar los datos experimentales perturbe la selección del modelo, y genere con ello errores interpretativos en el mecanismo de reacción.

A pesar de no existir una clara justificación teórica para utilizar la isoterma de Langmuir, ya que su deducción se realiza sobre la base de una superficie catalítica uniforme y homogénea en la que las moléculas son adsorbidas de un modo ideal; en esta memoria se utiliza dicha isoterma en el desarrollo de las ecuaciones de velocidad de reacción, principalmente por tres motivos:

i) los experimentos de adsorción de Xilenos llevados a cabo sobre muestras de zeolita HY desaluminizadas, permiten suponer que la isoterma de adsorción de Langmuir ajusta adecuadamente los datos experimentales (Corma y col., 1990a).

ii) cualquier otra isoterma de adsorción que se utilice hace aumentar el número de parámetros en la ecuación de velocidad considerada, que si bien con los programas de cálculo numérico disponibles no dificulta en ningún modo la valoración de tales parámetros, si puede aumentar la incertidumbre de los mismos.

iii) los resultados obtenidos con otras isotermas de adsorción no ideales (Temkin, Freundlich, etc...) no difieren en la mayoría de los casos, de los obtenidos con la isoterma de Langmuir (Corma y col. 1988d).

Por tanto admitiremos, al menos inicialmente, que la isoterma de adsorción de Langmuir es aplicable en nuestro caso, y con posterioridad se valorará la validez de tal decisión.

A la hora de diseñar los modelos cinéticos en los procesos analizados hay que tomar en consideración una serie de hechos que afectan a la velocidad de reacción del proceso, y que en nuestro caso son :

- el alimento está constituido únicamente por meta-Xileno, con lo cual en el factor de potencia de la reacción sólo debe figurar la presión parcial de tal especie.

- el gas portador actúa como inerte y no se adsorbe sobre la superficie del catalizador, con lo cual en el factor de adsorción no figura ninguna referencia al mismo.

- las velocidades analizadas se han medido en condiciones iniciales, por ello se eliminará cualquier referencia a los productos de reacción tanto en el factor de potencia como en el de adsorción.

Por consiguiente la velocidad inicial de reacción vendrá sólo influenciada por :

- la temperatura del proceso.
- la presión parcial de meta-Xileno en la corriente de entrada al reactor.
- las características del catalizador utilizado.

5.3.1 ISOMERIZACION

Si consideramos el esquema reactivo 5.7 que se propone para este proceso, a la vista de los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo con marcadores isotópicos, se tiene que una parte de los productos de isomerización se obtienen a través de un mecanismo unimolecular, a una velocidad de reacción que denotaremos como $r_{10}(U)$ donde los subíndices: I se refiere al proceso estudiado (Isomerización), 0 a las condiciones de operación (iniciales), y el indicativo (U) al tipo de mecanismo utilizado; y el resto se obtiene por medio de un mecanismo bimolecular, a una velocidad de reacción que denotaremos como $r_{10}(B)$, donde el indicativo B hace referencia al mecanismo del proceso.

Para la contribución unimolecular se propone un modelo cinético de adsorción simple, según la expresión

$$r_{10}(U) = k_I(U) \cdot \theta_I(U) = k_I(U) \frac{K_I(U) \cdot p}{(1 + K_I(U) \cdot p)} \quad [\text{Ec. 5.1}]$$

donde $k_I(U)$ es la constante cinética del proceso, $K_I(U)$ es la constante de equilibrio de adsorción, p la presión parcial de meta-Xileno en la corriente gaseosa a la entrada del reactor.

Para la contribución bimolecular se pueden proponer dos modelos

cinéticos:

* un proceso de adsorción doble, tipo Langmuir - Hinshelwood, según la expresión

$$r_{10}(B) = k_1(B) \cdot (\theta_1(B))^2 = k_1(B) \left[\frac{K_1(B) \cdot p}{1 + K_1(B) \cdot p} \right]^2 \quad [\text{Ec. 5.2}]$$

donde el indicativo (B) se refiere a la contribución bimolecular del proceso de isomerización.

* un proceso de adsorción simple y reacción con una molécula de la fase gaseosa, tipo Eley - Rideal, según la ecuación

$$r_{10}(B) = k_1(B) \cdot \theta_1(B) \cdot p = k_1(B) \frac{K_1(B) \cdot p^2}{1 + K_1(B) \cdot p} \quad [\text{Ec. 5.3}]$$

La velocidad global de isomerización en condiciones iniciales resulta pues de la suma de las aportaciones de ambas, en la forma

$$r_{10} = r_{10}(U) + r_{10}(B) \quad [\text{Ec. 5.4}]$$

5.3.2 TRANSALQUILACION

La transalquilación de Xilenos es un proceso típicamente bimolecular, por el cual dos moléculas de Xileno reaccionan transfiriéndose un grupo metilo. De igual modo que en el caso anterior de isomerización bimolecular se pueden proponer dos modelos para representar la cinética del proceso:

* un modelo de adsorción doble, tipo Langmuir - Hinshelwood , según la expresión [Ec. 5.2] sin más que sustituir el subíndice I por el T referido al proceso de transalquilación.

$$r_{T0} = k_T \cdot (\theta_T)^2 = k_T \left[\frac{K_T \cdot p}{(1 + K_T \cdot p)} \right]^2 \quad [\text{Ec. 5.5}]$$

* un modelo de adsorción simple y reacción con un molécula de la fase gaseosa, tipo Eley - Rideal, según una ecuación similar a [Ec. 5.3], substituyendo en subíndice I por el T.

$$r_{T0} = k_T \cdot \theta_T \cdot p = k_T \frac{K_T \cdot p^2}{(1 + K_T \cdot p)} \quad [\text{Ec. 5.6}]$$

5.3.3 DISCRIMINACION ENTRE LOS MODELOS SUGERIDOS PARA LOS PROCESOS BIMOLECULARES

A partir de los mecanismo de reacción sugeridos para este tipo de procesos (Esquemas 5.10 y 5.11) parece deducirse que un modelo de Eley - Rideal con adsorción de uno de los Xilenos sobre un centro activo del catalizador y consiguiente formación de un carbocatión, bien en el anillo bencénico o en uno de los grupos metilo; para que pueda reaccionar a continuación con un Xileno de la fase gaseosa, resulta, al menos inicialmente, más atrayente a la hora de confeccionar el modelo cinético correspondiente.

Por su parte el modelo cinético basado en la adsorción en doble centro resulta más complicado de entender principalmente por dos razones: el impedimento de aproximación de dos carbocationes con la misma carga iónica, y la dificultad de adsorberse dos moléculas de Xileno en centros activos próximos. Este mecanismo sería aún más improbable en zeolitas que se encuentren muy desaluminizadas, siempre y cuando entendamos que los centros activos que principalmente actúan en este tipo de procesos están asociados al aluminio de la red cristalina.

A pesar de todo ello, el análisis de los datos de velocidad de reacción

inicial obtenidos para los procesos de isomerización y transalquilación de Xilenos (tablas 4.9 a 4.18), con los catalizadores empleados en esta memoria, dio como resultado que el modelo de adsorción doble, tipo Langmuir - Hinshelwood ajusta mucho mejor los datos experimentales, comparativamente con el modelo de Eley - Rideal, y al mismo tiempo las constantes obtenidas tienen un mayor sentido físico, dado que generalmente, las constantes de adsorción obtenidas en el modelo de Eley - Rideal tienen valores negativos, lo que de acuerdo con los criterios de Hougen & Watson (1947) es motivo suficiente para la eliminación de un modelo cinético. En la tabla 5.3 se muestran a efectos comparativos los

TABLA 5.3

Niveles de ajuste alcanzados y constantes cinéticas y de adsorción a 553 K en la transalquilación de meta-Xileno al ajustar los datos cinéticos a diferentes mecanismo de reacción

Catalizador	Modelo de LH (2 centros)				Modelo ER			
	Corr.	ERM%	$k \cdot 10^5$	K	Corr.	ERM%	$k \cdot 10^5$	K
HYD-1	0,9803	4,54	1,83	7,51	0,8758	11,44	1,92	-18,92
HYD-2	0,9684	7,37	10,79	7,39	0,9456	5,79	11,88	-21,14
HYD-3	0,9983	2,78	18,33	3,11	0,4066	12,03	13,17	52,23
HYD-4	0,9926	4,04	11,55	5,95	0,5775	15,07	12,06	-38,97
HYD-5	0,9584	7,88	2,78	4,13	0,4374	13,14	2,35	-35,13
HYUS-1	0,9916	2,49	12,35	8,17	0,8250	13,42	13,36	-18,37
HYUS-2	0,9740	5,67	7,92	4,95	0,7754	9,17	6,94	-22,70
HYUS-3	0,9652	8,23	9,99	5,01	0,8384	11,14	5,17	-10,06
HYUS-4	0,9908	2,34	2,01	5,01	0,8181	7,05	1,73	-10,40

Unidades : k en (mol/s•g cat) ; K en (atm⁻¹)

resultados obtenidos para el proceso de transalquilación en un ajuste lineal de los datos disponibles a la temperatura de 553 K (280 °C), para cada uno de los correspondientes modelos. Como podrá observarse, tanto en lo que se refiere a los altos errores relativos medios como a las constantes de adsorción negativas, el modelo de Eley - Rideal (ER) no tiene ninguna posibilidad, por ello, en el desarrollo posterior se considera únicamente que los procesos bimoleculares de isomerización y transalquilación ocurren por reacción superficial entre dos especies adsorbidas, en centros activos próximos, del catalizador.

A la hora de evaluar este resultado, que puede parecer sorprendente a tenor de las interpretaciones argumentadas anteriormente, hay que considerar que:

- En ninguna de las referencias consultadas (tablas 5.1 y 5.2) se ha sugerido a partir de datos cinéticos, que un modelo cinético de tipo Eley - Rideal para interpretar resultados experimentales.

- Otros procesos de transalquilación con Tolueno (Echigaya y col., 1967) o 1,3,5 trimetilBenceno (Pukanik & Massoth, 1973) concluyen también en modelos cinéticos tipo Langmuir - Hinshelwood de doble centro.

- En el análisis de este tipo de procesos sobre zeolitas muy desaluminizadas, probablemente, no sólo intervienen los centros asociados a la red cristalina. De hecho la participación de centros asociados a aluminio extra-red ha sido considerada por diversos autores (Kerr, 1967), (Maher y col., 1971), (Hopkins, 1968), (Flockhart y col., 1970), (Turkevich & Ono, 1969), (Lunsford, 1968).

- A pesar de la naturaleza del anillo bencénico, que puede ayudar a la deslocalización de la carga eléctrica por el efecto resonante, se tendrá que sugerir un mecanismo de reacción en el cual la interacción de las moléculas de Xileno adsorbidas, necesarias para formar el complejo tipo difenilalcano, se produzca sin que ambas especies estén formando carbocationes estables, ya que la repulsión iónica correspondiente inhibiría la reacción.

Por lo tanto, como resumen de todo lo anteriormente comentado, las ecuaciones que van a ser utilizadas en el análisis de todos los datos cinéticos disponibles son :

* en el proceso de isomerización sustituyendo las expresiones [Ec. 5.1] y [Ec. 5.2] en la ecuación [Ec. 5.4], obtenemos

$$r_{10} = k_1(U) \frac{K_1(U) \cdot p}{(1 + K_1(U) \cdot p)} + k_1(B) \left[\frac{K_1(B) \cdot p}{(1 + K_1(B) \cdot p)} \right]^2 \quad [\text{Ec. 5.7}]$$

* mientras que para el proceso de transalquilación se usará la expresión [Ec. 5.5]

5.3.4 ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCION INICIAL

Si consideramos la variación de las constantes cinética y de adsorción con la temperatura, de acuerdo con las expresiones de Arrhenius y Van't Hoff tenemos

$$\begin{aligned} k_1(U) &= A_{10}(U) \cdot \exp(-E_1(U) / RT) \\ &\dots \\ k_1(B) &= A_{10}(B) \cdot \exp(-E_1(B) / RT) \\ &\dots \\ k_T &= A_{T0} \cdot \exp(-E_T / RT) \end{aligned} \quad [\text{Ec. 5.8}]$$

$$\begin{aligned} K_1(U) &= A_{11}(U) \cdot \exp(-\Delta H_1(U) / RT) \\ &\dots \\ K_1(B) &= A_{11}(B) \cdot \exp(-\Delta H_1(B) / RT) \\ &\dots \\ K_T &= A_{T1} \cdot \exp(-\Delta H_T / RT) \end{aligned} \quad [\text{Ec. 5.9}]$$

donde el término A señala los distintos factores preexponenciales, E a las energías de activación e ΔH a los calores diferenciales de adsorción, teniendo el resto de indicadores el significado habitual.

Si incorporamos las ecuaciones [Ec. 5.8] y [Ec. 5.9] en las correspondientes ecuaciones de velocidad, [Ec. 5.5] y [Ec. 5.7], podremos efectuar un análisis directo de todos los datos cinéticos obtenidos, para cualquier temperatura y presión parcial de meta-Xileno alimentado; de esta manera obtenemos directamente los parámetros energéticos de activación y adsorción para los diferentes procesos, y un calculo puntual posterior permite evaluar las constantes cinéticas y de adsorción a unas condiciones determinadas.

Las ecuaciones ajustadas fueron :

* Isomerización

$$r_{10} = \frac{A_{10}(U) \cdot A_{11}(U) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{-(E_1(U) + \Delta H_1(U))}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + A_{11}(U) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_1(U)}{R \cdot T}\right)\right]} +$$

$$+ \frac{A_{10}(B) \cdot A_{11}^2(B) \cdot p^2 \cdot \exp\left(\frac{-(E_1(B) + 2 \cdot \Delta H_1(B))}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + A_{11}(B) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_1(B)}{R \cdot T}\right)\right]^2} \quad [\text{Ec. 5.10}]$$

* Transalquilación

$$r_{T0} = \frac{A_{T0} \cdot A_{T1}^2 \cdot p^2 \cdot \exp\left(\frac{-(E_T + 2 \cdot \Delta H_T)}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + A_{T1} \cdot p \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_T}{R \cdot T}\right)\right]^2} \quad [\text{Ec. 5.11}]$$

5.3.5 ESTIMACION DE PARAMETROS. ANALISIS ESTADISTICO Y RESIDUAL

Para la estimación de los parámetros de estas ecuaciones se ha utilizado el algoritmo no lineal de Marquardt (1963), que tiene la ventaja de requerir un número bastante reducido de iteraciones para alcanzar una estimación satisfactoria de los mismos. El uso de estas técnicas en la estimación de los parámetros de una función facilita en gran manera las tareas de cálculo ya que los valores de las constantes se obtienen sin modificar la forma de la ecuación, ni aplicar técnicas de linealización; sin embargo, pueden surgir algunas complicaciones con : la estimación inicial de los parámetros, su margen de operatividad, la eficiencia de los algoritmos de convergencia, la aparición de mínimos múltiples en la superficie de mínimos cuadrados o un pobre acondicionamiento de la superficie (Kitrell, 1970). El criterio de ajuste en la optimización fue minimizar la suma de las desviaciones relativas al cuadrado, entre los valores calculados y experimentales. Los criterios de valoración de los modelos cinéticos fueron los de mínimos valores para :

- Sumatorio de las desviaciones al cuadrado (SCD).
- Sumatorio de las desviaciones relativas al cuadrado (SCDR).
- Error relativo medio (ERM%).

- Parámetro estadístico de Exner (Ψ).

y máximo valor para :

- Parámetro estadístico de Fisher (F).

las expresiones matemáticas utilizadas para el cálculo e interpretación de los mismos figuran en el apéndice final de esta memoria.

A la hora de aplicar esta técnica de optimización de parámetros a los datos disponibles de velocidad de reacción, en función de la presión parcial de meta-Xileno en la corriente de alimento y temperatura del lecho catalítico, para cada uno de los catalizadores utilizados en esta memoria, reflejados en las tablas 4.9 a 4.18, se ha procedido a una agrupación de los parámetros en la forma siguiente :

* la ecuación [Ec. 5.10] se transforma en

$$r_{10} = \frac{\beta(1) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{\beta(2)}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + \beta(3) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{\beta(4)}{R \cdot T}\right)\right]} + \frac{\beta(5) \cdot p^2 \cdot \exp\left(\frac{\beta(6)}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + \beta(7) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{\beta(8)}{R \cdot T}\right)\right]^2} \quad [\text{Ec. 5.12}]$$

donde se indica por el símbolo β con un índice numeral correlativo a los parámetros agrupados.

* mientras que la ecuación [Ec. 5.11] lo hace a

$$r_{T0} = \frac{\beta(1) \cdot p^2 \cdot \exp\left(\frac{\beta(2)}{R \cdot T}\right)}{\left[1 + \beta(3) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{\beta(4)}{R \cdot T}\right)\right]^2} \quad [\text{Ec. 5.13}]$$

En la tabla 5.4 se reflejan los valores obtenidos para cada parámetro, según el catalizador utilizado y proceso reactivo; en ella se aprecia como éstos cumplen las especificaciones mínimas ya señaladas en el apartado 1.3.2.1 de la introducción, referidas a las restricciones fisicoquímicas de los parámetros obtenidos. Así mismo en la tabla 5.5 se recogen los valores finales alcanzados por los parámetros estadísticos y residuales, en ella se deduce que las ecuaciones propuestas para la isomerización [Ec. 5.10] y transalquilación [Ec. 5.11] ajustan los datos experimentales disponibles en grado más que aceptable, prueba de ello es la buena reproducibilidad que de los mismos se consigue con las ecuaciones propuestas y que puede observarse en las figuras 5.2 y 5.3 que corresponden respectivamente a cada uno de los procesos reactivos analizados. No obstante, hay que señalar que dado del elevado número de parámetros requerido por las ecuaciones ajustadas la significación estadística absoluta de los resultados es limitada, sobre todo en el proceso de isomerización.

TABLA 5.4

Valores obtenidos para los parámetros de las ecuaciones de velocidad de reacción

ajustadas a los datos experimentales obtenidos en cada catalizador

Isomerización : Modelo cinético LH (Uni + Bimolecular) [Ec. 5.10]

Transalquilación : Modelo cinético LH (Bimolecular) [Ec. 5.11]

Catalizador	ISOMERIZACION								TRANSALQUILACION			
	Cinéticos				Adsorción				Cinéticos		Adsorción	
	$A_{I0}(U)$	$E_I(U)$	$A_{I0}(B)$	$E_I(B)$	$A_{I1}(U)$	$\Delta H_I(U)$	$A_{I1}(B)$	$\Delta H_I(B)$	A_{T0}	E_T	A_{T1}	ΔH_T
HYD - 1	7,48	21,11	10,14	21,83	1,41	-7,98	0,69	-4,26	414,30	28,51	1,13	-4,45
HYD - 2	5,56	18,48	8,19	19,46	2,17	-7,50	0,69	-4,24	250,20	22,79	2,63	-3,64
HYD - 3	5,23	18,60	49,66	21,40	2,63	-7,38	0,44	-4,34	457,90	25,73	8,00	-1,77
HYD - 4	16,15	20,45	252,80	23,65	1,81	-7,66	0,20	-4,92	447,00	26,98	3,97	-2,99
HYD - 5	107,60	23,95	130,90	26,01	0,18	-9,25	0,07	-6,00	240,50	27,84	0,35	-5,47
HYUS - 1	0,70	17,07	0,63	17,95	16,33	-6,04	2,23	-3,98	50,55	24,24	6,28	-2,42
HYUS - 2	2,62	18,40	0,81	19,19	6,89	-6,00	2,94	-4,20	2,01	20,33	10,60	-1,53
HYUS - 3	9,76	19,80	4,63	21,17	1,75	-6,79	0,91	-4,48	2,13	20,50	6,64	-1,84
HYUS - 4	18,00	21,58	36,77	25,05	0,59	-6,75	0,17	-5,21	0,03	18,27	2,55	-3,23

Unidades : A_0 y A_1 en $(\text{mol/s} \cdot \text{g cat}) \cdot 10^{-3}$; E y ΔH en (kcal/mol)

TABLA 5.5

Análisis residual y estadístico de los datos de velocidad de reacción inicial para los diferentes catalizadores utilizados

Isomerización : Modelo cinético LH (Uni + Bimolecular) [Ec. 5.10]

Transalquilación : Modelo cinético LH (Bimolecular) [Ec. 5.11]

Catalizador	ISOMERIZACION					TRANSALQUILACION				
	S.C.D. 10^{-9}	S.C.D.R.	ERM %	Ψ (Exner)	F (Fisher)	S.C.D. 10^{-9}	S.C.D.R.	ERM %	Ψ (Exner)	F (Fisher)
HYD - 1	0,724	0,41	11,6	0,30	32,9	0,360	1,17	18,8	0,21	160,3
HYD - 2	12,640	0,37	10,8	0,26	47,4	6,557	0,75	15,3	0,20	181,6
HYD - 3	5,839	0,28	9,8	0,25	46,2	4,113	0,27	9,7	0,16	258,0
HYD - 4	0,389	0,06	4,7	0,11	219,4	1,999	0,46	12,4	0,25	104,0
HYD - 5	0,076	0,92	21,5	0,37	17,1	0,037	0,37	12,8	0,20	135,2
HYUS - 1	4,898	0,25	10,2	0,25	44,9	5,637	0,31	10,6	0,17	209,9
HYUS - 2	0,757	0,24	9,4	0,20	68,9	2,613	0,27	8,3	0,22	132,7
HYUS - 3	0,801	0,49	12,6	0,24	53,7	0,331	0,41	10,9	0,09	798,8
HYUS - 4	0,061	0,44	14,1	0,28	42,2	0,009	0,09	5,6	0,09	754,9

S.C.D. (sumatorio cuadrado desviaciones)

S.C.D.R. (sumatorio cuadrado desviaciones relativas)

FIGURA 5.2

Velocidad inicial de reacción r_0 (mol/s.g cat) para el proceso de isomerización frente a la presión parcial de meta-Xileno p (atm) para varias temperaturas (\blacksquare 240 °C; \circ 260 °C; \triangle 280 °C; \square 300 °C; $+$ 320 °C). Las curvas trazadas son las velocidades de reacción calculadas al aplicar la ecuación [Ec. 5.9]

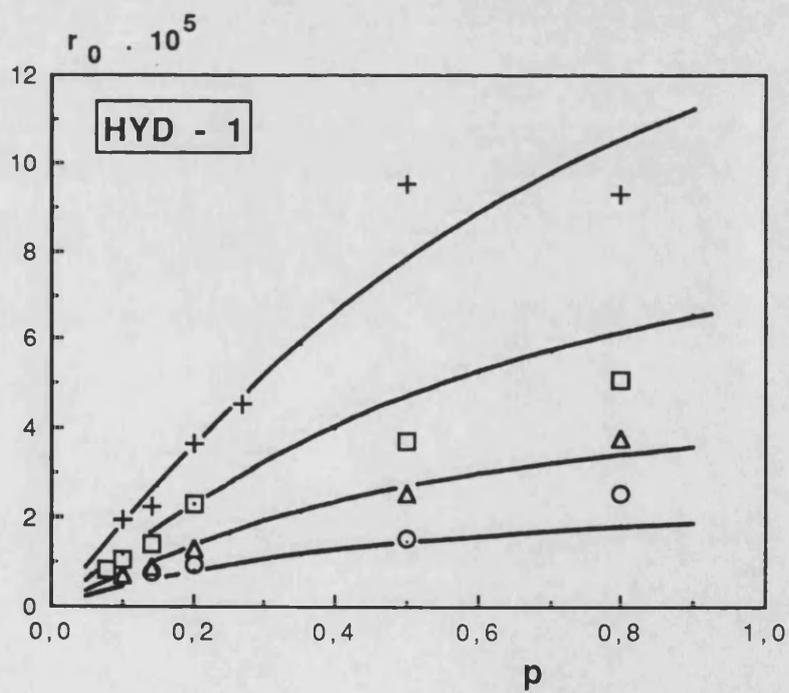


FIGURA 5.2 (cont.)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C)

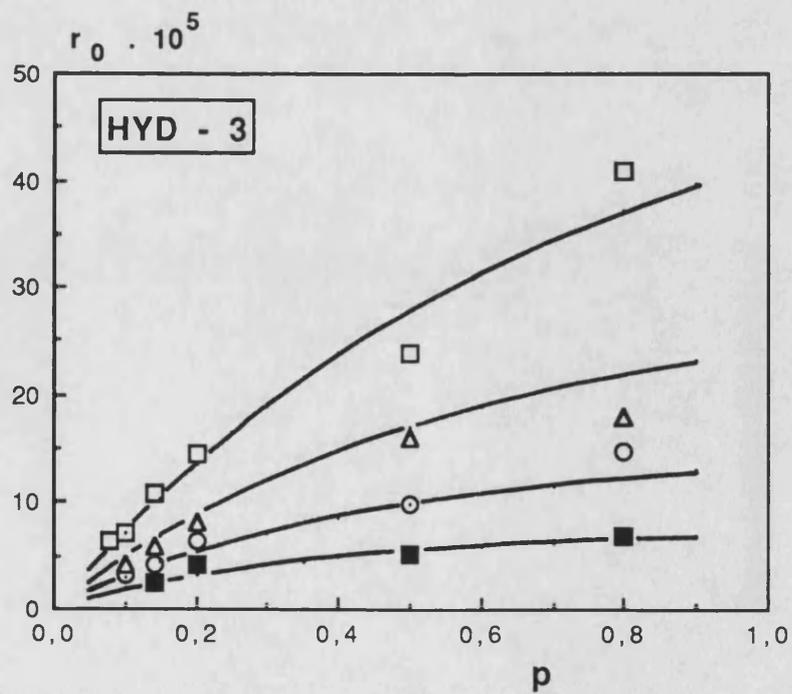
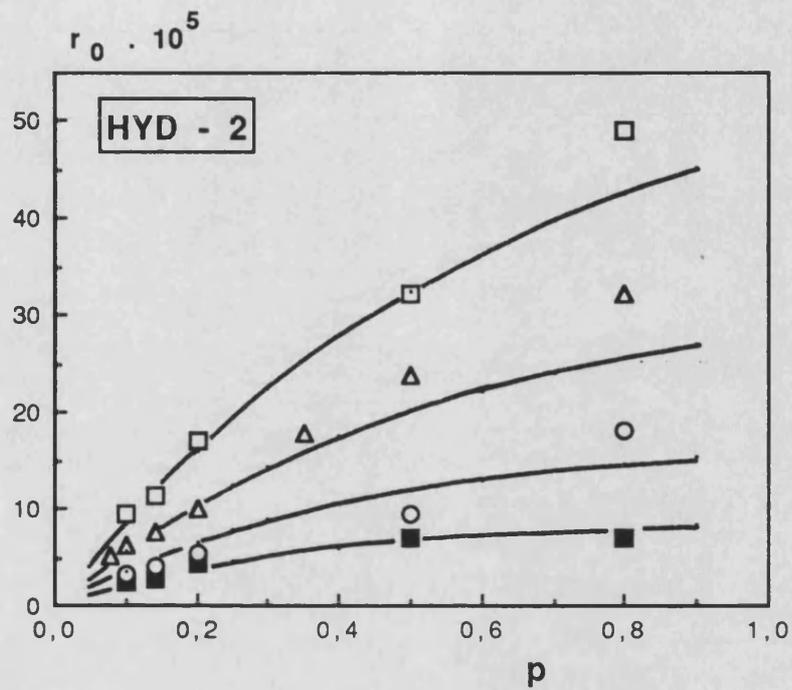


FIGURA 5.2 (cont.)

(O 260 °C; Δ 280 °C; □ 300 °C)

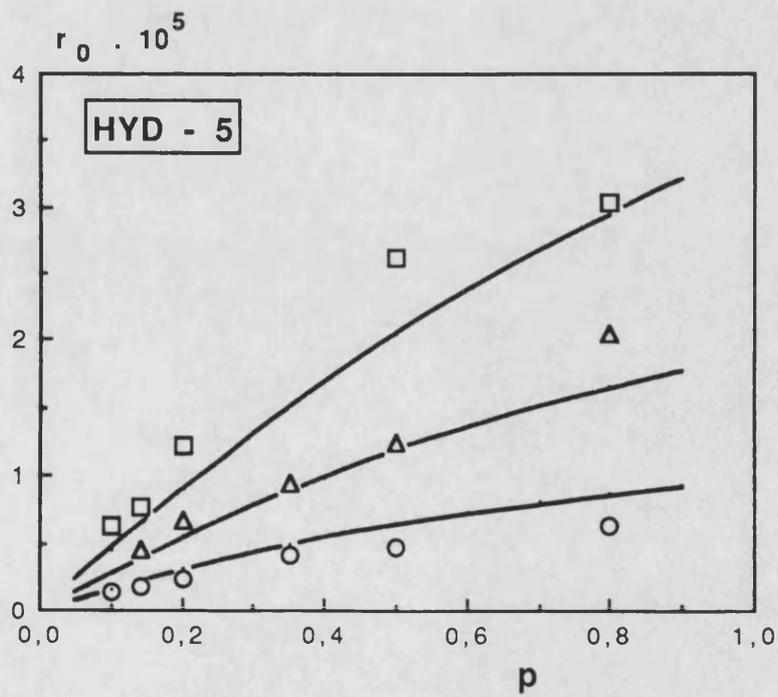
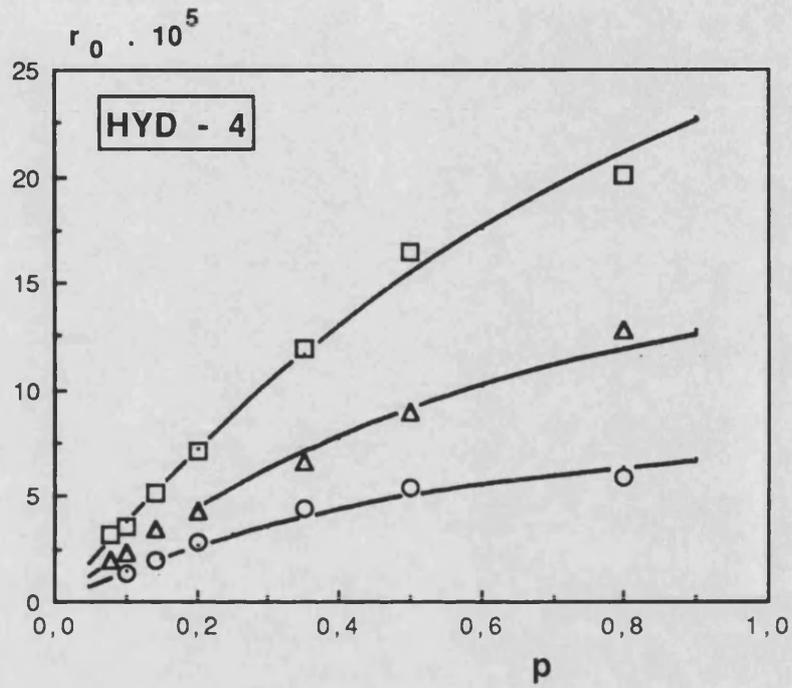


FIGURA 5.2 (cont.)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C; + 320 °C)

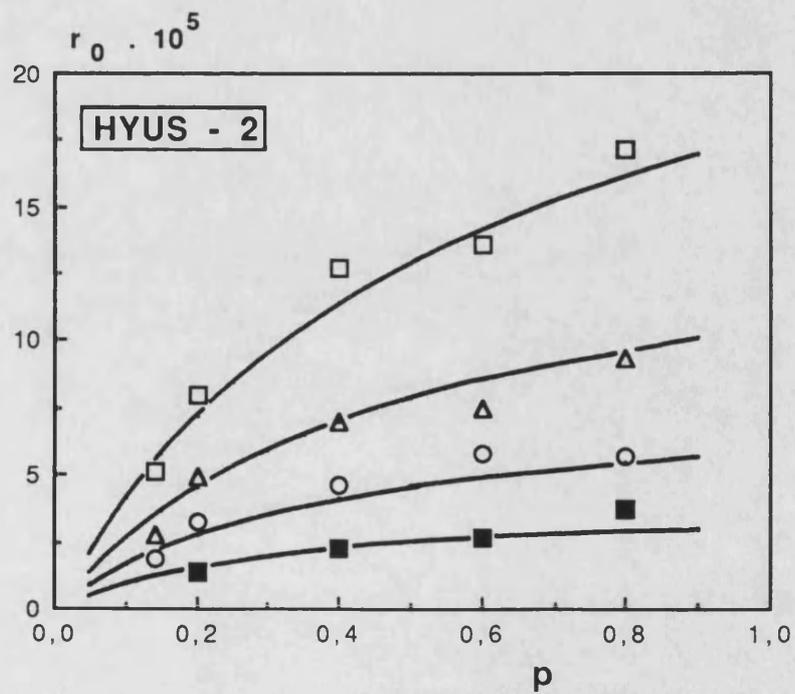
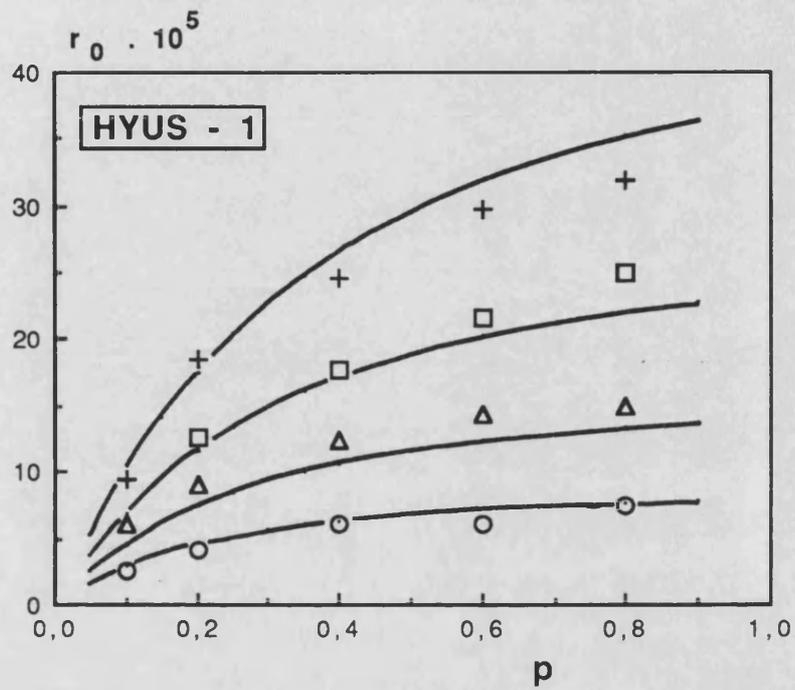


FIGURA 5.2 (cont.)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C; + 320 °C)

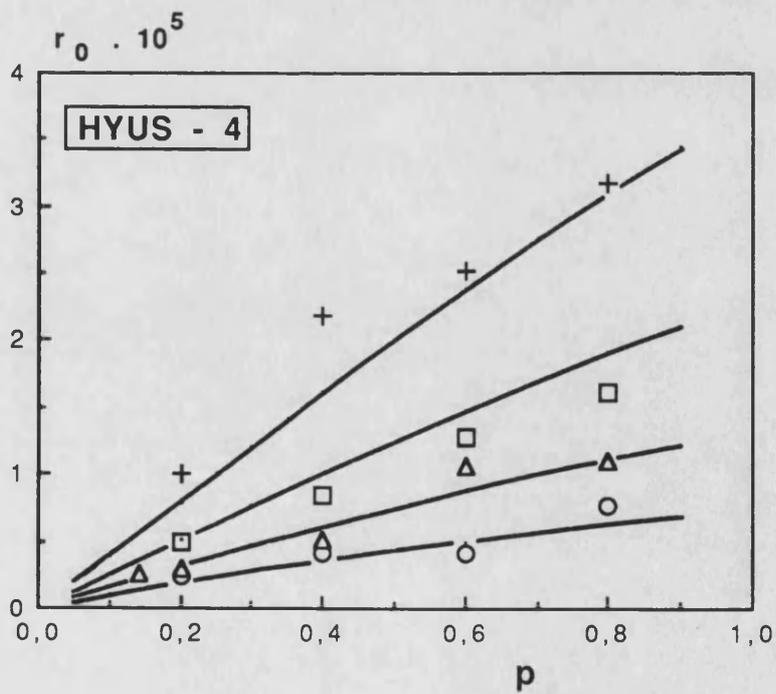
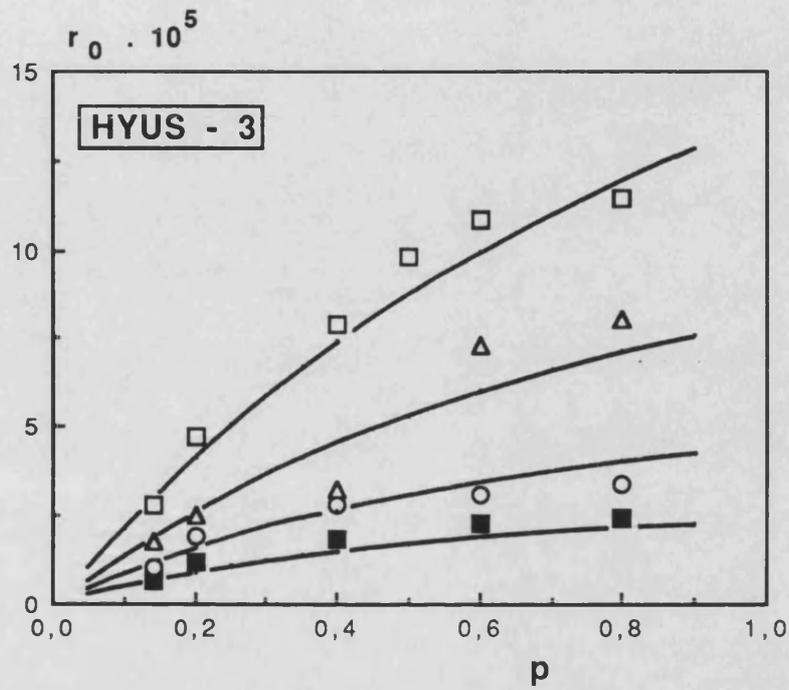


FIGURA 5.3

Velocidad inicial de reacción r_0 (mol/s.g cat) para el proceso de transalquilación frente a la presión parcial de meta-Xileno p (atm) para varias temperaturas (\blacksquare 240 °C; \circ 260 °C; \triangle 280 °C; \square 300 °C; $+$ 320 °C). Las curvas trazadas son las velocidades de reacción calculadas al aplicar la ecuación [Ec. 5.10]

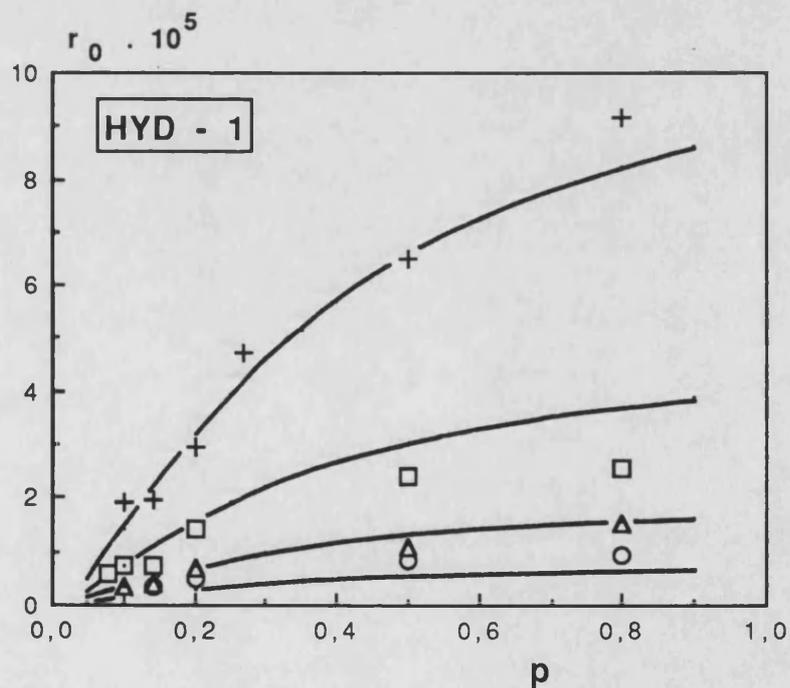


FIGURA 5.3 (cont)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C)

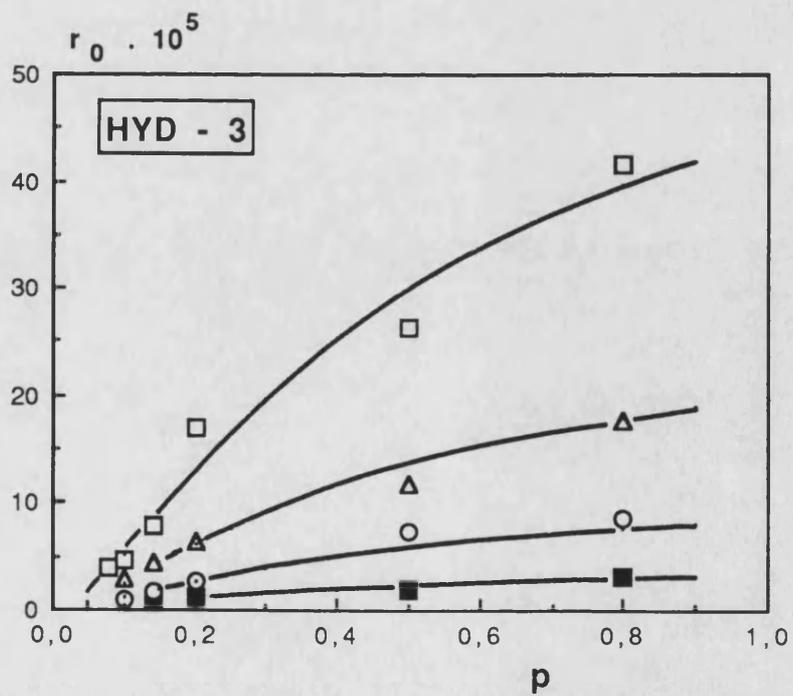
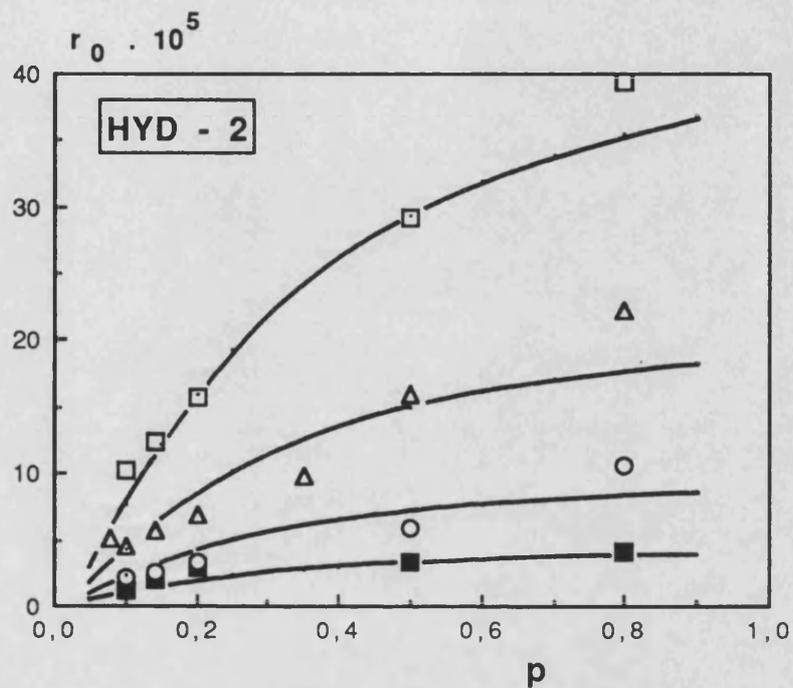


FIGURA 5.3 (cont.)

(O 260 °C; Δ 280 °C; □ 300 °C)

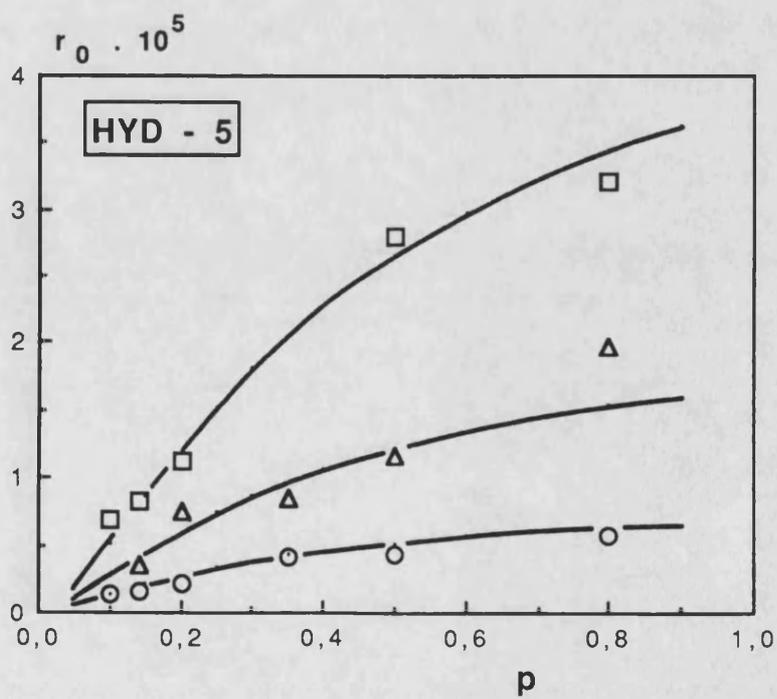
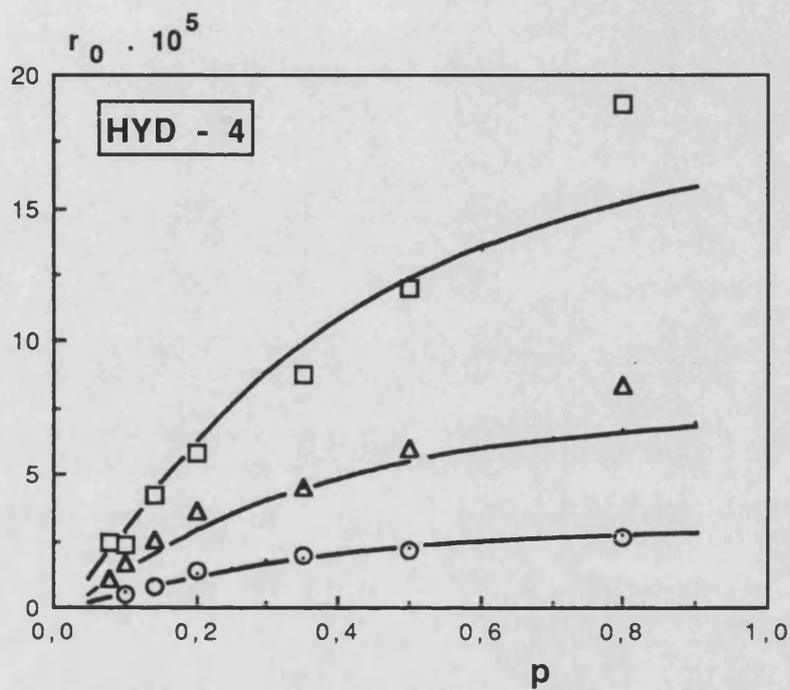


FIGURA 5.3 (cont.)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C; + 320 °C)

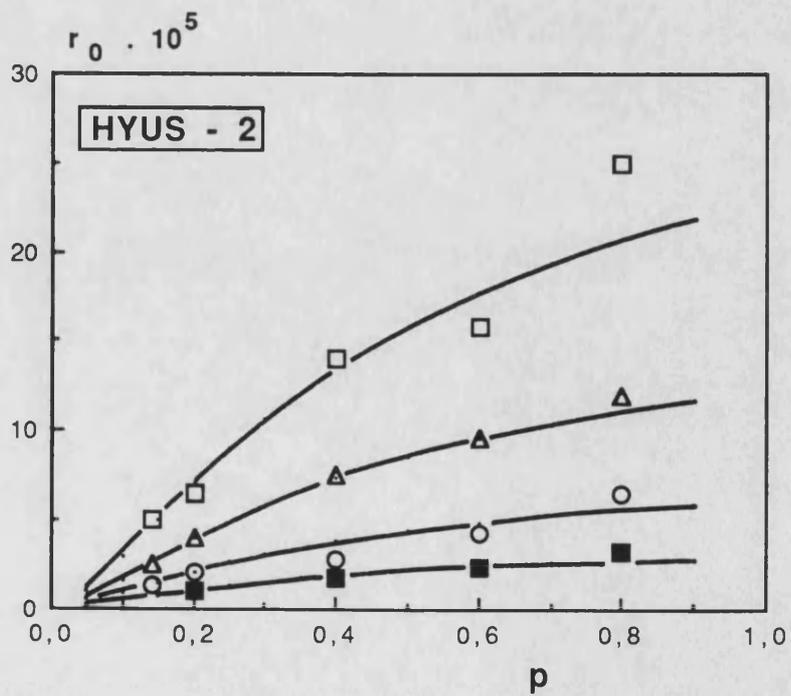
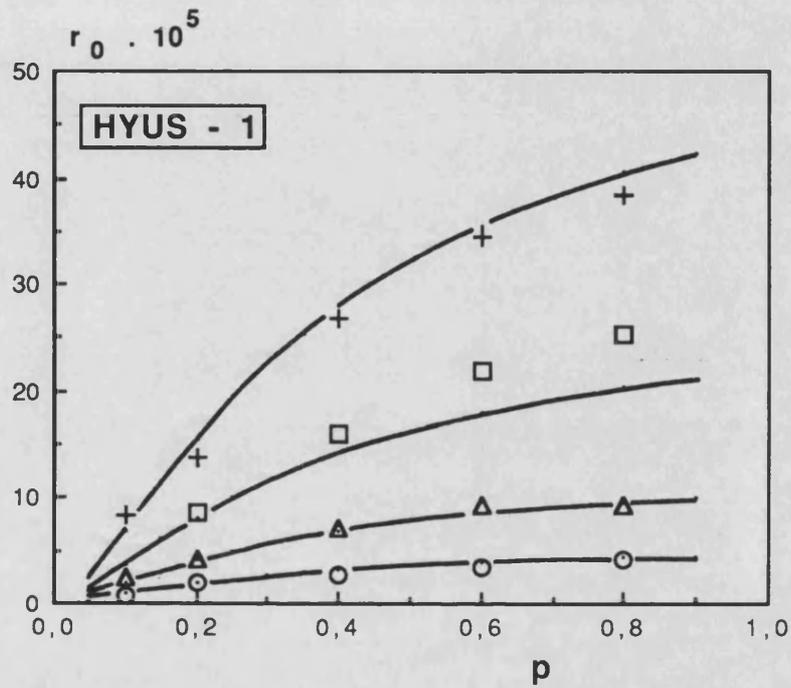
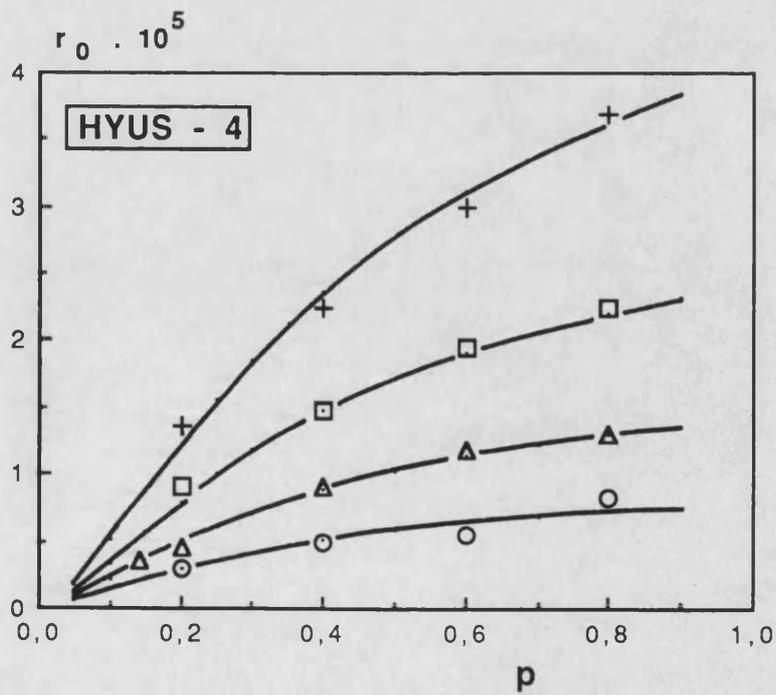
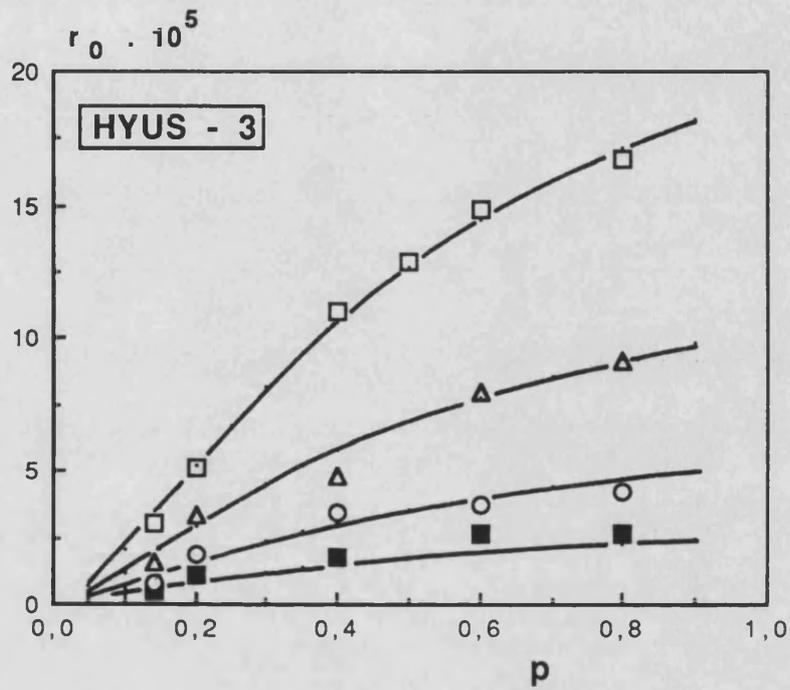


FIGURA 5.3 (cont.)

(■ 240 °C; ○ 260 °C; △ 280 °C; □ 300 °C; + 320 °C)



5.4 ANALISIS DE PARAMETROS ENERGETICOS Y ENTROPICOS

En este apartado se analizan los valores obtenidos para los distintos parámetros según el tipo de proceso, dejando para un apartado posterior el análisis de la variación de los mismos con las características del catalizador.

5.4.1 ENERGIA DE ACTIVACION

La energía de activación suministra información sobre el umbral de energía necesaria para la formación del complejo activado de reacción. Jacobs (1977) señala que los procesos reactivos de hidrocarburos en la superficie de catalizadores sólidos requieren una energía de activación que depende en parte del carbocatión que deba formarse, así en procesos de craqueo de parafinas o alquilaromáticos se obtienen, en general, energías de activación elevadas (Pachenkov & Kazanskaya, 1958), (Dimitrov, 1959); mientras que para procesos como isomerización, desproporción o deshidratación se alcanzan, en general, valores más bajos (Gates y col., 1979), (Corma y col., 1984).

En la tabla 5.6 se detallan los valores de la energía de activación obtenidos en este trabajo, para los distintos modelos y con los diferentes catalizadores; de ella se puede destacar:

En primer lugar, los valores determinados en esta memoria se aproximan al rango general señalado por otros autores (tablas 5.1 y 5.2) y al mismo tiempo confirman que la formación de los complejos activados tanto para el proceso de isomerización como para el de transalquilación de meta-Xileno no supone una barrera energética demasiado elevada.

En segundo lugar, las energías de activación observadas en nuestros catalizadores varían de uno a otro, en forma no muy marcada pero si suficientemente significativa, lo cual siempre y cuando admitamos que el

mecanismo de reacción es el mismo en todos los casos, será imputable única y exclusivamente a las características del catalizador.

TABLA 5.6

Energía de activación en (kcal/mol) obtenida para cada proceso y catalizador

<u>Catalizador</u>	<u>Isomerización</u>		<u>Transalquilación</u>
	<u>Unimolecular</u>	<u>Bimolecular</u>	
	<u>$E_i(U)$</u>	<u>$E_i(B)$</u>	
HYD - 1	21,11	21,83	28,51
HYD - 2	18,48	19,46	22,79
HYD - 3	18,60	21,40	25,73
HYD - 4	20,45	23,65	26,98
HYD - 5	23,95	26,01	27,84
HYUS - 1	17,07	17,95	24,24
HYUS - 2	18,40	19,19	20,33
HYUS - 3	19,80	21,17	20,50
HYUS - 4	21,58	25,05	18,27

En tercer lugar, la energía de activación del proceso de isomerización unimolecular es inferior en todos los casos a la correspondiente contribución bimolecular de dicho proceso, probablemente debido a las diferencias en el mecanismo reactivo.

En cuarto lugar, la energía de activación del proceso de transalquilación resulta bastante parecida a la correspondiente parte bimolecular de isomerización, lo cual podría deberse a la similitud en el mecanismo y molecularidad de ambas reacciones, y por lo tanto mayor que los valores

obtenidos para $E_1(U)$. De hecho algunos autores (Matsumoto & Morita, 1969) han señalado que la reacción de transalquilación requiere energías de activación más elevadas para la interacción entre las dos moléculas adsorbidas (mecanismo de Langmuir & Hinshelwood); sin embargo existen algunas discrepancias con respecto a esta tendencia, tal y como puede observarse en los ejemplos 4 y 6 de las tablas 5.1 y 5.2 o como se han obtenido para algunos de los catalizadores de la serie HYUS, utilizados en esta memoria. Lógicamente, a parte de posibles errores experimentales en la estimación de estos valores, habría que recurrir en cada caso a un examen detallado de las características del catalizador para tratar de justificar de un modo razonable tales valores, dado que tal y como se ha comentado en la introducción, la heterogeneidad del catalizador puede originar sustanciales variaciones de la energía de activación del proceso.

5.4.2 CALOR DE ADSORCION

El calor de adsorción suministra información sobre la cantidad de energía liberada en la quimisorción de las moléculas reactivas sobre los centros activos del catalizador. Las medidas correspondientes a esta magnitud han sido obtenidas por pocos investigadores, si bien por medio de diferentes técnicas experimentales (cinéticas, equilibrio de adsorción) y señalan que para la isomerización de Xilenos es aproximadamente de unas 4 kcal/mol (Corma & García Fierro, 1980), (Okada y col., 1971) sobre catalizadores tipo sílice - alúmina; sin embargo, otros investigadores (Ma & Savage, 1987) al estudiar desde datos cinéticos sobre zeolita Y desionizada han obtenido valores superiores, del orden de 20 kcal/mol, valor que en principio parece exageradamente alto para un proceso de adsorción; pocos estudios más desde los que podamos extraer este tipo de datos se pueden localizar en la bibliografía.

De los resultados obtenidos en esta memoria, tabla 5.7, cabría destacar:

En primer lugar, los calores de adsorción varían de un catalizador a

otro, de forma no muy marcada, pero sí suficientemente significativa, lo cual siempre y cuando admitamos que el mecanismo de reacción es el mismo en todos los casos, será imputable única y exclusivamente a las características del catalizador.

TABLA 5.7

Entalpía de adsorción (ΔH_{ad}) en (kcal/mol) obtenida para cada proceso y catalizador

Catalizador	Isomerización		Transalquilación
	Unimolecular	Bimolecular	
	$\Delta H_I(U)$	$\Delta H_I(B)$	
HYD - 1	-7,98	-4,26	-4,45
HYD - 2	-7,50	-4,24	-3,64
HYD - 3	-7,38	-4,34	-1,77
HYD - 4	-7,66	-4,92	-2,99
HYD - 5	-9,25	-6,00	-5,47
HYUS - 1	-6,04	-3,98	-2,42
HYUS - 2	-6,00	-4,20	-1,53
HYUS - 3	-6,79	-4,48	-1,84
HYUS - 4	-6,75	-5,21	-3,23

En segundo lugar, el calor de adsorción del proceso de isomerización unimolecular es superior, en todos los casos, a los correspondientes de la parte bimolecular de dicho proceso, lo cual indica que los procesos de adsorción son diferentes; tal hecho fue además comprobado al efectuar los cálculos aplicando la ecuación [Ec., 5.10] a los datos experimentales, pero obligando a que $\Delta H_I(U)$ fuera igual a $\Delta H_I(B)$. En este caso se obtuvo un peor ajuste residual y

sensiblemente menos probable estadísticamente.

En tercer lugar, el calor de adsorción del proceso de transalquilación y de la parte bimolecular de la isomerización resultan similares debido, inicialmente, a la similitud en el mecanismo de ambas reacciones y al mismo tiempo son ambos inferiores a los valores obtenidos para la isomerización unimolecular. Esto puede deberse a que en los procesos bimoleculares, de acuerdo con el mecanismo aceptado, esquema 5.11, se sugiere la formación de un complejo activado iónico tipo carbenio, el cual requiere una menor energía de adsorción, comparativamente con la necesaria para la constitución del complejo reactivo iónico tipo carbonio, utilizado en el esquema 5.5, para el mecanismo del proceso unimolecular de la isomerización.

No obstante, el proceso de adsorción de las dos moléculas necesarias para los procesos bimoleculares podría producirse sobre centros de diferentes características, con formación de distintos enlaces, dado que tal y como se ha señalado al hablar de los mecanismo reactivos, resulta difícil admitir que dos moléculas de Xileno adsorbidas en dos centros próximos y en principio cargadas positivamente interaccionen transfiriéndose un grupo metilo; sería admisible que una de ellas estuviera fuertemente adsorbida sobre un centro activo del catalizador y por ello le correspondiera un calor de adsorción bastante alto, mientras que la otra molécula sólo estuviera retenida en la estructura de la zeolita y supusiera un calor de adsorción bastante bajo, con lo cual la medida que cinéticamente obtenemos al admitir que la adsorción es la misma para las dos moléculas será un valor medio de ambos, y por ello inferior.

Otra hipótesis para justificar estos resultados se centra en valorar únicamente la heterogeneidad de la superficie catalítica como fuente de estas variaciones, ya que las zeolitas son catalizadores heterogéneos donde se pueden localizar una gran diversidad de centros activos (Brønsted y Lewis) con diferente fuerza ácida (tabla 3.2), la distribución de los cuales será, en principio,

al azar y por ello en los procesos bimoleculares donde participan un mayor número de moléculas adsorbidas, se aprecie en mayor medida la heterogeneidad del catalizador en el calor de adsorción. Sin embargo, este razonamiento parece más endeble sobre todo cuando se discuten los datos de zeolitas muy desaluminizadas (HYD-4, HYD-5 o HYUS-4) en donde disminuye notablemente: el número de aluminios por celda unidad, la acidez Brönsted y la capacidad de adsorción. No obstante y a pesar de que con los datos cinéticos disponibles no es posible llegar a una conclusión inequívoca, los resultados obtenidos parecen indicar que la adsorción de las moléculas de Xileno sobre la superficie del catalizador, es un proceso complejo en el cual intervienen diversos factores, tanto de la superficie como de la molécula reactiva y está condicionado por su capacidad de adsorción.

5.4.3 ENTROPIA DE ADSORCION

La entropía de adsorción nos suministra información sobre la pérdida de grados de libertad de la molécula al adsorberse sobre la superficie del catalizador. Analizando el factor preexponencial de adsorción (A_1 de la tabla 5.4) se ha obtenido una estimación de la entropía de adsorción, para los diferentes procesos reactivos, utilizando para ello la expresión

$$\Delta S_{ads} = R \ln A_1$$

en la tabla 5.8 se detallan los valores obtenidos.

Un análisis de estos datos de acuerdo con los criterios señalados por Boudart & Djéga-Mariadassau (1981) permite comprobar como efectivamente la entropía disminuye en el proceso de adsorción del meta-Xileno sobre estas zeolitas, y como esta disminución no es superior al contenido inicial de entropía de la molécula en la fase gas, que para este caso resulta ser de 85,49 e.u. a 298 K (CRC, 1984); ahora bien, sólo en la isomerización unimolecular tal disminución

TABLA 5.8

Entropía de adsorción (ΔS_{ad}) en (cal/K mol) obtenida para cada proceso y catalizador

Catalizador	Isomerización		Transalquilación
	Unimolecular	Bimolecular	
	$\Delta S_i(U)$	$\Delta S_i(B)$	
HYD - 1	-13,04	-5,33	-4,33
HYD - 2	-12,19	-5,31	-2,65
HYD - 3	-11,81	-6,20	-0,44
HYD - 4	-12,55	-7,74	-1,83
HYD - 5	-17,19	-9,86	-6,69
HYUS - 1	-8,18	-2,98	-0,92
HYUS - 2	-9,89	-2,43	0,12
HYUS - 3	-12,62	-4,76	-0,82
HYUS - 4	-14,79	-8,11	-2,71

es superior a 10 e.u., mínimo sugerido en procesos de quimisorción (apto. 1.4.2.2), de lo cual podría deducirse que la adsorción en los procesos bimoleculares es más débil que en el proceso unimolecular. Corma & García Fierro (1980) al analizar la entropía de adsorción diferencial de Xilenos sobre sílice - alúmina encuentran una variación muy exigua, por lo que sugieren que antes de formarse el complejo activado se produciría un paso previo de adsorción débil que podría ser debida a la formación de un complejo enlazante π del anillo bencénico sobre el catalizador. Una situación similar (o quizás en mayor medida) se puede producir en las zeolitas por su estructura particular, lo que, al mismo tiempo facilitaría la comprensión del mecanismo bimolecular de esta reacción.

5.5 INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA EN LA CINETICA DE PROCESOS

5.5.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE RED DE LA ZEOLITA EN EL MECANISMO DE REACCION

Al analizar la isomerización de Xilenos, mediante el experimento llevado a cabo con para-Xileno hexadeuterado (Apartado 5.1.3), ha sido posible determinar que una parte del proceso ocurre a través de un mecanismo unimolecular, mientras que el resto se forma siguiendo un esquema bimolecular, por ello se ha utilizado una ecuación de velocidad de reacción que tiene en cuenta la contribución de cada una de estas partes al proceso [Ec. 5.4], habiéndose obtenido información de los parámetros de esta ecuación para cada uno de los catalizadores, por lo que es fácil evaluar la contribución relativa de cada uno de los mecanismos al proceso global de isomerización.

Para ello, y a partir de los parámetros obtenidos para el proceso de isomerización (tabla 5.4) se ha calculado la velocidad correspondiente a cada mecanismo: el unimolecular por medio de la ecuación [Ec. 5.1] y el bimolecular por la expresión [Ec. 5.2], a unas condiciones experimentales que pudieran ser representativas de los rangos de presión y temperaturas a los cuales se disponen medidas cinéticas. Así, se seleccionó la temperatura de 280 °C y presión parcial de 0,2 atm, a efectos de comparación del comportamiento de los distintos catalizadores utilizados. La participación relativa del proceso de isomerización bimolecular al total de la isomerización de meta-Xileno se ha valorado por medio de la expresión

$$\% \text{BIMOL.} = \frac{r_{10}(\text{B})}{[r_{10}(\text{U}) + r_{10}(\text{B})]} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 5.14}]$$

TABLA 5.9

Velocidad de reacción inicial (mol/s.g cat) calculada en el proceso de isomerización para cada mecanismo y catalizador de acuerdo con la ecuación [Ec. 5.9] a la temperatura de 553 K y presión parcial de meta-Xileno de 0,2 atm

<u>Catalizador</u>	<u>Isomerización</u>		<u>% Bimolecular</u>
	<u>Unimolecular</u>	<u>Bimolecular</u>	
	<u>$r_{10}(U) \cdot 10^5$</u>	<u>$r_{10}(B) \cdot 10^5$</u>	
HYD - 1	0,970	0,397	28,08
HYD - 2	7,865	2,608	24,90
HYD - 3	7,053	1,703	19,45
HYD - 4	3,693	0,792	17,65
HYD - 5	0,503	0,042	7,72
HYUS - 1	5,535	1,995	26,50
HYUS - 2	3,423	1,119	24,64
HYUS - 3	2,088	0,535	20,40
HYUS - 4	0,275	0,036	11,46

Los resultados obtenidos , que se detallan en la tabla 5.9, permiten afirmar claramente que la participación relativa del proceso bimolecular a la velocidad de reacción de isomerización global, es función del contenido en aluminio de la red de la zeolita, de tal modo que a mayor contenido en aluminio mayor contribución del mecanismo bimolecular, mientras que a valores muy exigüos del contenido de aluminio la importancia relativa del mecanismo bimolecular disminuye significativamente. Al mismo tiempo, se puede observar como la velocidad inicial de isomerización a través del mecanismo unimolecular resulta en todos los casos mayor que la correspondiente al mecanismo bimolecular, no superando en ningún caso al 30% del total, la participación

relativa de este último mecanismo al proceso global de isomerización.

5.5.1.1 Experimentos complementarios con para-Xileno hexadeuterado.

Con el fin de comprobar de forma directa, si la contribución relativa del mecanismo bimolecular en la isomerización de Xilenos, es función del contenido de aluminio de la red cristalina de la zeolita, se ha llevado a cabo una serie de experimentos usando como reactante una mezcla de para-Xileno hexadeuterado y normal, en las mismas condiciones de operación que las señaladas en el apartado 5.1.2 y método de análisis descrito en la parte experimental. Los catalizadores seleccionados corresponden a distintas muestras de zeolitas HYD y HYUS con distinto grado de desaluminización.

De acuerdo con el esquema reactivo 5.7 la aparición, en los productos de reacción, del compuesto trideuterado $C_4H_6(CD_3)(CH_3)$ de peso molecular 109, es un indicativo claro de la existencia del mecanismo bimolecular en el proceso global de isomerización. Si los resultados obtenidos mediante análisis de los datos cinéticos son correctos, entonces al efectuar estos experimentos se debería observar una variación significativa de orto-Xileno trideuterado en los productos de la reacción a medida que aumentara la relación Si/Al estructural de la zeolita HY.

Los resultados obtenidos, recopilados en la tabla 5.10, indican claramente que la proporción normalizada de orto-Xileno de peso molecular 109 varía significativamente con la relación estructural Si/Al en la muestra de catalizador utilizada, de tal modo que al ir disminuyendo el contenido de aluminio en la estructura de la zeolita se observa la misma tendencia en la cantidad de orto-Xileno de peso molecular 109 obtenido en los productos de la reacción.

Si se comparan los resultados obtenidos desde el análisis cinético con los experimentos utilizando para-Xileno hexadeuterado, se puede observar

TABLA 5.10

Resultados obtenidos al hacer reaccionar una mezcla de 70% $C_4H_6(CH_3)_2$ y 30% $C_4H_6(CH_3)(CD_3)$ a la presión parcial de 0,2 atm y temperatura de 493 K sobre distintas zeolitas HY

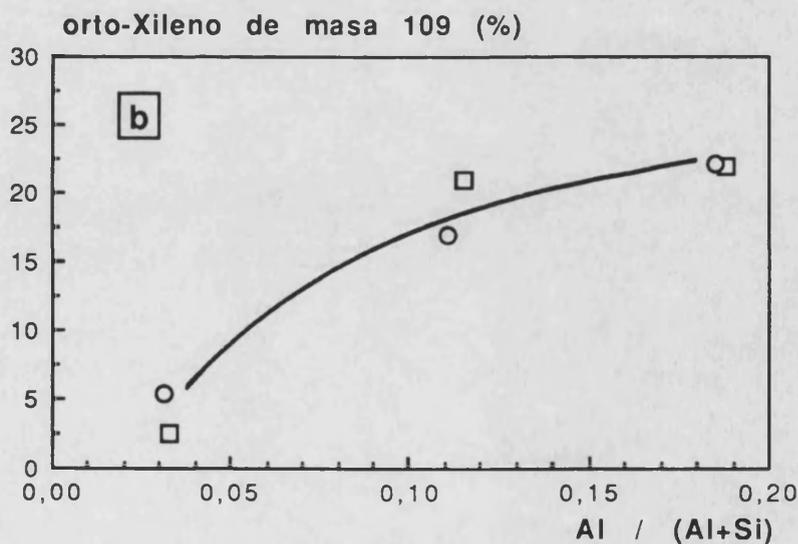
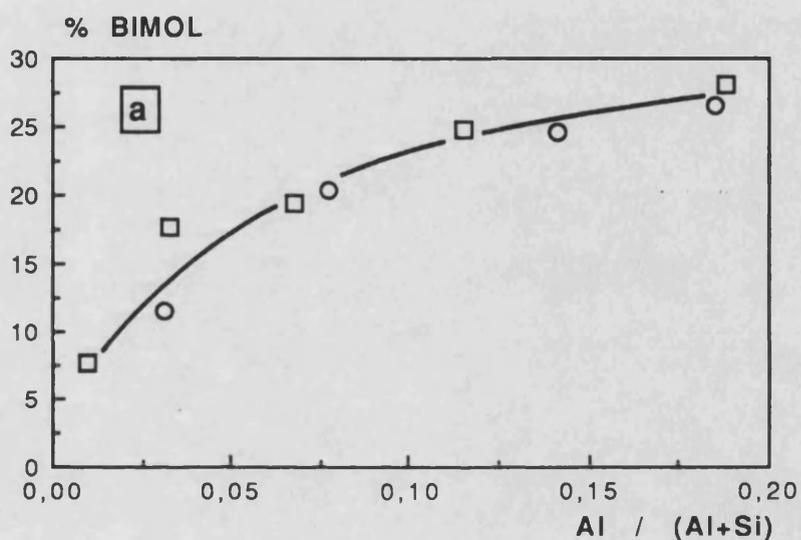
Catalizador	Al/(Al+Si)	Conv (%)	Distribución normalizada orto-Xileno según el peso molecular		
			106	109	112
HYD - 1	0,189	6,0	61,6	22,0	16,4
HYD - 2	0,115	8,5	62,2	21,0	16,7
HYD - 4	0,033	5,5	65,0	2,5	32,5
HYUS - 1	0,185	7,5	61,5	22,2	16,2
HYUS(*)	0,111	6,0	69,1	17,4	13,5
HYUS - 4	0,036	5,5	64,1	5,3	30,6

(*) características fisicoquímicas de esta muestra : $a_0 = 24,42 \text{ \AA}$; % Crist. = 95 ; Al/c.u. = 21

claramente en la figura 5.4 que las tendencias señaladas por uno y otro método son similares, indicando con ello que la presencia de orto-Xileno de peso molecular 109 es un indicativo claro de la aportación relativa del mecanismo bimolecular al proceso de isomerización y viceversa. Hay que recordar así mismo que la temperatura utilizada en los experimentos con para-Xileno hexadeuterado es 60° inferior a la utilizada en los cálculos desde la ecuación cinética del proceso de isomerización, lo cual se manifiesta en que el mecanismo bimolecular adquiere una significación relativa mayor con la temperatura, lo cual ha sido confirmado por Corma & Sastre (en prensa) al realizar experimentos con para-Xileno hexadeuterado a diferentes temperaturas de reacción.

FIGURA 5.4

Influencia del mecanismo bimolecular en la isomerización de meta-Xileno sobre zeolitas HYD (\square), HYUS (O) en función del aluminio estructural, según:
(a) el modelo cinético y (b) experimento con alimento deuterado



De todo ello, se puede deducir que la variación del aluminio estructural de una zeolita origina:

- Significativas modificaciones en: el número de centros capaces de ser activos, la calidad de tales centros determinada por la fuerza ácida correspondiente y en la capacidad de adsorción de la muestra.
- Afecta a la actividad y selectividad de tales catalizadores.
- Y por los resultados aquí presentados puede influir en el mecanismo de las reacciones analizadas.

Esta última deducción, no evidenciada con anterioridad en la bibliografía, supone que la presencia de un catalizador en un proceso reactivo, no sólo disminuye la energía de activación necesaria para la formación del complejo activado a través del cual transcurre todo el proceso, sino que también puede diversificar los mecanismos reactivos por los que tiene lugar.

En el proceso reactivo de isomerización selectiva de hidrocarburos C8 aromáticos, aquí analizado, la diferente molecularidad de los mecanismos propuestos, pone de manifiesto que la disminución del aluminio estructural afecta en forma más acusada al proceso bimolecular, que depende en mayor medida de la densidad de centros realmente activos en la zeolita.

Los experimentos con para-Xileno hexadeuterado permiten pues, corroborar los resultados obtenidos desde el análisis de los datos cinéticos, dando por ello una mayor validez al modelo reactivo propuesto, y la correspondiente ecuación de velocidad de reacción [Ec. 5.10] para la isomerización de Xilenos.

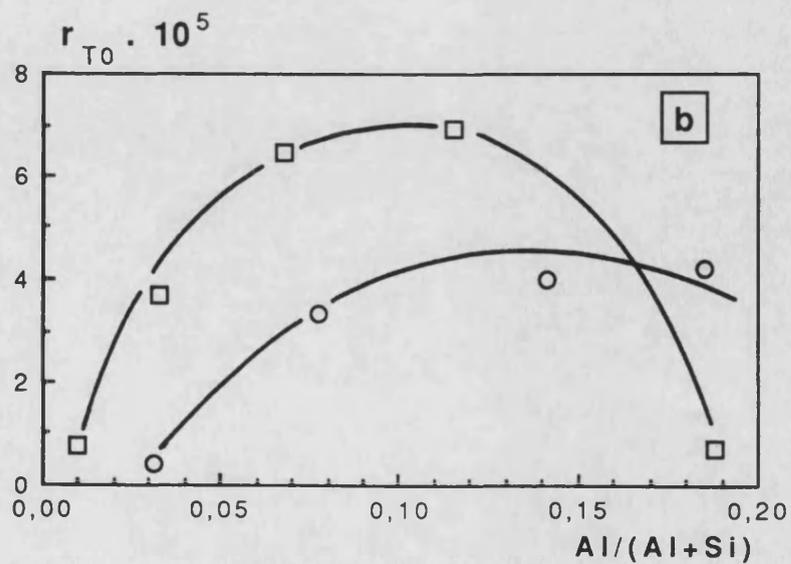
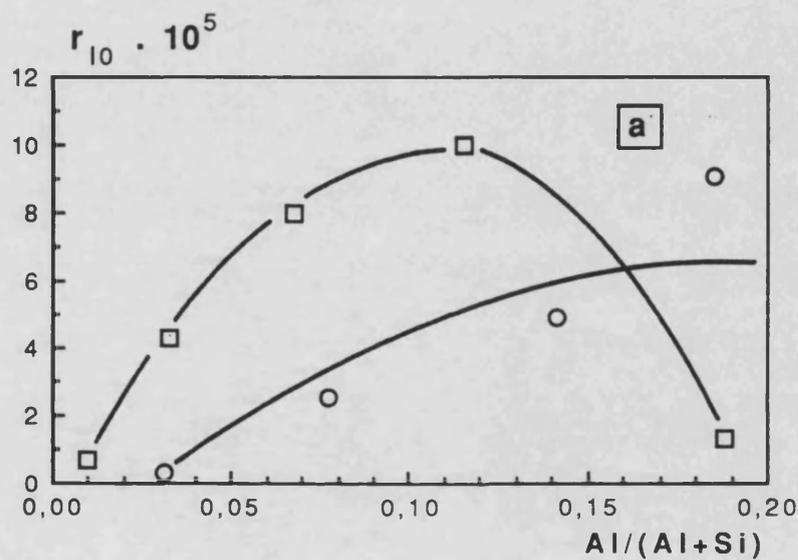
5.5.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE LA ZEOLITA EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR PARA LA ISOMERIZACION DE META-XILENO

Como ya se comentó en la introducción, la actividad de una zeolita está determinada, entre otros factores, por el número y distribución de los aluminios en la red cristalina, ya que esto condiciona la fuerza ácida de los centros Brönsted asociados. Por lo tanto cambios en la relación Si/Al afectan a las propiedades ácidas y en consecuencia a la actividad de la misma. Los resultados experimentales obtenidos en reacciones de isomerización de ciclopropano (Abbas y col., 1980) y craqueo de n-hexano (Sohn y col., 1986) sobre faujasitas de distinta relación Si/Al permiten comprobar que la velocidad de reacción aumenta hasta valores de Si/Al = 6 (Al/Al+Si = 0,143) y luego disminuye al aumentar la desaluminización. Este comportamiento se justifica normalmente por la variación del número de centros con la suficiente fuerza ácida para producir la reacción, teniendo en cuenta que existe una relación lineal entre el número de centros capaces de provocar la reacción y la velocidad de la misma.

En la figura 5.5 se ha representado la velocidad inicial de formación de los productos de isomerización y transalquilación en función del contenido de aluminio en la red. En ella se observa diferencias significativas según el método de desaluminización utilizado. Así para las muestras desaluminizadas con tetracloruro de silicio (HYD) presentan en general una actividad mayor que las desaluminizadas con vapor de agua, con una variación que manifiesta un máximo muy claro, en los alrededores del valor señalado anteriormente (Al/Al+Si=0,12). Por su parte las muestras desaluminizadas con vapor de agua (HYUS) manifiestan una actividad claramente inferior y alguna dispersión en la tendencia de la curva, lo cual está en consonancia con otros resultados experimentales y es un reflejo de las características conferidas a la zeolita por el diferente método de desaluminización utilizado, tal y como ya se han señalado en la parte experimental. En efecto, en las muestras desaluminizadas con vapor

FIGURA 5.5

Actividad de las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O) en los procesos de: (a) isomerización y (b) transalquilación de meta-Xileno a la temperatura de 553 K y presión parcial de 0,2 atm, frente al contenido estructural de aluminio



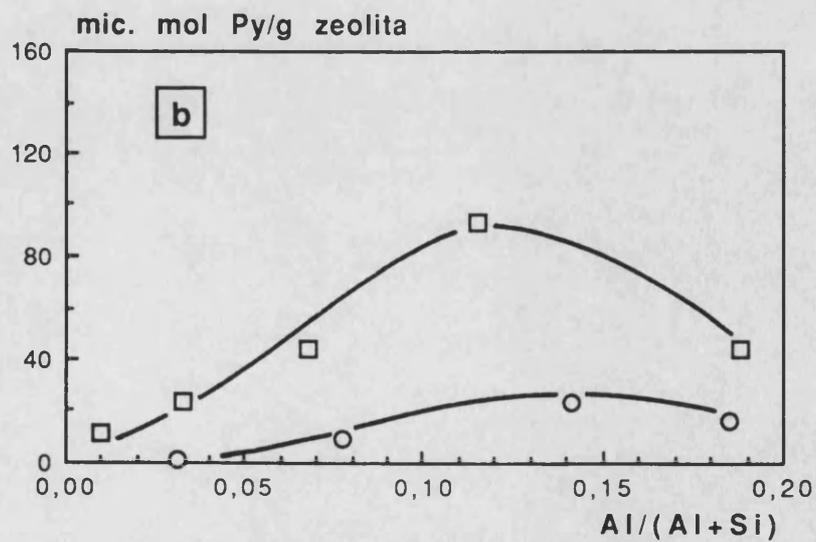
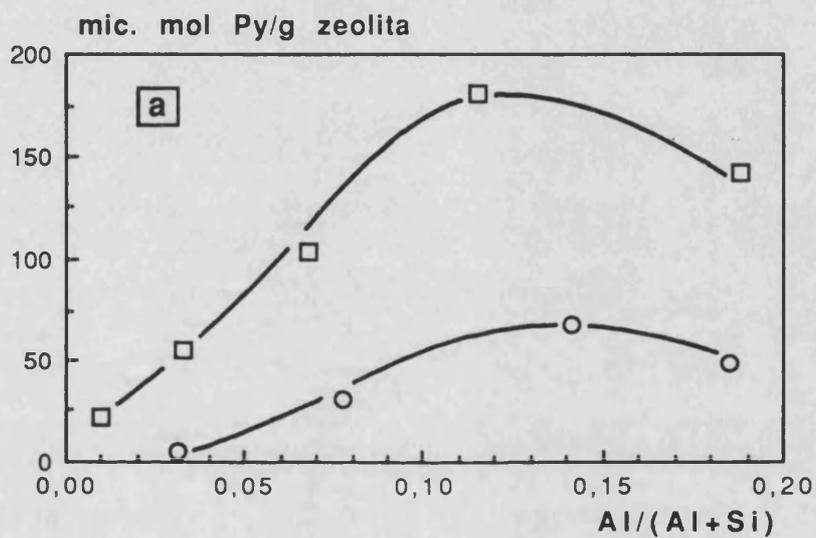
de agua casi todo el aluminio extraído de la red queda en el material en diferentes formas de aluminio extra-red, el cual según han señalado diferentes investigadores puede, en algunos casos, influir sobre la actividad catalítica (Beyersluis y col., 1986), (Akpoyaiye y col., 1986), (Corma y col., 1987c).

Las características fisicoquímicas de las zeolitas se modifican con los diferentes tratamientos y grados de desaluminización, por ello, al menos inicialmente, se puede intuir la existencia de alguna relación entre, las propiedades que caracterizan a la zeolita y la actividad y selectividad experimental determinada para un proceso reactivo. Lógicamente una acertada interpretación sobre esta dependencia permitiría efectuar predicciones sobre el comportamiento de otras muestras de zeolita.

Si representamos (figura 5.6) la variación de la cantidad de piridina retenida en centros Brønsted (banda 1545 cm^{-1} del espectro IR) a las temperaturas de 350 y 400 °C para las dos series de zeolitas HYD y HYUS, según los datos de la tabla 3.2, podemos apreciar la similitud en ambos casos con las representaciones efectuadas en la figura 5.5, tanto para el proceso de isomerización como de transalquilación de meta-Xileno. De estos resultados parece deducirse que ambos procesos están catalizados por centros ácidos tipo Brønsted fuertes, lo cual además de estar de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores (Haag y col., 1984), confirma la naturaleza carbocatiónica del complejo activado necesario en ambos procesos reactivos. Sin embargo la velocidad de reacción obtenida con la zeolita HYUS-1 es muy elevada con relación al contenido de centros Brønsted fuertes. Esto podría ser debido a la posible actividad de los centros Lewis de similar fuerza ácida, dado que tal muestra, como puede observarse en la tabla 3.2, presenta cantidades relativamente elevadas de centros Lewis (banda 1450 cm^{-1} del espectro IR). De hecho si comparamos los datos de la tabla 3.2 para las muestras HYD-1 y HYUS-1, que presentan un similar contenido en aluminio estructural por celda unidad y en donde la acidez Brønsted correspondiente a la HYD-1 es superior a

FIGURA 5.6

Variación de la cantidad de centros ácidos que retienen piridina :
(a) 350 °C; (b) 400 °C y presión de 10^{-4} Torr. presentes en
las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O)



la de la muestra HYUS-1, cabría esperar tal y como hemos indicado, una mayor actividad de la zeolita HYD-1, a las mismas condiciones experimentales, lo cual tal y como se puede apreciar en la figura 5.5 y en las tablas 4.9 y 4.14 no se ajusta a los resultados experimentales obtenidos. Si embargo el análisis de los resultados para todas las muestras no parece señalar que haya una mejor correlación de la actividad de estas zeolitas con la acidez total (Brönsted + Lewis) de las mismas, por lo cual, se debe deducir que la dificultad para tipificar la actividad de los centros Lewis, no asociados a la estructura de la zeolita, impide obtener conclusiones más evidentes para este tipo de centros.

5.5.2.1 Coeficiente de efectividad a partir de la actividad del proceso (CE).

Las propiedades estructurales de las zeolitas permiten conocer de una manera bastante clara los factores que principalmente afectan a la actividad de la misma, por ello numerosos estudios tratan de obtener relaciones que permitan predecir el comportamiento de estos catalizadores ante procesos de significado interés. Barthomeuf (1979) basándose en la similitud de las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas con las de ciertas disoluciones, propone un coeficiente de actividad (α_0) para los iones o átomos de la estructura que puede ser considerado en estudios cinéticos, de adsorción, migración iónica, etc... El coeficiente de actividad en disoluciones es deducido desde bases termodinámicas (Hammett, 1940), al considerar que la actividad de una sustancia viene determinada por el trabajo ganado en la transformación reversible de 1 mol de la misma, desde el estado en que se encuentre, al estado standard o de referencia. Cualquier interacción que tienda a unir esta sustancia a otros componentes de la solución suelen por tanto disminuir su actividad, ya que será necesario realizar un trabajo adicional para contrarrestar dicha interacción. Esta definición dada por Hammett puede ser adaptada a las propiedades ácidas de las zeolitas, por lo que Barthomeuf (1979) sugiere una definición similar del coeficiente de actividad; el cual, a su vez, dependerá principalmente de la relación $Al/(Al+Si)$ de la zeolita, y en menor medida del número total de cargas,

naturaleza y valencia de los iones intercambiados.

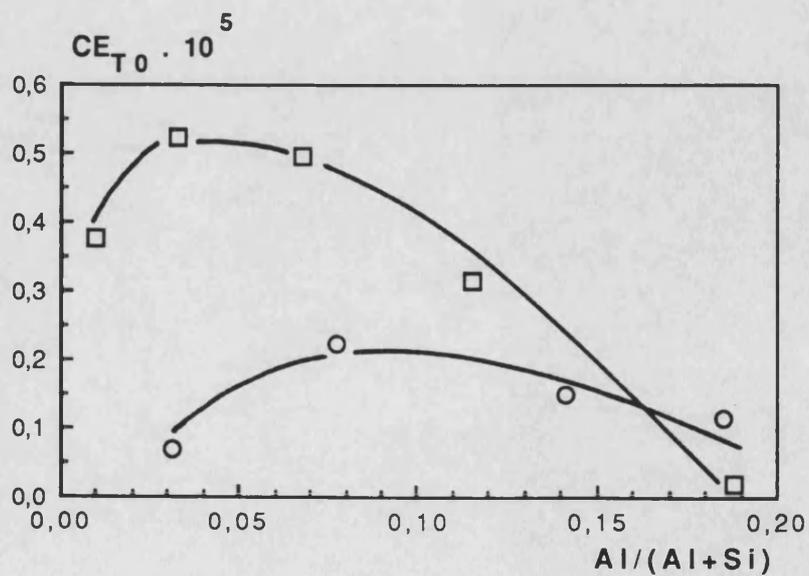
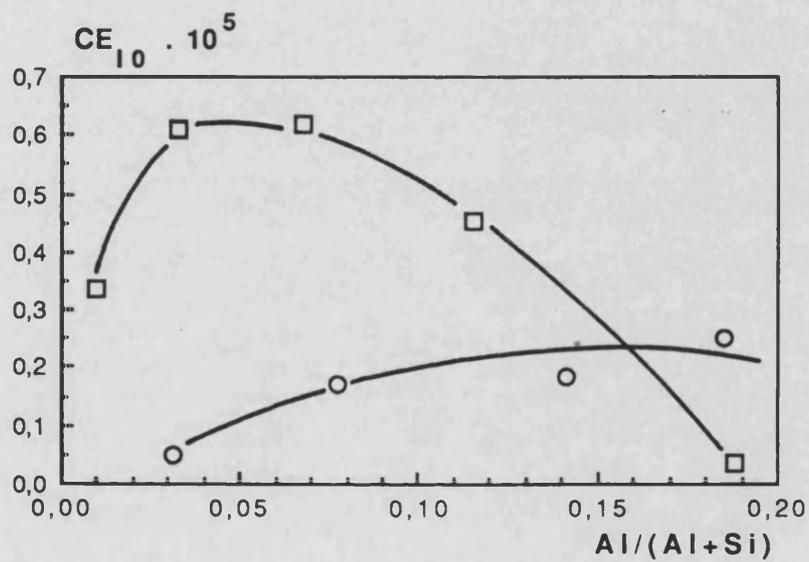
En el caso de la zeolita Y tipo faujasita, dicho coeficiente varía entre 0 y 1, el valor mínimo corresponde a una relación Si/Al de 1, donde cada átomo de Si está rodeado de 4 átomos de Al en la primera esfera de coordinación, mientras que el valor máximo se alcanza para una relación Si/Al aproximadamente de 6, donde cada átomo de silicio está rodeado por uno sólo de aluminio en la primera esfera de coordinación, por lo tanto el coeficiente de actividad definido varía con el contenido de aluminio en la red, aumenta desde $\alpha_0=0$, para altos contenidos de aluminio hasta $\alpha_0=1$, valor que se alcanza cuando no hay interacciones con centros cercanos que disminuyan la efectividad catalítica. Para contenidos de aluminio menores que los mencionados, el coeficiente de actividad tiene un valor constante e igual a 1, ya que todos los centros se les supone una misma fuerza ácida, que sólo puede ser modificada por intercambio de los protones por otros cationes o por deshidroxilación.

Como los procesos analizados de transformación del meta-Xileno están favorecidos por los centros ácidos Brönsted asociados a la estructura de la red de la zeolita, tenemos que a medida que se desaluminiza esta, aumenta el número de centros capaces de producir la reacción, como consecuencia del aumento del coeficiente de actividad, lo que produce un aumento en la velocidad de reacción por centro activo que denominaremos coeficiente de efectividad (CE), hasta llegar a un máximo que debería coincidir con el coeficiente de actividad máximo ($\alpha_0=1$). A partir de ese momento el coeficiente de efectividad no debería de variar aunque aumente la relación Si/Al, ya que un aumento progresivo de la relación Si/Al produce una disminución del número de centros y, por tanto, una disminución de la actividad del catalizador.

En la figura 5.7 se ha representado los valores de CE referido al contenido en aluminio de la red cristalina de la zeolita, calculado como

FIGURA 5.7

Coeficiente de efectividad calculado a partir de las velocidades iniciales de isomerización y transalquilación, para las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O), a la temperatura de 553 K y presión de 0,2 atm, frente al contenido de aluminio estructural



$$CE = \frac{\text{velocidad inicial de reacción}}{n^{\circ} \text{ de Al por celda unidad}}$$

a partir de los datos experimentales de velocidad de reacción inicial de isomerización y transalquilación, ya usados en el apartado anterior, en función de la relación Al/(Al+Si).

Se observa que las curvas resultantes tienen forma cóncava, similar a las correspondientes de variación de la velocidad de reacción con el contenido de aluminio (figura 5.5), en contra de lo razonado considerando el modelo propuesto por Barthomeuf (1979). El valor de CE que debería ser constante para valores de Al/(Al+Si) inferiores a $\approx 0,14$, disminuye ostensiblemente al disminuir el contenido de aluminio de la red.

Otros investigadores (Corma y col., 1988a), (Dempsey, 1974, 1975), (Bealey y col., 1984), (Tsutsumi & Takahashi, 1972) han obtenido representaciones similares de la variación del coeficiente de efectividad, incluso en otros tipos de zeolitas. Para tratar de justificar este comportamiento de las zeolitas muy desaluminizadas, muchos autores consideran que el contenido de aluminio de la red no puede, por sí sólo, explicar las variaciones de actividad observadas, y por lo tanto se proponen coeficientes de efectividad corregidos en función de: la acidez Brønsted ó Lewis, la accesibilidad de los centros en la estructura, etc.. .

Otra explicación que puede motivar estos resultados es un efecto cinético, es decir, el cálculo del coeficiente de efectividad se ha realizado a partir de las velocidades iniciales de isomerización y transalquilación, sin embargo como se ha visto en el desarrollo de los modelos cinéticos, tal magnitud engloba a diversos factores (constante cinética, constantes de adsorción) que se modifican significativamente y de distinta manera con las características del catalizador, de tal modo que la velocidad inicial no es únicamente función de la concentración de centros activos del catalizador. Por lo tanto, conviene desglosar los efectos de:

adsorción, reacción superficial y mecanismo de reacción, a la hora de calcular el coeficiente de efectividad del catalizador.

5.5.2.2 Coeficiente de efectividad a partir de la constante cinética (CE^{*}).

En el apartado anterior, se ha señalado que, tal vez, la velocidad de reacción no es la variable más adecuada para valorar el coeficiente de efectividad del catalizador, por englobar diversos factores que varían simultáneamente con las características estructurales del mismo, por ello se propone que la constante cinética puede ser una medida más significativa para cada proceso, ya que incluso nos va a permitir, en el caso de la isomerización, efectuar una estimación desglosada para cada uno de los mecanismos propuestos.

Las constantes cinéticas para cada proceso se calculan aplicando la correspondiente ecuación de Arrhenius [Ec. 5.8], con los parámetros energéticos optimizados para cada catalizador (tabla 5.4). En la tabla 5.11 se muestran los valores determinados a la temperatura de 280 °C. Se observa que la constante cinética varía con las características del catalizador de forma semejante a la velocidad de reacción, y por lo tanto se aprecia que a niveles intermedios de desaluminización se origina un máximo de actividad específica y que tal máximo es mucho más acusado en las zeolitas de la serie HYD. El coeficiente de efectividad calculado como

$$CE^* = \frac{\text{constante cinética}}{n^{\circ} \text{ de Aluminios por celda unidad}}$$

correspondiente a cada proceso en función del contenido de aluminio de la zeolita, se aprecia en las figuras 5.8, para el proceso unimolecular y 5.9 para los bimoleculares.

TABLA 5.11

Constante cinética (mol/s.g cat) calculada en los procesos de isomerización y transalquilación de meta-Xileno para cada catalizador a la temperatura de 553 K

Catalizador	Isomerización			Transalquilación
	$k_i(U) \cdot 10^5$	$k_i(B) \cdot 10^5$	$k_i(100\%U) \cdot 10^5$	$k_T \cdot 10^5$
HYD - 1	3,38	2,38	9,59	2,24
HYD - 2	27,54	16,73	56,01	24,50
HYD - 3	23,38	17,28	40,84	30,91
HYD - 4	13,31	11,35	30,92	9,73
HYD - 5	3,69	0,69	5,08	2,39
HYUS - 1	12,46	5,10	19,26	14,43
HYUS - 2	14,01	2,11	19,19	18,55
HYUS - 3	14,53	1,99	18,41	16,91
HYUS - 4	5,30	0,46	3,44	2,05

En el caso del proceso unimolecular se puede observar como el coeficiente de efectividad si que se mantiene constante para valores de $Al/(Al+Si)$ inferiores a 0,14 tal y como predice al modelo propuesto por Barhomeuf (1979), además su valor depende del método de desaluminización utilizado, de tal modo que para la serie desaluminizada con tetracloruro de silicio (HYD) es bastante más elevado; lo cual parece indicar que los centros activos asociados al aluminio estructural en el caso de las zeolitas HYD, tienen una capacidad de reacción mucho más elevada por unidad de tiempo, esto será principalmente debido a la mayor acidez que manifiestan estas muestras y por ello la formación del complejo activado es más fácil, al quedar más fuertemente adsorbida la molécula al centro ácido, tal y como se observa en el calor de adsorción correspondiente.

FIGURA 5.8

Coeficiente de efectividad calculado a partir de las constantes cinéticas de isomerización considerando o no la contribución bimolecular, para las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O), a la temperatura de 553 K, frente al contenido de aluminio estructural

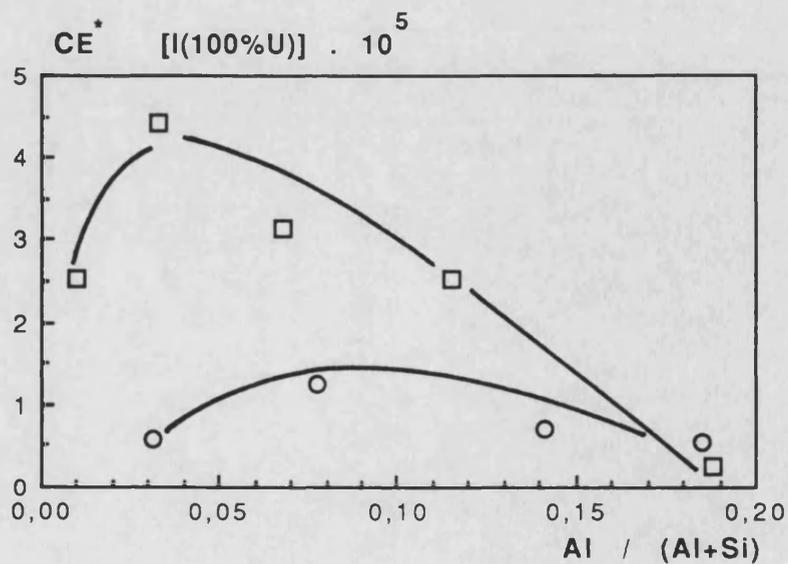
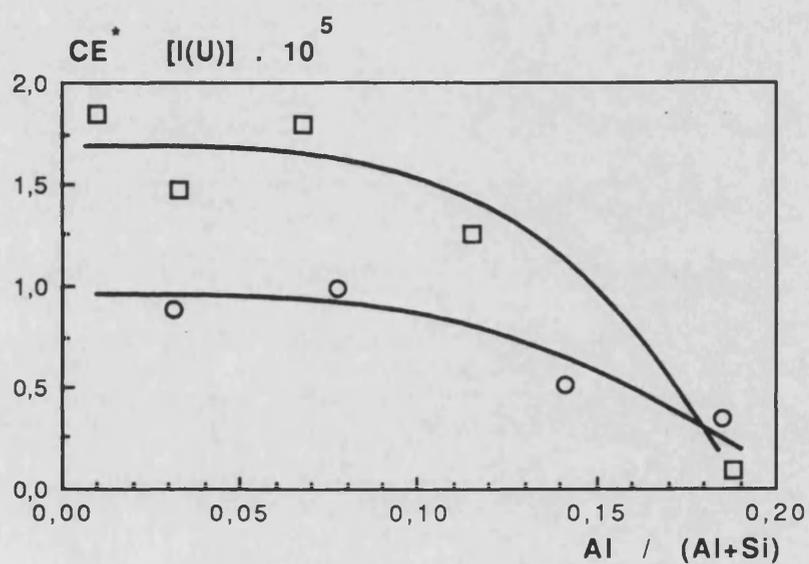
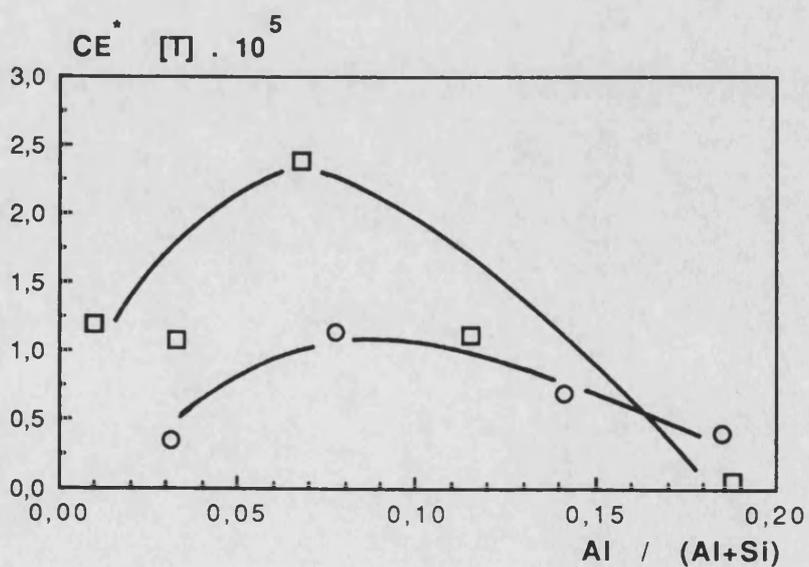
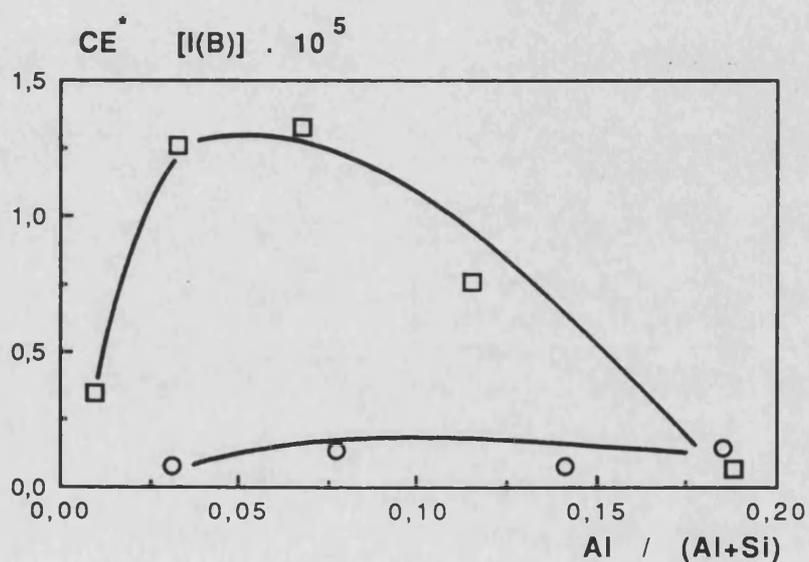


FIGURA 5.9

Coeficiente de efectividad calculado a partir de las constantes cinéticas de isomerización bimolecular y transalquilación, para las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O), a la temperatura de 553 K, frente al contenido de aluminio estructural



En la tabla 5.11 se ha incluido además, a efectos comparativos, los valores de la constante cinética estimada para el proceso de isomerización pero suponiendo que la aportación del mecanismo unimolecular fuera del 100%, es decir, se hubiera eliminado completamente la parte bimolecular de dicho proceso, evidentemente en el desarrollo de esta memoria ha quedado clara la aportación del mecanismo bimolecular al proceso de isomerización, pero interesa tomar estos resultados como referencia en el análisis del coeficiente de efectividad. La obtención de estas constantes cinéticas se ha efectuado mediante las mismas técnicas de optimización de parámetros, aplicadas sobre los datos de velocidad de reacción en cada catalizador (tablas 4.9 a 4.18), al primer sumando de la ecuación [Ec. 5.10], los resultados indican que los parámetros son significativos y que tal función ajusta aceptablemente los datos de velocidad de isomerización inicial. La representación del coeficiente de efectividad muestra en este caso una forma cóncava similar a la obtenida en la figura 5.7 al considerar la velocidad de reacción. A la vista de lo razonado hasta ahora queda claro que el despreñar la parte bimolecular del proceso supone un error, al englobar la constante cinética $k_1(100\%U)$, factores que varían de modo diferente con el contenido de aluminio estructural y no considerar adecuadamente la cinética del proceso, de acuerdo con el mecanismo de la reacción.

Es interesante significar la importancia de este resultado dado que por una parte apoya el modelo cinético propuesto en esta memoria en el proceso de isomerización y por otra señala las limitaciones que los modelos cinéticos presentan, dado que si no se hubiera dispuesto de evidencia experimental con compuestos deuterados, sobre la naturaleza doble del esquema reactivo, el análisis de los resultados correspondientes habría sido significativamente diferente, partiendo en ambos casos de los mismos datos de velocidad de reacción.

Por su parte los coeficientes de efectividad de los procesos bimoleculares, figura 5.9, muestran una curvatura en forma cóncava, significando

con ello a nuestro entender que la naturaleza bimolecular del proceso afecta al implicar un mayor número de centros en cada evento reactivo, ahora bien estos centros no están ambos vinculados al aluminio de la red ya que al calcular coeficientes de efectividad modificados considerando el número de aluminios al cuadrado, tampoco se encuentran resultados coherentes con los modelos teóricos, lo cual confirma de nuevo que la adsorción de las dos moléculas de meta-Xileno se produce sobre centros de diferente naturaleza.

5.5.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ALUMINIO DE LA ZEOLITA EN LOS PARAMETROS ENERGETICOS

5.5.3.1 Energía de activación.

En el apartado 5.4.1 se analizó la energía de activación de acuerdo con el tipo de proceso y mecanismo de reacción, tabla 5.6. Como ya se indicó allí corresponde ahora completar dicho análisis con el tipo de catalizador utilizado.

Machado & Dwyer (1984) han propuesto que la energía de activación de la reacción superficial en reacciones test puede ser utilizada como un índice experimental de la fuerza ácida superficial en zeolitas, y suponen, tal y como han desarrollado otros investigadores (Dempsey, 1977), (Mikovsky y col., 1979), que esta magnitud puede relacionarse con el contenido y distribución de aluminio en la red cristalina de la misma.

En el caso de la zeolita Y tipo faujasita los modelos teóricos propuestos para justificar las experiencias de Beaumont & Barthomeuf (1972a), (1972b), (1973) sobre la variación de la densidad de centros ácidos fuertes según el grado de desaluminización de la muestra, indican que a partir de una relación Si/Al aproximadamente de 6, por más que aumente esta relación, el coeficiente de efectividad debe de mantenerse constante, debido a que todos los centros presentan una misma fuerza ácida, con lo cual la energía de activación

correspondiente, si fuera correcta esta interpretación, debería de ser también prácticamente constante.

Cuando efectuamos una representación de la energía de activación estimada frente a la relación $Al/(Al+Si)$ estructural, figura 5.10, podemos observar que:

- La energía de activación de los procesos de isomerización (tanto en los mecanismos uni como bimolecular) y transalquilación mantiene una misma tendencia.

- Para zeolitas poco desaluminizadas la energía de activación es alta.

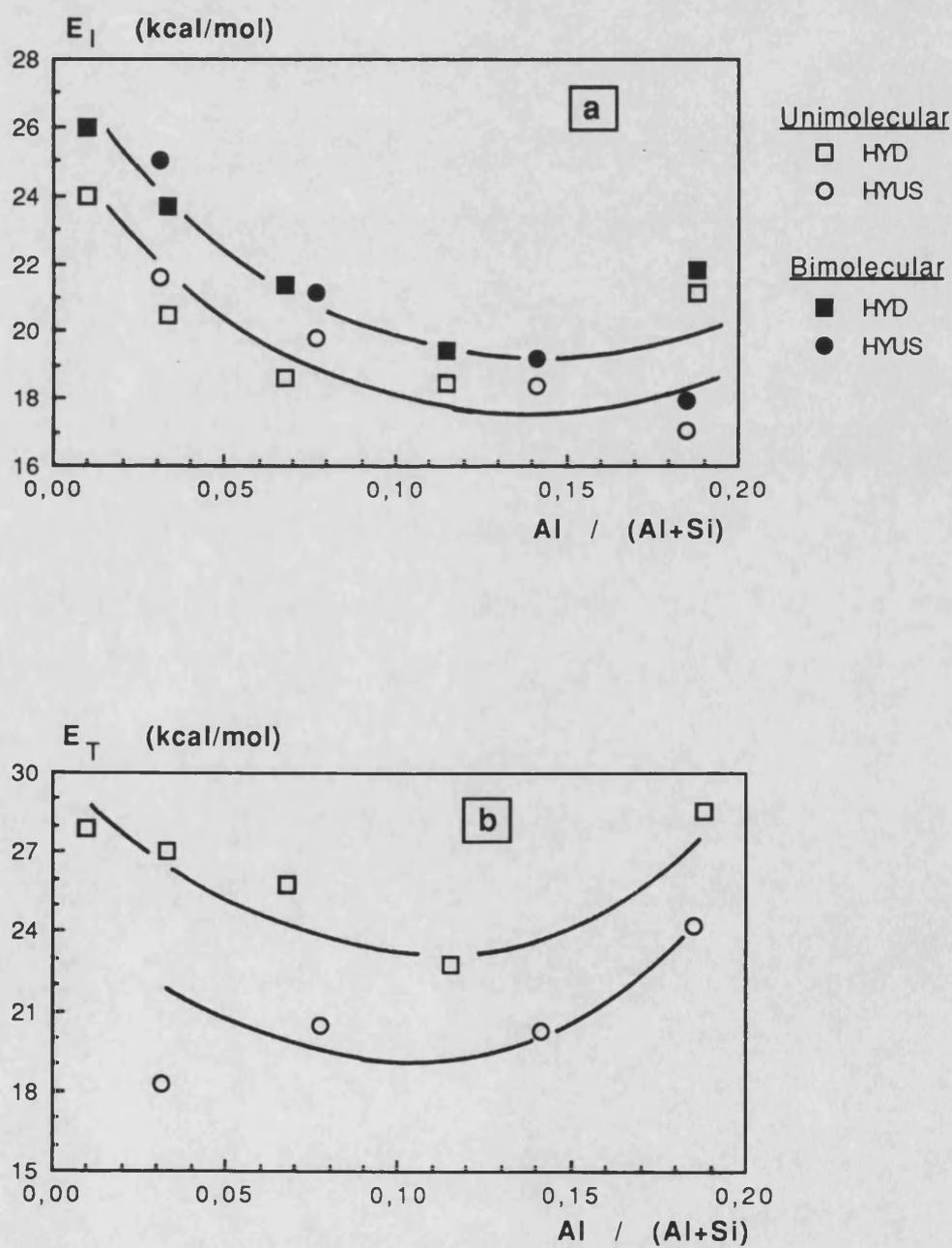
- A medida que vamos desaluminizando la energía de activación tiende a disminuir hasta alcanzar un valor mínimo, el cual corresponde a valores de $Al/(Al+Si)$ en los alrededores de 0,12 (relación $Si/Al = 7,3$).

- Para zeolitas muy desaluminizadas la energía de activación no se mantiene constante sino que aumenta progresivamente, de forma significativa con la única discrepancia del valor obtenido para el proceso de transalquilación en la muestra HYUS-4, que al menos inicialmente puede deberse al propio método de desaluminización.

Tal y como se desarrolló en la introducción (apto. 1.4.1.5) el número de centros activos de un catalizador depende exponencialmente de la energía de activación del proceso analizado (Maatman, 1976). Además al someter catalizadores del tipo zeolítico, que poseen una gran variedad de centros activos, a procesos de desaluminización se ha evidenciado por análisis espectroscópico (apto. 3.2.3), que se modifican las proporciones correspondientes de las diferentes clases de centros ácidos, y por lo tanto es de suponer que todo ello afecte a la energía de activación. Así Abbas y col. (1980) al analizar la isomerización de ciclopropano sobre diferentes zeolitas Y, o De Canio y col.

FIGURA 5.10

Variación de la energía de activación de los procesos: (a) isomerización (uni y bimolecular) y (b) transalquilación, para las zeolitas HYD (□) y HYUS (○), frente al contenido de aluminio estructural



(1986) en la deshidratación de etanol y la dealquilación de cumeno sobre diferentes zeolitas Y desaluminizadas con tetracloruro de silicio a temperaturas elevadas, han obtenido resultados similares en sus estudios cinéticos.

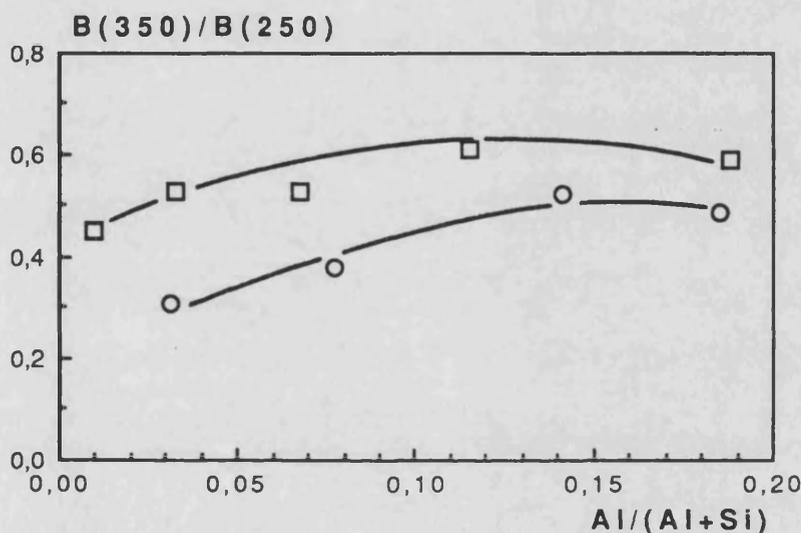
Una posible explicación para esta variación de la energía de activación, con la progresiva eliminación del aluminio estructural en la zeolita, podría estar en la consiguiente disminución de centros ácidos fuertes de la misma. Es decir, al principio del proceso de desaluminización se elimina únicamente centros ácidos débiles, y por lo tanto la energía de activación disminuye, sin embargo cuando el proceso de desaluminización continua, centros de fuerza ácida cada vez mayor serán progresivamente eliminados, con el subsiguiente aumento de la energía de activación. De hecho si representamos (figura 5.11) el cociente entre centros ácidos Brønsted que retienen piridina a 350 °C y 250°C se observa que para zeolitas muy desaluminizadas tal relación disminuye ostensiblemente.

De todo lo cual parece deducirse que la densidad de centros activos con la acidez adecuada para un proceso reactivo condiciona de un modo claro la energía de activación del mismo, tal y como lo corroboran numerosos estudios cinéticos (Orchillés, 1984), (López Agudo y col., 1982), (Li-Quin y col., 1985), (Bourne y col., 1971).

No obstante, hay que tener un gran cuidado en el análisis de la energía de activación, dado que tal y como se señaló en la introducción, en muchas ocasiones en las investigaciones sólo se determina la energía aparente de activación, y la interpretación de tales resultados puede ser equivocada, tal es el caso de Matsumoto & Morita (1969), Matsumoto y col., (1971), Weisz & Miale (1965) que obtienen que la energía de activación (aparente) se mantiene constante incluso cuando se modifican ostensiblemente las propiedades activas de una serie de catalizadores. En nuestro caso los valores de energía de activación aparente, para cada uno de los procesos analizados, indican que los rangos de variación son mucho más exigüos que los correspondientes a la

FIGURA 5.11

Variación de la relación de centros ácidos fuertes (desorben piridina a 350 °C) y débiles (250 °C), para las zeolitas HYD (□) y HYUS (O), frente al contenido de aluminio estructural



energía de activación verdadera. De hecho las zeolitas muy desaluminizadas que presentan altos valores en la energía de activación, muestran también calores de adsorción mayores, con lo cual la energía de activación aparente, estimada según lo señalado en el apartado 1.4.1.2.a, queda atenuada.

5.5.3.2 Calor de adsorción y constante de equilibrio de adsorción.

En el apartado 5.4.2 se analizó el calor de adsorción según el tipo de proceso y mecanismo de reacción, tabla 5.7, como ya se indicó allí corresponde ahora completar dicho análisis con el tipo de catalizador utilizado. Cabría por ello cuestionarse, en primer lugar, si se debería de producir alguna variación en estas

magnitudes y consecuentemente de que forma.

Diversos autores (Tamaru, 1964), (Kabel & Johanson, 1962) han señalado las ventajas que aporta la deducción de datos de adsorción desde medidas cinéticas, ya que por este método se puede examinar o corroborar: el tipo de mecanismo, la validez de los pasos elementales que conducen a la expresión de la cinética del proceso, el grado de ocupación y heterogeneidad de la superficie, los cambios del calor y entropía de adsorción con el grado de recubrimiento, etc.. . No obstante, en la bibliografía se encuentran pocos estudios cinéticos que hayan sido realizados con el fin de estudiar este hecho (Ballivet y col., 1974), (Ragani & Cattania-Sabbadini, 1985), (Bourne y col., 1971), en ellos se deduce que las modificaciones realizadas en las propiedades activas de los catalizadores sí que afectan a las propiedades de adsorción de los reactantes, si bien limitaciones impuestas por el mecanismo de reacción hacen que dichas variaciones se mantengan dentro de un cierto margen.

En el caso de la zeolita Y se dispone de evidencia experimental (apartado 3.4.2) de que a partir de un cierto grado de desaluminización se produce una disminución sustancial en su capacidad de adsorción, tanto en compuestos aromáticos como lineales (Corma, 1990b). Por lo que tal variación debe condicionar los valores de la constante de equilibrio de adsorción.

La variación de los parámetros de adsorción en las distintas zeolitas, utilizadas en esta memoria, no es muy acusada, de hecho el intervalo en el que están comprendidas las medidas estimadas del calor de adsorción, para cada proceso y mecanismo, es de unas 3 kcal/mol. No obstante, aparte de las diferencias observadas por el tipo de mecanismo utilizado en el proceso, ya comentadas en el apartado 5.4.2, se observa una tendencia a aumentar el calor de adsorción en zeolitas muy desaluminizadas, más ostensiblemente en la serie HYD, lo cual es un reflejo de la disminución observada en su capacidad de adsorción y en la acidez de tales muestras.

Las constantes de adsorción para cada proceso se calculan aplicando la correspondiente ecuación de Van't Hoff [Ec. 5.9], con los parámetros energéticos optimizados para cada uno de los catalizadores (tabla 5.4). Los valores determinados a la temperatura de 280 °C se muestran en la tabla 5.12, en ellos se observa que la constante de equilibrio de adsorción varía con las características del catalizador de forma semejante a la capacidad de adsorción de la zeolita (figura 3.2), y por lo tanto se aprecia que a altos niveles de desaluminización disminuyen ostensiblemente los valores de la constante de equilibrio de adsorción para todos los procesos; al mismo tiempo y como consecuencia de la diferente molecularidad de los mismos, se observa que los valores obtenidos para el mecanismo unimolecular del proceso de isomerización

TABLA 5.12

Constante de equilibrio de adsorción (atm^{-1}) calculada en los procesos de isomerización y transalquilación de meta-Xileno para cada catalizador a la temperatura de 553 K

<u>Catalizador</u>	<u>Isomerización</u>		<u>Transalquilación</u>
	<u>$K_i(U)$</u>	<u>$K_i(B)$</u>	<u>K_T</u>
HYD - 1	2,01	3,32	6,51
HYD - 2	2,00	3,26	7,23
HYD - 3	2,16	2,29	4,01
HYD - 4	1,92	1,79	6,05
HYD - 5	0,79	1,65	5,02
HYUS - 1	3,99	8,36	5,67
HYUS - 2	1,62	13,43	4,25
HYUS - 3	0,84	5,39	3,55
HYUS - 4	0,27	1,92	4,83

son inferiores a los determinados para los procesos bimoleculares, tanto de isomerización como de transalquilación.

De todo ello podemos pues concluir que los procesos de desaluminización en la zeolita Y, tipo faujasita, afectan tanto a las propiedades activas de la misma (acidez, densidad de centros, etc..) como a las propiedades de adsorción. El conjunto de ambas condiciona las diferencias observadas de actividad y selectividad en la reacción test utilizada.

5.6 INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA EN LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO

La distribución de productos de una reacción depende, en gran medida, de las características del catalizador, en el caso concreto de las zeolitas se suele relacionar con factores estructurales y de composición (Dewing, 1984), (Gnep y col. 1982), (Ribeiro y col., 1986). En la introducción se ha comentado que la isomerización de Xilenos, además de tener interés industrial puede ser utilizada como reacción "test", ya que el análisis de los resultados permite discernir la estructura de cavidades y canales de zeolitas, y nos informa sobre la naturaleza y características de los centros ácidos presentes en las mismas. Por ello, el estudio de la relación isomerización / transalquilación posibilita distinguir entre canales y/o cavidades en los que estéricamente se pueda llevar a cabo el desplazamiento 1,2 de los grupos metilo (isomerización unimolecular), pero no se pueda acomodar los intermedios, más voluminosos, de difenilalcano entre dos moléculas de Xileno (transalquilación) o entre una molécula de trimetilBenceno y otra de Xileno (isomerización bimolecular). Además, la distribución de los isómeros del trimetilBenceno formados durante la reacción de transalquilación, permite observar diferencias más sutiles en tamaños de cavidad, incluso entre zeolitas con anillos de doce miembros (Martens y col., 1988), (Frilette y col., 1981).

5.6.1 SELECTIVIDAD PARA/ORTO XILENO

El carácter reversible de la isomerización de Xilenos hace que la relación para-/orto-Xileno (P/O) dependa del nivel de conversión alcanzado (Richter y col., 1989); si la reacción ocurre con la rapidez suficiente para que se alcancen las condiciones de equilibrio termodinámico, entonces dicha relación será aproximadamente 1, si bien el valor concreto depende significativamente de la temperatura. Cuando se utilizan zeolitas de poro medio, como por ejemplo ZSM-5, los diámetros cinéticos de los isómeros del Xileno son similares al tamaño de los canales de estas zeolitas, y la pequeña diferencia de 0,7 Å entre el isómero para y orto-Xileno, hace que las velocidades de difusión a través de los canales sean muy diferentes, difundiéndose el para-Xileno a una velocidad apreciablemente superior a la velocidad de difusión del orto-Xileno (Sidosenko, 1985). La mayor velocidad de difusión del para-Xileno permite obtener rendimientos a este producto, superiores a los que cabría esperar del equilibrio termodinámico de manera que la relación P/O llega a adquirir valores del orden de 2,5. No obstante, Martens y col. (1988) han señalado que en zeolitas de poro ancho, como por ejemplo HY, la selectividad para/orto-Xileno varía entre 1 y 1,4 debido según ellos a una selectividad del estado de transición ejercida por las paredes de los poros de la zeolita.

En la tabla 5.13 se muestra a modo de ejemplo, la variación obtenida para la relación para-/orto-Xileno (P/O) a diferentes temperaturas de reacción para dos de los catalizadores utilizados. Puede observarse en primer lugar que los valores obtenidos son muy próximos a la unidad, tal y como era de esperar por lo ya comentado, al mismo tiempo dicha relación manifiesta una clara tendencia a disminuir a medida que la temperatura de reacción aumenta, lo cual viene a indicar que la formación relativa de orto-Xileno se ve favorecida con la temperatura y por lo tanto hace pensar en una energía de activación ligeramente superior en este proceso.

TABLA 5.13

Variación de la relación para-Xileno / orto-Xileno en las zeolitas HYUS-3 y HYD-3 para distintas temperaturas de reacción

T (K)	P / O	
	HYD - 3	HYUS - 3
513	1,214	1,051
533	1,202	1,018
553	0,955	0,911
573	0,912	0,954

Por su parte, en la figura 5.12 se ha representado la variación de la relación de selectividades a los productos de isomerización en función del contenido en aluminio de red para las distintas zeolitas analizadas en esta memoria. En ambas series de zeolitas se observa una variación similar con el número de Al por celda unidad, de tal modo que al ir aumentando la desaluminización de la zeolita, la relación P/O disminuye suavemente hasta alcanzar un valor mínimo que corresponde aproximadamente a una relación 20 Al/c.u. ($Al/Al+Si = 0,10$); a partir del cual, al seguir desaluminizando la zeolita, el valor de la relación P/O aumenta más acusadamente, si bien el rango de variación es relativamente pequeño. Diversos argumentos tratan de explicar el aumento de la selectividad para-/orto- Xileno con el contenido de aluminio estructural de las zeolita cuando están muy desaluminizadas, cabría destacar los que se centran en las características geométricas de la red cristalina; de este modo, Corma y col. (1979), y Cortés & Corma (1978) señalan que la reacción de isomerización en los centros ácidos situados hacia el interior de los prismas hexagonales de la faujasita, que reciben el nombre genérico de centros ocultos

tendremos, tal y como se indica en el esquema 5.13, que:

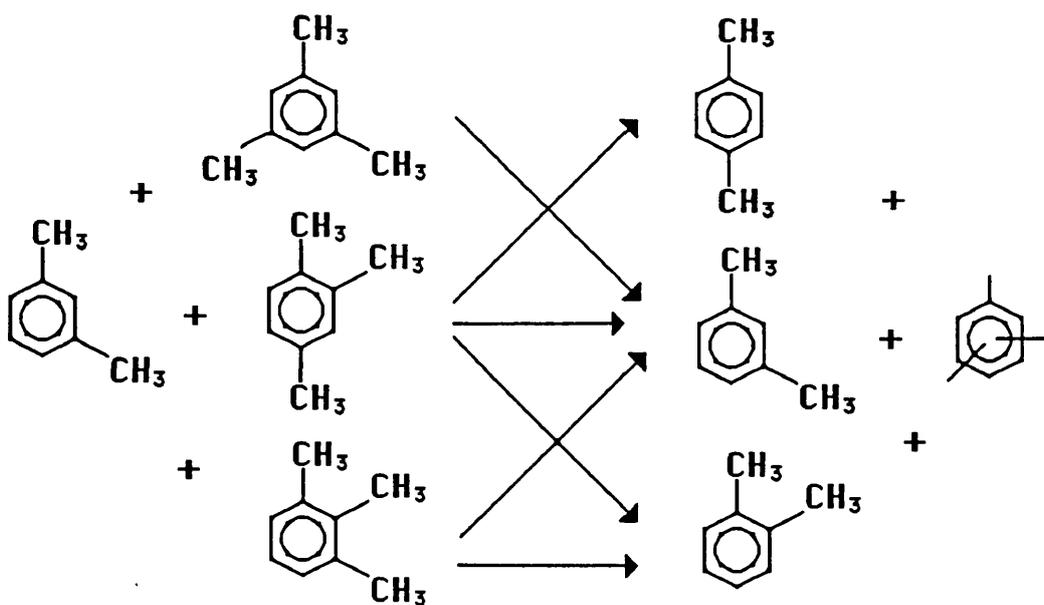
- a partir del isómero 1,3,5 trimetilBenceno se produce única y exclusivamente meta-Xileno.

- desde el isómero 1,2,4 trimetilBenceno se puede formar cualquiera de los isómeros del Xileno, sin embargo cabe esperar que se transalquilara en mayor medida el metilo situado en la posición 4, debido a que ofrece menos impedimentos estéricos, lo cual conlleva a que se forme predominantemente el isómero orto-Xileno.

- por su parte del isómero 1,2,3 trimetilBenceno se forma mayoritariamente orto-Xileno y en menor proporción meta-Xileno.

Con lo cual la existencia del mecanismo bimolecular en la isomerización de Xilenos favorece la formación del isómero orto-Xileno lo cual causará una disminución de la relación P/O.

Esquema 5.13



Además y dado que la contribución relativa del mecanismo bimolecular a la isomerización depende del contenido de aluminio estructural de la zeolita HY, (apartado 5.5.1), así como de la capacidad de adsorción de los Xilenos sobre el catalizador (apartado 5.5.3.2); la formación selectiva de orto-Xileno estará favorecida en el mismo sentido, lo cual podría ayudar a interpretar la ligera disminución observada en la relación P/O para las zeolitas con un nivel medio de desaluminización. Por contra, cuando el grado de desaluminización de la zeolita se hace muy elevado, y su capacidad de adsorción disminuye ostensiblemente, entonces la aportación relativa del mecanismo bimolecular a la isomerización se hace muy exigua, y entonces los factores comentados anteriormente que favorecen la formación del isómero para-Xileno actúan en mayor medida.

5.6.2 SELECTIVIDAD ISOMERIZACION/TRANSALQUILACION

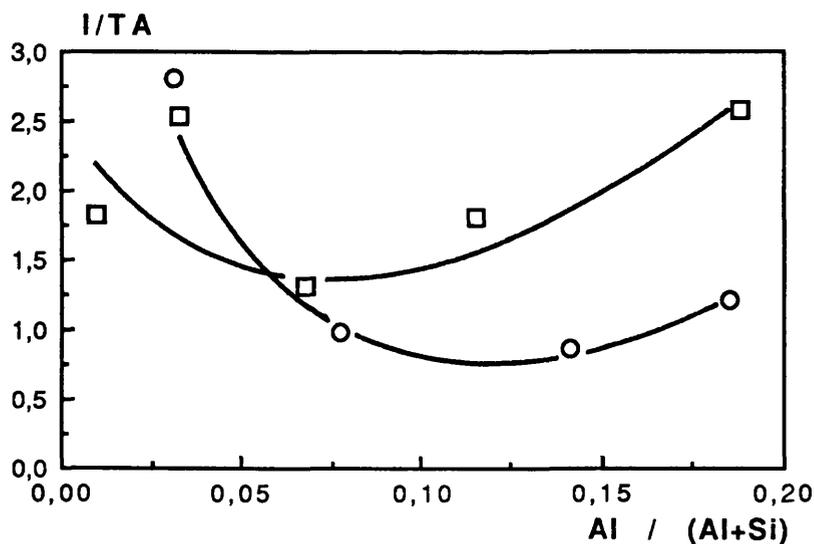
La isomerización y transalquilación de Xilenos sobre zeolitas modificadas ha llamado la atención a numerosos investigadores. Zeolitas: X, Y, mordenita, clinoptilolita y ZSM-5 han sido extensivamente estudiadas (Miklósy y col., 1983), (Minachev y col., 1982), (Gajewski & Sulikowski, 1978), (Seddon, 1983), (Vitarelli y col., 1984). La relación isomerización / transalquilación (I/TA), además de permitir clasificar las zeolitas por el tamaño del anillo y canales, ha sido propuesta como un índice test que permite correlacionar el contenido en aluminio de la red con la densidad de centros ácidos (Gnep y col., 1982). Experimentalmente se observa, que al aumentar la relación Si/Al de la red, aumenta la relación I/TA. En la figura 5.13 se ha representado la variación de la relación entre la selectividad a los productos de isomerización y los de transalquilación (I/TA) en función del contenido en aluminio de red para las distintas zeolitas estudiadas. En ambas series de zeolitas se observa una variación similar con el número de Al por celda unidad : al ir aumentado la desaluminización de la zeolita, la relación I/TA disminuye hasta un grado de desaluminización de aproximadamente 20 Al/c.u. ($Al/Al+Si \approx 0,10$), a partir de

este valor mínimo, al seguir desaluminizando la zeolita, el valor de la relación aumenta progresivamente.

El aumento inicial en la selectividad a los productos de transalquilación (menor relación I/TA) al ir desaluminizando la zeolita (en zeolitas con elevada cantidad de Al en la red) podría relacionarse con el aumento de la fuerza ácida de los centros activos al disminuir la cantidad de Al en la red (Senchenya y col., 1986), lo que favorece la reacción de transalquilación, que requiere centros ácidos más fuertes (Haag y col., 1984). Sin embargo, esta hipótesis no explicaría el posterior aumento de la relación isomerización / transalquilación ya que a partir de ≈ 20 Al/c.u. no cabe esperar un aumento en la fuerza ácida de la zeolita

FIGURA 5.13

Variación de la distribución relativa de isomerización y transalquilación, en las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O), a la temperatura de 553 K y presión parcial de 0,2 atm, frente al contenido de aluminio estructural



Y, de acuerdo con los modelos de acidez existentes (Barthomeuf, 1979). Más aún, si consideramos la figura 5.6 se observa que la cantidad de centros ácidos es sensiblemente mayor en las zeolitas HYD que en las HYUS. Esto conllevaría según la hipótesis anterior, a que la relación I/TA fuese mayor sobre las zeolitas HYUS que sobre la HYD, lo que no se observa en la figura 5.13.

El aumento de la relación I/TA al desaluminizar por debajo de 20 Al/c.u., se ha intentado explicar en base a la presencia de los denominados " centros escondidos " en las zeolitas Y. La dificultad estérica de la interacción de la molécula de meta-Xileno en este tipo de centros hace que disminuya la acidez real de los mismos y se inhiba la transalquilación (Corma y col., 1988a). Sin embargo, otras zeolitas distintas de la Y, como la Beta, Mordenita o ZSM-5, zeolitas que no presentan este tipo de centros muestran una variación similar de la relación I/TA en función del contenido en Al de la red (Sastre, 1989). Por ello se ha buscado una explicación más general, aplicable a todas las zeolitas relacionando la selectividad a los productos de transalquilación con su capacidad de adsorción, ya que tal y como se indicaba en la figura 3.2, el grado de desaluminización en las zeolitas HYUS y HYD afecta claramente a esta magnitud, lo que está de acuerdo con datos ya mencionados en la bibliografía (Dessau, 1980). Una disminución de la capacidad de adsorción produce necesariamente una reducción en la concentración de reactivo en el interior de los canales de la zeolita, esto provocará una mayor merma de la velocidad de una reacción bimolecular que de una unimolecular, es decir, ha de verse más afectada la transalquilación que la isomerización del meta-Xileno, lo que justificaría el aumento de la relación I/TA al desaluminizar acusadamente la zeolita. Al mismo tiempo, las variables de operación también influyen en el comportamiento de la relación entre los dos procesos analizados; así de los datos recopilados en la tabla 5.14 se deduce que al aumentar la presión parcial de meta-Xileno, la relación I/TA disminuye ostensiblemente, debido a que la mayor concentración de reactivo en el catalizador favorece más la reacción bimolecular que la unimolecular. Por su parte, un aumento en la temperatura del

proceso origina también una significativa disminución de dicha relación, que está de acuerdo con las diferencias observadas en las energías de activación de ambos procesos (tabla 5.6).

TABLA 5.14

Variación de la relación Isomerización / Transalquilación en la zeolita HYUS-1 para distintas presión parciales de alimento y temperaturas de reacción

<u>p (atm)</u>	<u>T (K)</u>	<u>I / TA</u>
0,10	553	2,34
0,20	553	2,15
0,40	553	1,71
0,60	553	1,55
0,80	553	1,60
0,20	533	2,09
0,20	573	1,47
0,20	593	1,35

La presencia de dos mecanismos simultáneos, uno bimolecular y otro unimolecular en la isomerización, y la comprobación de que el primero se ve desfavorecido al aumentar la relación Si/Al en red (menor número de Al/c.u.) de la zeolita, permite, en base a esta explicación, correlacionar la capacidad de adsorción de las zeolitas estudiadas y la relación I/TA obtenida en la reacción de isomerización de meta-Xileno (figuras 3.2 y 5.13). De la comparación de estas figuras se observa que existe una aceptable correlación, lo que estaría a favor de la explicación mencionada anteriormente : un aumento en la capacidad de adsorción produce una mayor concentración en el interior de los canales de las

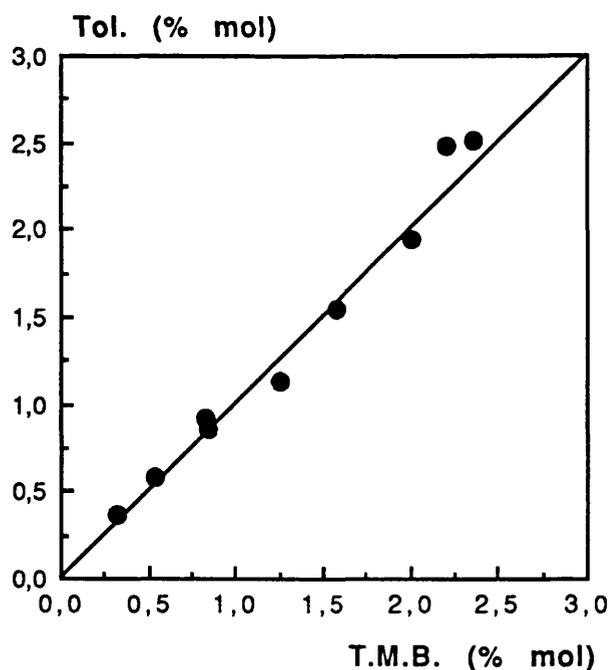
zeolitas lo que favorece una reacción bimolecular; transalquilación, frente a una fundamentalmente unimolecular, como es la isomerización.

5.6.3 SELECTIVIDAD EN LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS DE TRANSALQUILACION

Los productos obtenidos del proceso de transalquilación de Xilenos son mayoritariamente Tolueno y trimetilBencenos; si bien se obtienen, en raras ocasiones, pequeñas trazas de Benceno y tetrametilBenceno. Los datos

FIGURA 5.14

Variación de la distribución relativa de tolueno y trimetilBenceno en la reacción de transalquilación sobre las distintas zeolitas, a la temperatura de 553 K y presión parcial de 0,2 atm



BIBLIOTECA
FACULTAD DE QUÍMICA
VALENCIA

representados en la figura 5.14, correspondientes a la temperatura de 280 °C y 0,2 atm de presión parcial de meta-Xileno, muestran claramente que, con todos los catalizadores utilizados, Tolueno y trimetilBencenos son formados en cantidades molares iguales. A otras temperaturas y presiones parciales de meta-Xileno los resultados son similares.

Por su parte, la distribución normalizada de los diferentes isómeros del trimetilBenceno, tabla 5.15 para las distintas muestras de catalizadores señala que:

TABLA 5.15

Distribución normalizada de los trimetilBencenos según las distintas muestras de zeolita, a la presión parcial de 0,2 atm y temperatura de 493 K

Catalizador	Conv (%)	Distribución normalizada de los trimetilBencenos			
		<u>1,3,5</u>	<u>1,2,4</u>	<u>1,2,3</u>	<u>(1,2,3)/(1,3,5)</u>
HYD - 1	3,2	22,51	70,73	6,75	0,30
HYD - 2	5,8	30,53	63,60	5,87	0,19
HYD - 3	10,9	29,94	63,41	6,65	0,22
HYD - 4	6,7	30,54	62,92	6,55	0,21
HYD - 5	3,3	31,72	63,88	4,40	0,14
HYUS - 1	2,1	33,83	62,34	3,80	0,11
HYUS - 2	10,4	30,46	63,03	6,51	0,21
HYUS - 3	6,7	31,24	62,69	6,07	0,19
HYUS - 4	2,8	31,95	62,90	5,16	0,16
Composición equilibrio (Condon (1958))		25,2	66,6	8,2	0,33

- El isómero mayoritario en todos los casos es el 1,2,4 trimetilBenceno, mientras que por su parte el minoritario es el 1,2,3 trimetilBenceno.

- Esta distribución de los isómeros del trimetilBenceno se aproxima en gran medida a la correspondiente del equilibrio termodinámico, no obstante se puede observar que la proporción relativa de 1,3,5 trimetilBenceno es siempre superior que la correspondiente a dicho equilibrio termodinámico, mientras que por el contrario la proporción de 1,2,3 trimetilBenceno es inferior, lo cual se evidencia de forma más clara en la relación 1,2,3/1,3,5 trimetilBenceno indicada en la tabla 5.15. Este comportamiento puede deberse a la influencia de la forma y dimensiones de las cavidades intracristalinas en zeolitas con anillos de 12 miembros, así Martens y col. (1988) señalan que la existencia de poros lobulados favorece la formación del isómero 1,3,5 trimetilBenceno sobre el 1,2,3 trimetilBenceno. Por ello, la relación inicial 1,2,3 /1,3,5 trimetilBenceno, obtenida en nuestro caso, resulta ser inferior a 0,30; al mismo tiempo hay que rechazar la contribución de otros factores adicionales, como por ejemplo centros ácidos ocultos, ya que el proceso de transalquilación requiere un mayor volumen libre para la formación de los complejos activados correspondientes.

De todo ello, podemos pues deducir que la relación inicial de los trimetilBencenos no está influenciada por el contenido en aluminio estructural de la faujasita.

5.7 ASPECTOS CINETICOS COMPLEMENTARIOS

5.7.1 EFEECTO DE COMPENSACION

Como ya se ha señalado en la introducción de esta memoria (apto. 1.4.1.3) el efecto de compensación viene determinado por la relación lineal [Ec. 1.30] entre la energía de activación y el logaritmo del factor preexponencial. Numerosos ejemplos de este comportamiento se recogen en la bibliografía, de

entre ellos podemos destacar algunos claramente relacionados con las propiedades activas del catalizador y aplicados a reacciones tales como : craqueo, isomerización, alquilación, etc.; que transcurren a través de intermedios iónicos tipo carbocationes (Gates y col., 1979) y que son catalizados por sólidos ácidos, han recibido un creciente interés en el análisis de esta relación, dado que se dispone de una gran evidencia experimental sobre los efectos causados en la actividad y selectividad de estos procesos al modificar la acidez, fuerza y distribución de los centros activos del catalizador (Topchieva & Moskovskaia, 1958), (Oblad y col., 1951), (Hirschler & Schneider, 1961).

En este sentido, los resultados obtenidos en esta memoria al estudiar los procesos de isomerización y transalquilación de meta-Xileno sobre diversas zeolitas Y tipo faujasita, completamente descationizadas, muestran un claro

FIGURA 5.15

Efecto de compensación para los procesos reactivos : (a) Isomerización Unimolecular ; (b) Isomerización Bimolecular ; (c) Transalquilación con las zeolitas : HYD (□) , HYUS(O) analizadas en esta memoria

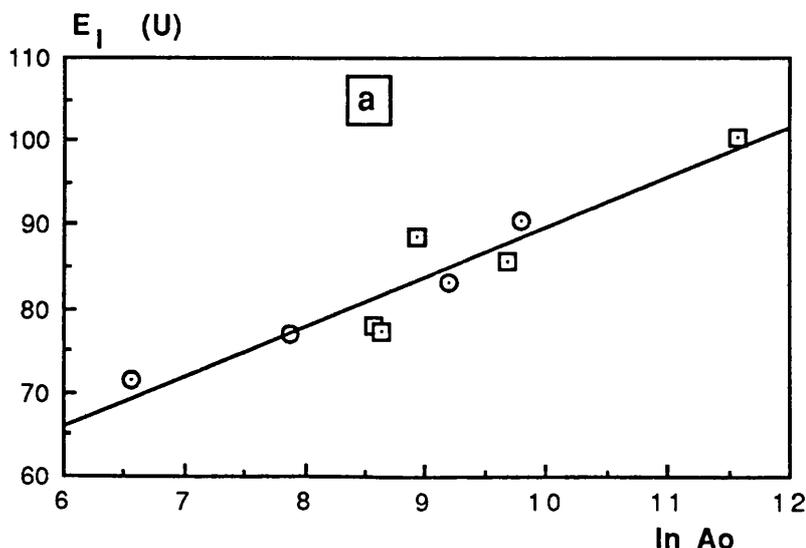
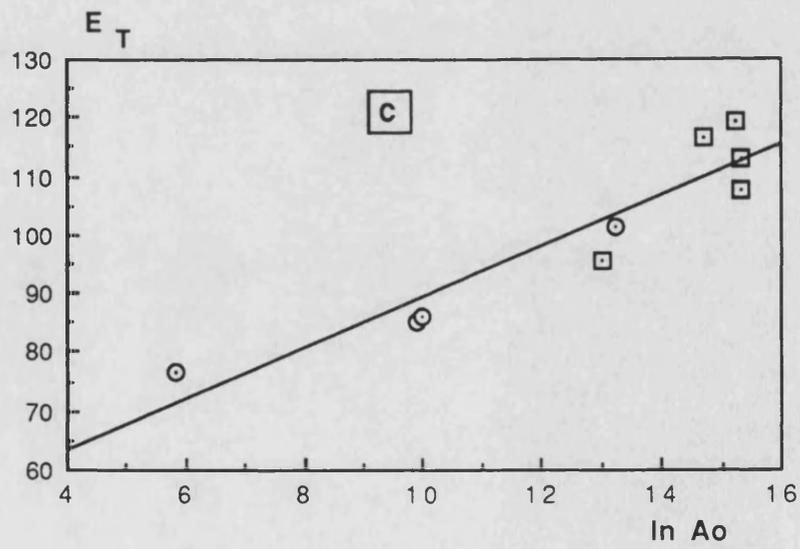
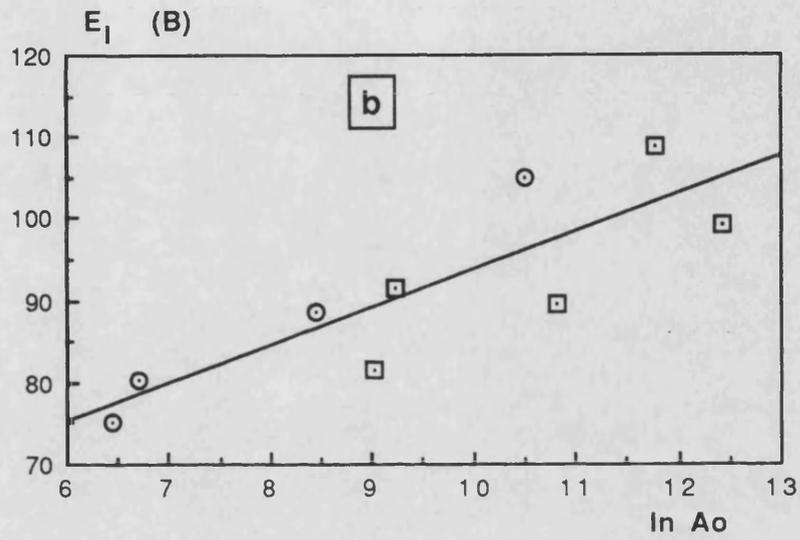


FIGURA 5.15 (cont.)



efecto de compensación tal y como se puede apreciar en la figura 5.15, tanto para los procesos uni y bimoleculares no existiendo casi diferencia entre los parámetros ajustados a la relación lineal en uno u otro caso e independientemente del método de desaluminización utilizado.

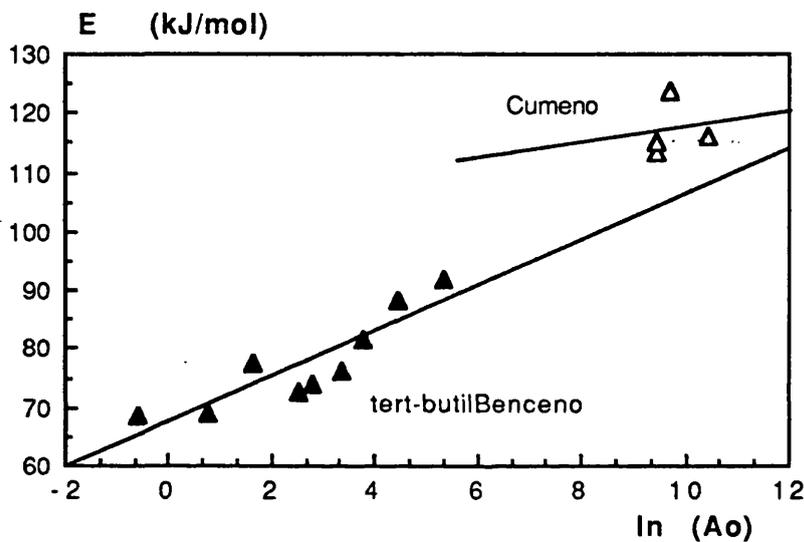
5.7.1.1 Relación de compensación en otras reacciones test

Los resultados experimentales recopilados de algunos trabajos que se pueden encontrar en la bibliografía, han permitido efectuar un análisis sobre la evidencia o no del efecto de compensación, en procesos catalíticos similares al estudiado en esta memoria. Como muestra representativa de ellos, se han seleccionado casos en los que al modificar las características del catalizador se obtienen valores diferentes de los parámetros energéticos, utilizando una misma reacción test; por lo que se ha tratado de relacionar ambas variaciones.

Así Horton & Maatman (1964) analizan el craqueo de cumeno o Bourne y col. (1971) estudian el craqueo de tert-butilBenceno sobre gel de sílice que va siendo activada al añadir diversas cantidades de aluminio, de sus datos se obtienen evidencias del efecto de compensación, como puede observarse en la gráfica 5.16. Ambos son especialmente significativos dado que las energías de activación utilizadas son también las verdaderas, al haber estudiado la cinética completa del proceso y ajustar los datos cinéticos a expresiones de velocidad de reacción de adsorción simple del reactante, según el modelo propuesto por Prater y Lago (1956) a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir. En ambos procesos la actividad de los catalizadores aumenta a medida que lo hace el contenido de Al y por el contrario la energía de activación del proceso tiene tendencia a disminuir.

FIGURA 5.16

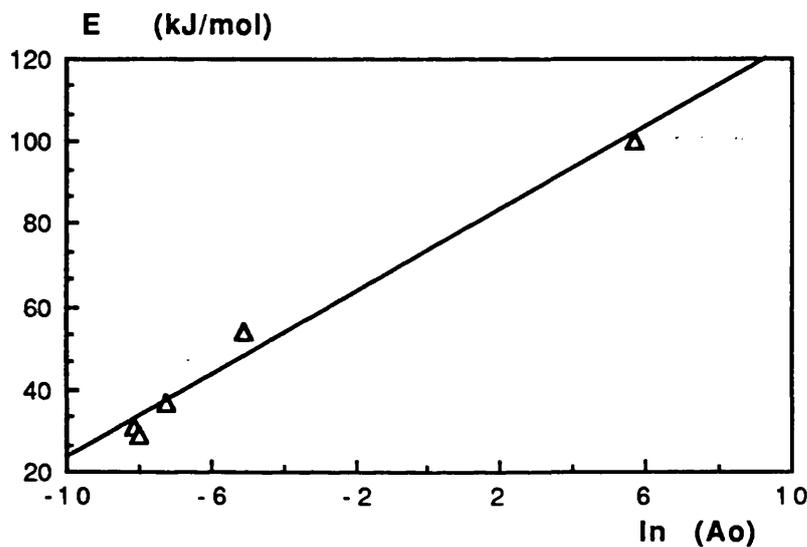
Efecto de compensación para el craqueo de : cumeno (Δ) y ter-butilBenceno (\blacktriangle) sobre sílice activada con aluminio según los datos suministrados por Horton & Maatman (1964) y Bourne y col. (1971) respectivamente



De Canio y col. (1986) por su parte, realizaron un estudio de la deshidratación de metanol sobre varias zeolitas tipo Y desaluminizadas por distintos procedimientos, considerando como el método de preparación del catalizador afectaba al contenido de Al en la celda unidad y si era posible establecer una correlación entre la actividad de la zeolita y dicho contenido de aluminio. En la figura 5.17 se puede apreciar el efecto de compensación correspondiente, de tal manera que la zeolita con un mayor contenido total de ión aluminio en cada celda unidad es la que muestra una energía aparente de activación inferior, y por ello una velocidad de reacción superior. Dado que investigaciones realizadas por Machado & Dwyer (1984), han obtenido relaciones lineales entre la energía de activación de las reacciones de

FIGURA 5.17

Efecto de compensación para deshidratación de metanol sobre zeolita HY con distintos grados de desaluminización según los datos suministrados por De Canio y col. (1986)



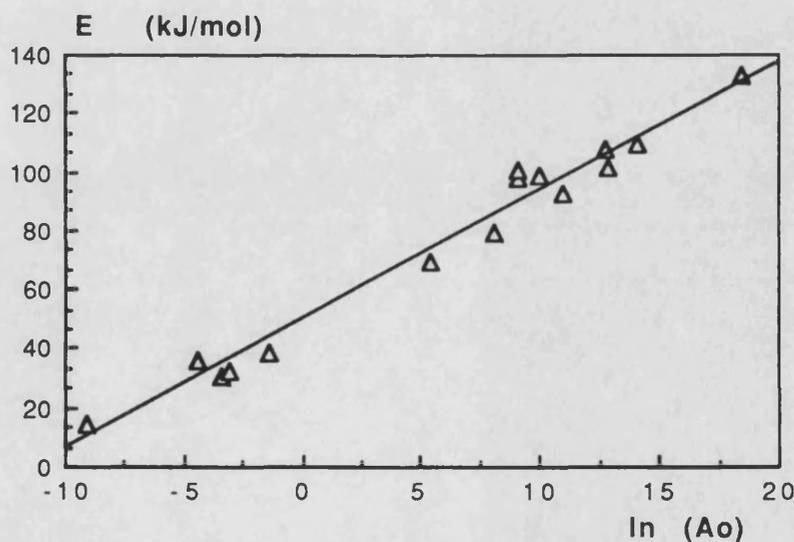
isomerización de ciclopropano y orto-Xileno frente a la fracción de aluminio estructural en una serie de zeolitas tipo faujasita, sintéticas y desaluminizadas con EDTA, con una relación Si/Al comprendida entre 1,3 y 9,4. Entonces se podría intentar estimar a partir del efecto de compensación establecido la actividad específica de un proceso reactivo, a unas determinadas condiciones de temperatura, en base a las propiedades estructurales del catalizador.

Otros procesos reactivos de interés son los que parecen requerir la combinación de dos efectos simultáneos en el catalizador, de tal modo que la ausencia de cualquiera de los dos principios activos hace que se reduzca en gran medida el grado de actividad, como es el caso de procesos de hidrocraqueo

o hidroisomerización. Así Vázquez y col. (1986) han estudiado el hidro craqueo de n-heptano sobre una zeolita HY ultraestable con diversas cantidades de NiO y MoO₃, valorándose la influencia de la relación atómica Ni/Mo, el método de incorporación de los óxidos a la zeolita y acidez inicial de la misma. Los resultados obtenidos indican que la adición de NiO a la zeolita, con una cantidad fija de MoO₃, genera un aumento progresivo de la energía de activación del proceso, de la velocidad de reacción, y por consiguiente del número de centros activos del catalizador. Este aumento alcanza un máximo en los alrededores de 4,5 % NiO, y la posterior adición de NiO origina una disminución en la velocidad de reacción, que puede deberse a la formación de centros en puntos difícilmente

FIGURA 5.18

Efecto de compensación para el hidro craqueo de n-heptano sobre zeolita Y activada con diversas proporciones de óxido de níquel y óxido de molibdeno según los datos suministrados por Vázquez y col. (1986)



accesibles por la molécula de n-heptano o más bien a la formación de centros activos más débiles que requieren una alta energía de activación lo que origina una disminución de la actividad del proceso. En la figura 5.18 se muestra el claro efecto compensatorio hallado para este ejemplo. Dada la similitud de los catalizadores preparados y suponiendo que el mecanismo del proceso reactivo no sufra ninguna variación (Weitkamp y col., 1983) entonces cabría esperar que la adición de NiO al catalizador hasta una relación Ni/Mo atómica óptima entre 0,8 y 1,0 debe hacer aumentar el número de centros activos del catalizador y con ello la actividad del proceso.

Estudios similares de Kera & Negoro (1986), Topchieva y col. (1968) y Otouma y col. (1969) establecen que una reacción de prueba o "test" permite comprobar el comportamiento de diversos catalizadores. En estos casos el proceso reactivo es el mismo, y cabe esperar una relación entre las variables cinéticas del proceso (velocidad de reacción, selectividad, rendimiento, energía de activación, etc.) con las propiedades del catalizador utilizado (número de centros, distribución de fuerza ácida, etc.). Dado que el paso controlante del proceso es la formación del mismo complejo activado, se puede considerar que la distribución de los centros del catalizador determina la barrera energética a salvar, de manera que los catalizadores con una mayor concentración de centros ácidos requieren una menor energía de activación; mientras que la actividad relativa del proceso se relacionaría con la concentración de tales centros. Por ello si disponemos de un catalizador con una distribución de centros tal que la fuerza ácida de los mismos sea muy elevada, pero su concentración relativa sea muy escasa, tendremos que en tales centros la barrera energética de la activación del proceso es baja, pero al existir en una pequeña proporción actúan como factor limitante de la velocidad del proceso, con lo cual puede tener una baja velocidad de reacción y no interesar por ello este catalizador. Así mismo podemos tener un catalizador con una elevada densidad de centros, pero de una fuerza ácida relativa pequeña, con lo que la energía de activación será elevada, y en el que el factor limitante del proceso sería la barrera energética y por lo tanto tampoco

sería aconsejable.

5.7.1.2 Valores de los parámetros en la relación de compensación

Los parámetros obtenidos en la ecuación [Ec. 1.30] están relacionados con las coordenadas del efecto isocinético, a través de las expresiones [Ec. 1.31] y [Ec. 1.32]. En la tabla 5.16 se indican los resultados obtenidos para los procesos analizados en esta memoria junto con algunos de los comentados en esta discusión, en ella se puede observar como los valores obtenidos para la temperatura isocinética están bastante lejos del rango de trabajo utilizado, así mismo con el moderado nivel de ajuste alcanzado será muy difícil observar este

TABLA 5.16

Datos recopilados de la bibliografía sobre los parámetros de compensación y punto isocinético

<u>Referencia</u>	<u>c₁</u>	<u>c₂</u>	<u>Corr.</u>	<u>T_i (K)</u>	<u>ln k_i</u>
De Canio y col. (1986)	2,30	34,79	0,993	638	15,10
Horton & Maatman (1964)	10,80	102,20	0,754	2992	0,95
Bourne y col. (1971)	3,87	63,35	0,888	1071	17,41
Vázquez y col. (1986)	4,41	49,78	0,988	1222	11,28

Datos ajustados de los parámetros de compensación y punto isocinético para los distintos procesos analizados en esta memoria

<u>Proceso</u>	<u>c₁</u>	<u>c₂</u>	<u>Corr.</u>	<u>T_i (K)</u>	<u>ln k_i</u>
Isomerización Unimolecular	5,91	30,43	0,939	1637	5,15
Isomerización Bimolecular	4,60	47,40	0,846	1274	10,30
Transalquilación	4,36	45,61	0,937	1207	10,46

efecto isocinético en las gráficas correspondientes a la ecuación de Arrhenius para cada proceso y catalizador.

Resultados similares se obtienen al ajustar la entalpía y entropía de adsorción por una relación lineal similar a la ecuación [Ec. 1.30], indicando con ello la existencia, también, de un efecto de compensación entre estas variables, tal y como se sugirió en la introducción.

5.7.2 DENSIDAD DE CENTROS ACTIVOS

Al plantear un modelo cinético para analizar los datos de velocidad de reacción de un proceso, se deben de tomar en consideración una serie de suposiciones, referentes tanto al paso previo de adsorción como al evento reactivo en sí, tal y como se ha ido desarrollando en esta memoria; algunas de estas suposiciones se centran en el carácter, ideal o no, de la superficie catalítica.

Muy a menudo en las condiciones de reacción usadas, el recubrimiento de la superficie es muy bajo, y a bajos recubrimientos el sistema se aproxima a la idealidad, desde el punto de vista de quimisorción (ley de Henry). Sin embargo, si se calcula el grado de recubrimiento, θ , obtenido desde datos cinéticos aplicando la isoterma de adsorción correspondiente, para muchos de los trabajos recopilados de la bibliografía, se encuentra que los valores de θ cubren un amplio rango, siendo en algunos casos próximos a la saturación ($\theta = 1$). Ahora bien, θ , se define como la relación entre el número de centros ocupados y el número total de centros activos; y dado que el número total de centros activos puede ser una fracción muy pequeña del total, valores de θ próximos a 1 pueden aún ser consistentes con un recubrimiento muy pequeño de moléculas reactantes adsorbidas en centros activos.

La densidad de centros activos en una superficie puede ser calculada por

métodos cinéticos, de acuerdo con las expresiones desarrolladas por Maatman (1976)(1980), ya indicadas en la introducción [Ec. 1.34], [Ec. 1.35]. Al aplicar dichas relaciones a los datos disponibles en este trabajo para los diversos catalizadores, se obtienen los valores que se indican en la tabla 5.17, a la temperatura de 280 °C y 0,2 atm de presión parcial de meta-Xileno en la corriente de alimento. Para confeccionarla se ha aplicado directamente la expresión [Ec. 1.34] a la contribución unimolecular al proceso de isomerización ($L_1(U)$) mientras que para la contribución bimolecular al proceso de isomerización ($L_1(B)$) y para la transalquilación (L_T) hay que efectuar la modificación de considerar el grado de recubrimiento al cuadrado, valorado en todos los casos desde la isoterma de

TABLA 5.17

Estimación de la densidad de centros activos (centros /g cat) por métodos cinéticos de acuerdo con las expresiones [Ec. 1.34] y [Ec. 1.35] a la temperatura de 553 K y presión parcial de alimento de 0,2 atm

Catalizador	L (Maatman)				
	$L_1(U)$	$L_1(B)$	L_T	L_{Total}	L_{min}
HYD - 1	$3,91 \cdot 10^{14}$	$5,30 \cdot 10^{14}$	$2,09 \cdot 10^{17}$	$2,10 \cdot 10^{17}$	$5,61 \cdot 10^{13}$
HYD - 2	$2,90 \cdot 10^{14}$	$4,28 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{16}$	$1,13 \cdot 10^{16}$	$4,79 \cdot 10^{14}$
HYD - 3	$2,74 \cdot 10^{14}$	$2,60 \cdot 10^{15}$	$2,53 \cdot 10^{17}$	$2,56 \cdot 10^{17}$	$4,19 \cdot 10^{14}$
HYD - 4	$8,44 \cdot 10^{14}$	$1,32 \cdot 10^{16}$	$2,94 \cdot 10^{17}$	$3,08 \cdot 10^{17}$	$2,24 \cdot 10^{14}$
HYD - 5	$5,62 \cdot 10^{15}$	$6,84 \cdot 10^{15}$	$1,58 \cdot 10^{17}$	$1,71 \cdot 10^{17}$	$3,57 \cdot 10^{13}$
HYUS - 1	$3,64 \cdot 10^{13}$	$3,31 \cdot 10^{13}$	$2,98 \cdot 10^{16}$	$2,99 \cdot 10^{16}$	$3,23 \cdot 10^{14}$
HYUS - 2	$1,37 \cdot 10^{14}$	$4,24 \cdot 10^{13}$	$1,07 \cdot 10^{15}$	$1,25 \cdot 10^{15}$	$2,35 \cdot 10^{14}$
HYUS - 3	$5,10 \cdot 10^{14}$	$2,42 \cdot 10^{14}$	$1,27 \cdot 10^{15}$	$2,02 \cdot 10^{15}$	$1,63 \cdot 10^{14}$
HYUS - 4	$9,41 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{15}$	$1,49 \cdot 10^{13}$	$2,88 \cdot 10^{15}$	$2,00 \cdot 10^{13}$

adsorción de Langmuir y la constante de equilibrio de adsorción para cada proceso a las condiciones seleccionadas. Los datos necesarios para aplicar estas expresiones han sido recopilados de las tablas 5.4 y 5.9, así mismo diversas pruebas nos llevaron a determinar que el valor más adecuado para el parámetro C era 1, de acuerdo con las posibilidades sugeridas por Maatman (1980) para diferentes mecanismos de reacción y tipos de adsorción. La suma de todas las contribuciones parciales determina la cantidad total de centros (L_{total}) necesaria para que ocurran estas transformaciones.

Por su parte la ecuación [Ec. 1.35] ha sido aplicada con los datos de velocidad de reacción experimental global de desaparición de meta-Xileno (tabla 4.3) obteniéndose un único valor de referencia de la densidad de centros mínimos (L_{min}) necesarios para que el proceso mantenga su actividad en las condiciones de operación seleccionadas.

De los valores obtenidos al aplicar una u otra relación podemos significar que los valores obtenidos para las dos contribuciones al proceso de isomerización son prácticamente del mismo orden de magnitud, lo cual y a pesar de la baja aportación del proceso bimolecular al global para zeolitas muy desaluminizadas no deja de ser sorprendente. Por otra parte, los valores obtenidos para el proceso de transalquilación si que son significativamente más elevados sobre todo en el caso de la serie desaluminizada con tetracloruro de silicio (HYD), debido principalmente a los mayores valores obtenidos de la energía de activación. Así mismo, y como era de esperar, la densidad mínima de centros calculada es más pequeña en todos los catalizadores utilizados.

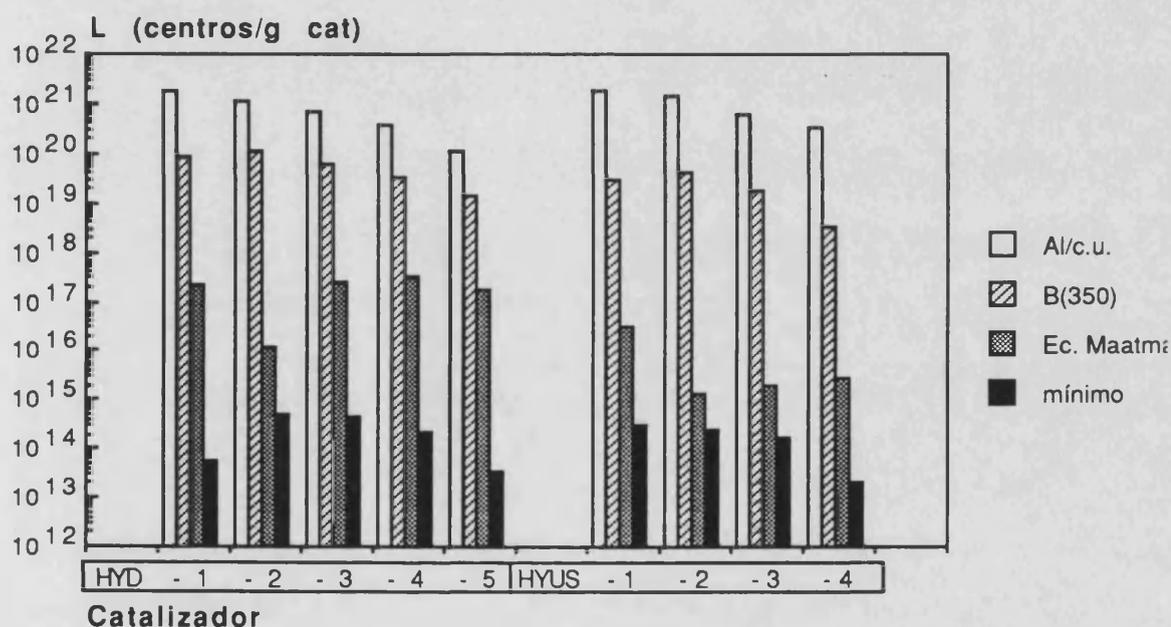
En algunos procesos catalíticos es posible conocer el número exacto de centros activos. Por ejemplo en las reacciones que transcurren via iones carbonio está aceptado que los centros ácidos son los centros activos, y algunas veces es posible incluso distinguir entre centros Brönsted y Lewis. El uso de técnicas físicas, nos permite medir el número de centros activos que pueden actuar en un

proceso; así en las zeolitas utilizadas en esta memoria se ha podido medir el número de aluminios que permanecen en la red cristalina, la acidez Brønsted y Lewis y su distribución. En la figura 5.19 se ha hecho una recopilación esquemática de todas estas magnitudes en cada uno de los catalizadores usados; en ella se puede observar que una densidad de centros activos mucho más elevada se obtiene por caracterización física que la obtenida cinéticamente por medio de las ecuaciones [Ec. 1.34] o [Ec. 1.35]. Estos resultados indican que sólo una fracción muy reducida de los centros determinados por técnicas físicas son activos para catalizar la reacción. Esto no es sorprendente, en el caso de catalizadores ácidos, por ejemplo, el número de centros activos determinados en un catalizador dado dependerá de la molécula de prueba usada en la valoración, ya que, una base fuerte valora centros ácidos débiles, medios y fuertes, mientras que una base débil sólo mide los centros ácidos fuertes. Si se relaciona la actividad de una reacción que sólo es catalizada por centros ácidos fuertes, con los centros ácidos medidos por la valoración de todos los centros, entonces el número de centros ácidos medidos por valoración puede ser mucho mayor que el número obtenido por cinética cuando aplicamos las ecuaciones [Ec. 1.34] o [Ec. 1.35]. Esta explicación también está de acuerdo con la observación hecha en el sentido de que la actividad de la deshidratación de alcoholes en catalizadores ácidos sólidos (zeolita) correlaciona bien con la electronegatividad de Sanderson (1976)(correlación con todos los centros ácidos), mientras que el craqueo de alcanos no correlaciona con todos los centros ácidos de las zeolitas, solamente con una pequeña fracción de ellos, esto es, centros ácidos con cero aluminios en la segunda esfera de coordinación (Jacobs, 1982), (Corma y col., 1986).

La gran diferencia entre el número de centros determinados catalíticamente y por caracterización física ha sido señalada anteriormente por Maatman (1974), Corma y col. (1988d), Kapteijn y col. (1981) y otros. El uso de este argumento puede justificar la utilización de la isoterma de Langmuir en el desarrollo de las ecuaciones de velocidad de reacción, dado que la distribución de los centros que verdaderamente son activos sobre la estructura cristalina de la

FIGURA 5.19

Comparación de la densidad de centros activos determinada por : métodos de análisis físico (aluminio por celda unidad y desorción de piridina a 350°C) con datos de actividad cinética (aplicando las fórmulas de Maatman (1976), (1980)) para los distintos catalizadores usados en esta memoria



zeolita hará que tales centros estén bastante aislados y por lo tanto sea difícil la interacción entre las moléculas adsorbidas, causa principal de la disminución de la entalpía de adsorción del reactante a medida que avanza el grado de recubrimiento del catalizador.

5.7.3 DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES

En el apartado 1.5 de la introducción se señaló, que en gran parte de las reacciones catalíticas, en las que intervienen moléculas orgánicas, se forman

compuestos con un elevado número de átomos de carbono (coque) sobre la superficie del catalizador, y que este proceso es responsable de gran parte de la desactivación de los catalizadores. En el análisis de los resultados efectuado en los apartados anteriores se ha realizado una discusión de la cinética del proceso de formación de los productos, de isomerización y transalquilación, operando en condiciones tales que los datos utilizados no resultaban afectados por la desactivación del catalizador (tablas 4.1 a 4.9); para ello la pérdida de actividad de los catalizadores se eliminó al valorar, por medio de la ecuación [Ec. 4.1], la conversión inicial del meta-Xileno alimentado a cada uno de los productos de reacción en función del tiempo en corriente. La relación entre la conversión en un instante determinado y la inicial estimada para cada proceso, es igual al cociente entre la velocidad de la reacción en ese momento y la velocidad de reacción a tiempo cero, es decir, cuando el catalizador aún no se ha desactivado

$$\frac{r}{r|_{t=0}} \cong \frac{X}{X_0} = \exp(-k_d \cdot t^{1/2}) \quad [\text{Ec. 5.15}]$$

Al aplicar esta expresión a los datos experimentales de conversión de meta-Xileno, se pueden obtener las constantes de desactivación, k_d , para cada uno de los procesos, catalizadores y condiciones de operación utilizadas. En la tabla 5.18 se muestran algunos de los resultados obtenidos, de ellos se puede destacar que:

En primer lugar las variaciones de acidez que manifiestan las zeolitas utilizadas en esta memoria originan sensibles diferencias en los valores de dicha constante. Según Gates y col. (1979) está ampliamente admitido que, los centros ácidos más fuertes de una zeolita son más sensibles al envenenamiento por coque; esto permite explicar porque la actividad de una zeolita HY disminuye más rápidamente cuando la reacción estudiada demanda centros ácidos más fuertes. Así Guisnet y col. (1984) mostraron como al analizar un proceso de craqueo de n-hexano y otro de isomerización de meta-Xileno, sobre una misma zeolita, el primero se veía claramente más afectado por un envenenamiento de

TABLA 5.18

Constante de desactivación calculada para los procesos de isomerización y transalquilación aplicando la ecuación [Ec. 4.1], a diferentes condiciones de operación

Catalizador	k_d (Isom) $\cdot 10^2$ (s ⁻²)			k_d (Transalquil) $\cdot 10^2$ (s ⁻²)		
	0.2 atm		0.8 atm	0.2 atm		0.8 atm
	280 °C	300 °C	280 °C	280 °C	300 °C	280 °C
HYD - 1	2,66	0,96	4,38	-0,93	1,48	0,45
HYD - 2	4,42	5,11	8,85	3,20	6,08	4,99
HYD - 3	3,81	4,81	9,47	3,51	5,98	10,77
HYD - 4	3,87	3,60	7,22	4,81	1,88	5,29
HYD - 5	3,57	3,71	6,76	3,83	3,60	6,71
HYUS - 1	3,56	3,30	5,17	1,37	2,24	3,46
HYUS - 2	2,66	2,36	4,86	0,34	1,25	4,30
HYUS - 3	3,55	2,75	6,23	2,99	2,76	5,64
HYUS - 4	0,81	0,60	5,05	1,78	2,87	4,78

coque al precisar la primera reacción centros ácidos muy fuertes. De hecho para la serie desaluminizada con tetracloruro de silicio (HYD), que muestra una acidez Brönsted mayor (tabla 3.2) para una misma relación Si/Al, se obtienen en líneas generales constantes de desactivación mayores. No obstante, del análisis de los resultados es evidente que no es posible correlacionar directamente los valores de k_d con la naturaleza de los centros ácidos de estas zeolitas, inclinándonos a considerar, que los valores de k_d reflejan el efecto de desactivación producida sobre todos los centros activos del catalizador, y que lógicamente cuanto mayor sea el número de ellos, mayor debería ser dicha constante.

En segundo lugar las condiciones de operación también afectan al proceso de desactivación, de modo que un aumento de la presión parcial de meta-Xileno en el alimento favorece notablemente este proceso, ya que una mayor concentración de especies reactivas en el interior de los poros del catalizador hace aumentar la posibilidad de formación de estas especies carbonosas (coque), acentuando en mayor medida las diferencias entre los catalizadores utilizados. Por su parte, un aumento de la temperatura de reacción también auspicia este proceso de desactivación, lo cual viene determinado por el aumento de la efectividad de los centros activos participantes.

En tercer lugar y a pesar de las diferencias analizadas en el mecanismo de reacción entre los procesos de isomerización y transalquilación no se aprecian variaciones significativas en las constantes de desactivación, lo cual conlleva que las selectividades relativas a cada uno de los procesos no se modifique ostensiblemente con el tiempo de reacción, por lo que cabría suponer que la desactivación de la zeolita se produce por taponamiento de poros, más que por envenenamiento de centros, dado que si disminuyera ostensiblemente el número de centros el proceso bimolecular de transalquilación se vería más claramente afectado, disminuiría más rápidamente su actividad, lo que haría aumentar la selectividad al proceso de isomerización con el tiempo de reacción. Por su parte si el envenenamiento obstruye el canal del poro, ambos procesos reactivos son afectados de igual manera, por lo que la selectividad relativa a cada proceso no se verá afectada (Gnep y col., 1987).

Por último, el hecho de que a bajas presiones y temperaturas se hayan obtenido constantes de desactivación negativas y el ya comentado efecto de la presión parcial del meta-Xileno alimentado en la constante de desactivación, nos hace pensar que el modelo de desactivación seleccionado, si bien ha sido ampliamente utilizado por su sencillez, es susceptible de mejora si consideramos otros modelos dependientes de la concentración de las especies químicas presentes en la reacción. La información proporcionada por Froment y

colaboradores (Paw & Froment, 1975), (Dumez & Froment, 1976) constituye una base teórica excelente para obtener funciones de este tipo. Estos investigadores relacionan la actividad del catalizador con la cantidad de coque depositada sobre el mismo mediante expresiones empíricas. Dada la complejidad que supone la consideración de este tipo de propuestas se ha postergado para un análisis posterior elaborar una discriminación entre las posibles funciones de desactivación que se puedan proponer.

5.7.4 INFLUENCIA DEL METODO DE DESALUMINIZACION

A lo largo de la presente discusión se han ido señalando, en muchas ocasiones, significativas diferencias en los resultados obtenidos para las zeolitas HY utilizadas en esta memoria, según el método de desaluminización empleado, bien con tetracloruro de silicio (HYD) o con vapor de agua (HYUS), incluso en muestras del mismo tamaño de celda unidad (misma relación Si/Al), lo cual puede ser una indicación de que otros centros activos, además de los grupos ácidos Brönsted asociados con el aluminio estructural (Al_R), deben ser considerados. De todos modos, cualquier tipo de acidez que pueda ser analizada debe estar asociada de una u otra forma con el aluminio de la zeolita, ya que tal especie es la responsable de la deficiencia en carga eléctrica.

Un factor a considerar, tal y como señalan diversos autores (Mirodatos & Barthomeuf, 1981), (Ashton y col., 1985), (Corma y col., 1988e), es la mayor o menor presencia de especies de aluminio extra-red (Al_{ER}); de hecho se ha detectado que la desaluminización por métodos químicos (tetracloruro de silicio) produce menor cantidad de especies extra-red, mientras que la desaluminización con vapor origina una cantidad significativa de estas especies; por ello el desarrollo reciente de técnicas físicas de análisis, en especial la resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (MAS-RMN) ha permitido el estudio sistemático y en profundidad de la naturaleza de las especies extra-red generadas en las zeolitas. Así del estudio sobre el aluminio, de masa atómica 27,

en zeolitas Y desaluminizadas se demuestra la presencia de, al menos, cuatro tipos de coordinaciones diferentes del átomo de aluminio.

Corma y col (1988a) han señalado que para explicar la actividad y selectividad de zeolitas muy desaluminizadas hay que tomar en consideración no solamente la acidez Brönsted relacionada al aluminio estructural tetraédrico, sino también la acidez Brönsted que puede estar asociada con el aluminio extra-red tetraédrico, el cual podría estar presente como un tipo especial de sílice - alúmina no cristalina formada durante la desaluminización. Además, el estudio por espectroscopia infrarroja (IR) de las zeolitas desaluminizadas demuestra que algunas de ellas poseen grupos hidroxilos a 3600 y 3525 cm^{-1} , con una mayor fuerza ácida que los centros asociados a los hidroxilos de alta y baja frecuencia, característicos de la faujasita. Estos nuevos centros poseen una acidez extremadamente fuerte, como lo demuestra el que sean capaces de retener piridina a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10^{-4} Torr, mientras que los grupos OH clásicos no son capaces de retener piridina a temperaturas superiores a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Corma y col., 1988a). Además Corma y col. (1988c), Gilson y col. (1987) han mostrado que la intensidad de la banda 3600 cm^{-1} del IR, asignada a grupos hidroxilos ácidos, es mucho más importante para muestras HYD que para HYUS, consecuentemente todos estos hechos inciden en que :

- La acidez Brönsted mostrada por las zeolitas HYD es superior (Figura 5.6) para una misma relación Si/Al.
- Al mismo tiempo la acidez Lewis es bastante baja en las zeolitas HYD, mientras que en las muestras HYUS es alta, teniendo un carácter ácido muy fuerte incluso a altos niveles de desaluminización (véase los resultados de la muestra HYUS-4 en la tabla 3.2).

Estos resultados explican la mayor actividad para los procesos de

isomerización y transalquilación de meta-Xileno observada por las muestras HYD comparadas con las HYUS (Figura 5.5). Hay que hacer notar, no obstante, que esta variación en la actividad debe ser asignada principalmente al aumento del número de centros capaces de ser activos a estos procesos, ya que la energía de activación correspondiente no sufre casi variación, lo cual lleva a pensar que no se generan por el método de desaluminización diferencias en la calidad de tales centros para estos procesos.

Al observar la variación de la relación isomerización / transalquilación (I/TA), figura 5.13, los valores obtenidos para las zeolitas HYUS son apreciablemente menores que los que presentan las muestras HYD. Esta variación puede ser debida a la presencia de aluminio extra-red, sobre todo cuando presente acidez tipo Lewis, lo cual es especialmente acusado en el caso de las zeolitas HYUS (tabla 3.2). No obstante, hay que señalar que en las zeolitas HYUS una parte sensible de los grupos OH ácidos están compensados por Al_{ER} catiónico, existiendo de hecho, una densidad de protones inferior a la que le correspondería por el número de aluminios que dispone en la red. Sin embargo, según Poutsma (1976), la transalquilación puede tener lugar sobre pares de centros Brönsted y Lewis que tengan una disposición especial, este hecho ha de favorecería, aunque sea ligeramente, la reacción de transalquilación, lo que haría que los valores de la relación I/TA para las muestras HYUS sean algo menores que los obtenidos para las muestras HYD, como efectivamente sucede (fig. 5.13).

Otro factor a considerar es la superficie interna accesible al reactante, de hecho, Corma y col. (1988c) han comparado la densidad de área superficial de varias muestras de zeolita HY desaluminizada por distintos métodos, a una misma relación Si/Al. Ellos señalan que la acumulación de Al_{ER} en la superficie de la zeolita hace disminuir el área superficial de los microporos. Este área interna es recuperada cuando las muestras sufren un tratamiento posterior tanto con ácido cítrico como clorhídrico, ya que ambos eliminan casi un 40 % del Al_{ER} .

Por su parte un análisis del volumen de poro en la región de mesoporosidad demostró que una muestra HYUS había desarrollado 3 veces más este tamaño de poro que la correspondiente HYD. Estos hechos que parecen tener una gran importancia en el tratamiento de fracciones pesadas del petróleo, no afectan significativamente a los procesos aquí analizados, por lo que no se observan casi diferencias en las medidas de adsorción y constantes asociadas (Figura 3.2), (Tabla 5.12).



6.- CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio realizado sobre la reacción de isomerización y transalquilación de meta-Xileno utilizando catalizadores zeolíticos tipo faujasita con diferente grado de desaluminización, se han obtenido las siguientes conclusiones :

A. Con respecto al proceso de isomerización de meta-Xileno

A.1. La reacción ocurre a través de un doble mecanismo, en el que parte de los xilenos producidos proviene de una transformación unimolecular, mientras que el resto lo hace a través de una transformación bimolecular.

A.2. La contribución unimolecular a la isomerización puede explicarse por un mecanismo que supone un intercambio (1,2) de los grupos metilo, a través de un complejo de Wheland formado al adsorberse la molécula reactiva en un centro ácido del catalizador.

A.3. La contribución bimolecular a la isomerización se produce por procesos de transalquilación sucesivos, con participación de trimetilBencenos como intermedios reactivos.

A.4. La participación relativa del proceso bimolecular de isomerización es función del contenido en aluminio en la red de la zeolita, de tal modo, que a mayor contenido en aluminio mayor contribución del mecanismo bimolecular, mientras que a valores muy exigüos del contenido de aluminio la importancia del mecanismo bimolecular disminuye significativamente. Estos resultados han sido contrastados tanto desde análisis cinético, como desde experimentos con marcadores isotópicos.

A.5. El proceso de isomerización de xilenos se ajusta a un modelo

cinético que toma en consideración éste doble mecanismo, de tal modo, que para la contribución unimolecular se utiliza un modelo cinético de adsorción simple, mientras que la contribución bimolecular se valora mediante un modelo cinético de adsorción doble, ambos del tipo Langmuir - Hinshelwood.

A.6. La energía de activación obtenida para la contribución unimolecular resulta, en todos los casos, inferior a la correspondiente contribución bimolecular. Esto probablemente es un reflejo de las diferencias, ya señaladas en el mecanismo reactivo, y ambas dependen en un modo semejante de las características del catalizador utilizado, de tal modo, que se produce un mínimo de energía para valores intermedios en el nivel de desaluminización de la zeolita.

A.7. El calor y entropía de adsorción de la contribución unimolecular resulta, en todos los casos, superior a los correspondientes de la parte bimolecular en dicho proceso, lo cual indica que los procesos de adsorción son diferentes y dependen del mecanismo reactivo. Al mismo tiempo ambas variables se ven afectadas por las características del catalizador utilizado, de manera que para zeolitas muy desaluminizadas aumentan ostensiblemente los valores de estas magnitudes.

B. Con respecto al proceso de transalquilación de meta-Xileno

B.1. La reacción ocurre por un mecanismo bimolecular implicando iones carbenio, en intermedios tipo difenilalcano.

B.2. El proceso se ajusta a un modelo cinético de adsorción en doble centro del tipo Langmuir - Hinshelwood, en detrimento de modelos de adsorción simple tipo Eley - Rideal.

B.3. La energía de activación obtenida resulta significativamente

superior a las obtenidas en los correspondientes procesos de isomerización y depende, en modo semejante, de las características del catalizador utilizado, de tal modo, que se produce un mínimo de energía para valores intermedios en el nivel de desaluminización de la zeolita.

B.4. El calor y entropía de adsorción resulta significativamente inferior a las obtenidas en los correspondientes procesos de isomerización, lo cual parece significar que el proceso de adsorción de las dos moléculas necesarias para este proceso bimolecular tiene lugar sobre centros de diferentes características, con formación de distintos enlaces. Al mismo tiempo las características del catalizador utilizado afecta a la magnitud de ambas variables, obteniéndose valores elevados para las muestras de zeolita muy desaluminizadas.

C. Con respecto a las características estructurales de las zeolitas utilizadas como catalizador

C.1. La modificación en el contenido de aluminio estructural en la zeolita HY, tipo faujasita, por los diversos tratamientos de desaluminización, origina significativas variaciones en :

- i) Número de centros capaces de ser activos.
- ii) Calidad de tales centros determinada por la fuerza ácida correspondiente.
- iii) Actividad y selectividad del proceso analizado.
- iv) Energía de activación, calor de adsorción, entropía de adsorción, y por ello en las constantes cinéticas y de adsorción asociadas.
- v) Mecanismo de reacción.

C.2. Cuando se determina el coeficiente de efectividad para cada uno de los aluminios de la red cristalina de la zeolita en función de la constante cinética del proceso de isomerización unimolecular, se puede observar, que tal y como predice el modelo propuesto por Barthomeuf

(1973), se mantiene constante para valores de $Al/(Al+Si)$ inferiores a 0,14. Por su parte los coeficientes de efectividad de los procesos bimoleculares tanto de isomerización como de transalquilación, se ven afectados por la molecularidad de la reacción y no siguen las tendencias señaladas en los modelos teóricos.

C.3. La variación de los parámetros de adsorción (constante de adsorción, calor de adsorción, entropía de adsorción) en las distintas zeolitas utilizadas en esta memoria, aunque no es muy acusada, si que evidencia la misma tendencia que la capacidad de adsorción experimental de meta-Xileno determinada para las mismas.

C.4. Los diferentes índices utilizados para valorar la selectividad relativa a cada uno de los procesos (relaciones : para- / orto-Xileno, Isomerización / Transalquilación y 1,2,3 / 1,3,5 trimetilBenceno) permiten valorar en modo adecuado la especificidad del catalizador y por lo tanto señalan que la reacción test utilizada puede ser útil en la caracterización de zeolitas de poro ancho.

C.5. El método de desaluminización aplicado a la zeolita HY genera significativas diferencias en los resultados obtenidos tanto en la actividad como en la selectividad de las mismas, lo cual es una indicación de que además de los centros ácidos Brønsted asociados al aluminio estructural debe de considerarse la mayor o menor presencia de especies de aluminio extra-red.

C.6. El efecto de compensación, que se presenta en muchos procesos de catálisis heterogénea, se obtiene con éxito aceptable, en los diferentes procesos y catalizadores aquí analizados.

En consideración de las conclusiones expuestas en los apartados A, B y C, se pueden establecer las siguientes conclusiones generales :

1) Los estudios cinéticos pueden resultar muy útiles para la caracterización de catalizadores tipo zeolitas, ya que permiten disponer de una amplia información sobre las propiedades fisicoquímicas del proceso, sobre todo en lo que se refiere a :

- Las variables energéticas del proceso reactivo (energía de activación, calor de adsorción, entropía de adsorción, etc.).
- Capacidad de adsorción del catalizador.
- Densidad de centros capaces de ser activos en las condiciones de operación.

2) Los estudios cinéticos ayudan a la determinación del mecanismo de los procesos reactivos, sin embargo, no es posible discriminar el mecanismo reactivo de un proceso catalítico, a partir única y exclusivamente de los datos experimentales de la cinética del proceso, dado que la flexibilidad observada en los ajustes de los mismos a las ecuaciones de velocidad de reacción impide discernir entre error experimental y error propio del modelo reactivo. Por lo tanto, es necesario contrastar los modelos cinéticos obtenidos con otras pruebas experimentales.

3) La constante cinética determinada, para cada uno de los procesos elementales en los que se puede descomponer un proceso reactivo, si que permite valorar adecuadamente el coeficiente de efectividad del catalizador.

4) La heterogeneidad de los catalizadores tipo zeolita, ampliamente manifestada por diversas magnitudes y propiedades características, afecta de un modo claro a :

- La actividad y selectividad de la reacción test utilizada.
- mecanismo del proceso de isomerización.
- justifica la existencia de un efecto de compensación entre las variables energéticas, tal y como se ha observado.

5) El efecto de compensación posibilita la planificación de nuevas experiencias con otros catalizadores, o con otros procesos con el mismo catalizador.

6) El número de centros activos determinado desde medidas cinéticas es muy inferior al deducido por caracterización física. Por ello la utilización de la isoterma de adsorción de Langmuir en el desarrollo de las ecuaciones de velocidad de reacción, está al menos inicialmente justificado, dada la dificultad de interacción entre las moléculas adsorbidas en tales centros.

7.- APENDICE

7.- APENDICE

7.1 PARAMETROS ESTADISTICOS

A fin de constatar la adecuación de las ecuaciones propuestas a los datos experimentales, se han utilizado diversos parámetros estadísticos. Principalmente se han utilizado aquellos que la bibliografía recomendada para comparar poblaciones de datos semejantes. A continuación se detallan las expresiones empleadas para la estimación y significación de los mismos

a) Sumatorio del cuadrado de las desviaciones (SCD)

$$SCD = \sum_{i=1}^N (y_i - r_i)^2 \quad [\text{Ec. 7.1}]$$

donde

y_i = conjunto de valores experimentales

r_i = conjunto de valores calculados mediante las ecuaciones
propuestas

N = número de datos

Los valores obtenidos con este parámetro no tienen una significación absoluta, ya que depende en gran medida del orden de magnitud de los conjuntos numéricos utilizados, sin embargo si que permite comparar, de forma relativa, entre diversas ecuaciones ajustadas.

b) Sumatorio del cuadrado de las desviaciones relativas (SCDR)

$$SCDR = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(y_i - r_i)}{y_i} \right]^2 \quad [\text{Ec. 7.2}]$$

Este estadígrafo suministra valores que tienen una buena significación absoluta y han sido utilizados como variable de optimización en la regresión no

lineal para la obtención de los parámetros característicos.

c) Error relativo medio (ERM%)

$$\text{ERM\%} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|y_i - r_i|}{y_i} \right) \quad [\text{Ec. 7.3}]$$

los valores obtenidos tienen una buena significación absoluta y permiten constatar si el ajuste efectuado se puede considerar correcto o no.

d) Parámetro F de Fisher

$$F_{\text{Fisher}} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - r_i)^2} \cdot \frac{N-p}{p-1} \quad [\text{Ec. 7.4}]$$

donde

\bar{y} = valor medio de la y experimental

p = número de parámetros de la función

los resultados obtenidos pueden ser contrastados por el uso de las tablas correspondientes al nivel de significación seleccionado (Himmenblau, 1970), para contrastar la hipótesis de que la variable r_i dependa de las variables independientes x_i para las que se ha establecido la correlación.

Así mismo, el valor de F calculado permite valorar comparativamente el ajuste de unos datos experimentales, entre diversas funciones matemáticas, de tal modo que aquella expresión para la que se obtenga el mayor valor de F, se dirá que posee una mayor significación estadística entre ellas.

e) Parámetro Ψ de Exner

$$\Psi_{\text{Exner}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{r}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \cdot \frac{N}{N-p} \right]^{1/2} \quad [\text{Ec. 7.5}]$$

este parámetro puede ser calculado mediante diversas expresiones, en nuestro caso hemos hecho uso de la recomendada para el caso de que los puntos que se comprueban, han sido utilizados para la obtención del modelo matemático. Según Exner (1966) el nivel de ajuste entre los resultados experimentales y la función propuesta es el siguiente

Ψ	0,02	0,1	0,25	0,5
ajuste	muy bueno	bueno	débil	límite

7.2 ALGORITMO DE OPTIMIZACION NO LINEAL DE MARQUARDT

Este algoritmo permite obtener los coeficientes de una ecuación multivariable del tipo

$$r_i = f(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iM}; \beta_{01}, \beta_{02}, \dots, \beta_{0P}) \quad [\text{Ec. 7.6}]$$

por regresión no lineal, utilizando desde $i = 1$ hasta $i = N$ datos, M variables independientes y P parámetros (Kuester, 1973).

El procedimiento propuesto por Marquardt (1963) como una extensión del método de Gauss - Newton permite la convergencia, incluso cuando los valores iniciales de los coeficientes desconocidos (β_0) estuvieran alejados de los óptimos. En este método, se utiliza una función objetivo de mínimos cuadrados, que modifica las ecuaciones normales de Gauss - Newton por la adición de un

factor λ

$$\left[\beta^t \cdot \beta + \lambda \cdot I \right] \cdot \Delta \beta_0 = \beta^t (Y - R) \quad [\text{Ec. 7.7}]$$

donde

I = matriz identidad

β = matriz de los coeficientes calculados

β_0 = matriz de los coeficientes iniciales

Y = matriz de los datos experimentales

R = matriz de los datos calculados

Así el valor de λ adicionado a cada término de la diagonal principal de la matriz $\beta^t \cdot \beta$ varía en cada una de las iteraciones de este método de ajuste, de tal modo que cuando λ se hace igual a cero la técnica se reduce a la de Gauss - Newton. Con este procedimiento los valores iniciales de λ son generalmente grandes y tenderán hacia cero a medida que nos aproximamos al óptimo, las normas para calcular λ son discutidas en el artículo original de Marquardt (1963). En general se constata con su utilización la estimable rapidez y fiabilidad con la que realiza los cálculos para nuestras estimaciones, siendo seleccionado por ello frente a otros algoritmos similares.

Para efectuar los cálculos necesarios se han confeccionado programas de ordenador en lenguaje BASIC, adecuados a los procesadores disponibles y utilizando variables en doble precisión, los listados correspondientes pueden ser consultados en el Departamento de Ingeniería Química de esta Facultad.

8.- NOMENCLATURA

8.- NOMENCLATURA

A_0	factor preexponencial de activación
a	factor preexponencial de la especie A
b	factor preexponencial de la especie B
BIMOL	contribución relativa del proceso bimolecular en la isomerización de Xilenos
C	factor de heterogeneidad de la isoterma de Freundlich
C	constante de Maatman
CE	coeficiente de efectividad
c	concentración de las especies
c_1	pendiente del factor de compensación
c_2	ordenada en el origen en el factor de compensación
d	distancia
E	energía de activación
E_a	energía de activación de la reacción
E_D	energía molecular de disociación
ERM	error relativo medio
F	parámetro estadístico de Fisher
F_0	flujo molar de alimento
f	factor de heterogeneidad de la isoterma de Temkin
ΔG	variación de energía libre
g	constante del proceso
ΔH	variación de entalpía
ΔH_f	variación de entalpía en el proceso de fisioadsorción
ΔH_{ad}	variación de entalpía en el proceso de quimisorción
h_p	constante de Planck
I/TA	relación de selectividad isomerización frente a transalquilación
I(U)	parte unimolecular del proceso de isomerización de Xilenos
I(B)	parte bimolecular del proceso de isomerización de Xilenos

j_1, j_2	constantes del proceso
K	constante de equilibrio de adsorción
K^0	constante de equilibrio de adsorción a recubrimiento cero
K_{eq}	constante de equilibrio termodinámico de la reacción
k	constante cinética
k_B	constante de Boltzman
k_d	constante de desactivación
k_i	constante isocinética
L	densidad de centros activos
I	factor de heterogeneidad del grupo de adsorción
M	peso molecular
M	número de variables independientes en ajustes numéricos
m	masa de catalizador
m_G	masa de la molécula gaseosa
N	número de centros activos
N	número de datos a ajustar
n	factor preexponencial para recubrimiento medio
P/O	relación de selectividad para-Xileno frente a orto-Xileno
P	número de parámetros de la función
p	presión
R	rendimiento molar
R	constante de los gases perfectos
r	velocidad del proceso
S_g^0	entropía total de la fase gas
S	selectividad molar
ΔS	variación de entropía
SCD	sumatorio al cuadrado de las desviaciones
$SCDR$	sumatorio al cuadrado de las desviaciones relativas
T	temperatura
T_i	temperatura isocinética

t	tiempo de reacción
X	conversión molar
y	valor experimental en ajustes numéricos

Letras griegas

α_0	coeficiente de actividad
β	parámetros ecuaciones de ajuste
δ	factor de heterogeneidad del modelo de Mars & Van Krevelen
θ	fracción de superficie recubierta
λ	factor de aceleración del ajuste numérico
μ_1	factor de variación de la energía de activación para la adsorción
μ_2	factor de variación de la energía de activación para la desorción
ν	factor de frecuencia
σ	probabilidad de adherencia
Ψ	parámetro estadístico de Exner

Indices

0	standard
++	complejo activado
t	transposición

Subíndices

ad	adsorción
app	aparente
de	desorción
I	isomerización
TA	transalquilación
0	inicial
1	adsorción
2	desorción

9.- BIBLIOGRAFIA

9.- BIBLIOGRAFIA

- Abbas, S.H.; Al-Dawood, T.K.; Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Georgopoulos, A.;
Machado, F.J.; Smyth, S.M.
" *Catalysis by Zeolites* " , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud. Surf. Sci.
Catal.) ; 127 (1980)
- Akporiaye, D.; Chapple, A.P.; Clark, D.M.; Dwyer, J.; Elliot, I.S.;
Rawlence, D.J.
Int. Congr. on Zeolites 7th. , Tokio , 351 (1986)
- Amemiya, T. ; Tsunetomi, E. ; Nakamura, E. ; Nakazawa, T..
Bull. Japan Petrol. Inst. , 3 , 14 (1961)
- Anderson, J.R.; Baker, B.G.
" *Chemisorption and Reactions on Metallic Films* " , J.R. Anderson ed.
Academic Press. (New York) , vol. II , 1 (1971)
- Anderson, M.W.; Klinowski, J.
J. Chem. Soc. Faraday I , 82 , 3569 (1986)
- Ashton, A.G.; Batmanian, S.; Clark, D.M.; Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Hinchcliffe, A.;
Machado, F.J.
" *Catalysis by Acids and Bases* " , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud.
Surf. Sci. Catal.) , 101 (1985)
- Augauer, R.J.; Landolt, G.R.
U.S. Patent 3 702 886 (1972)
- Baetzold, R.C.; Somorjai, G.A.
J. Catal. , 45 , 94 (1976)
- Bakshi, K.R.; Gavalas, G.R.
A.I.Ch.E.J. , 21 , 494 (1975)
- Baladin, A.A.
Z. Phys. Chem. , 126 , 267 (1927)
- Ballivet, D.; Barthomeuf, D.; Trambouze, Y.
J. Catal. , 34 , 423 (1974)
- Baret, J.F.; Defay, R.
J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol. , 68 , 1197 (1971)

Barthomeuf, D.

J. Phys. Chem. , 83 , 249 (1979)

Barthomeuf, D.

Materials Chem. and Phys. , 17 , 49 (1987)

Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.

J. Catal. , 107 , 181 (1987)

Bealey, B.; Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Mann, R.; Walters, J.

J. Phys. Chem. , 88 , 1744 (1984)

Beaumont, R.; Barthomeuf, D.

J. Catal. , 26 , 218 (1972)a

Beaumont, R.; Barthomeuf, D.

J. Catal. , 27 , 45 (1972)b

Beaumont, R.; Barthomeuf, D.

J. Catal. , 30 , 288 (1973)

Beeck, O.

Discuss. Faraday Soc. , 8 , 118 (1950)

Benesi, H.A.; Winqvist, B.H.C.

Advan. Catal. , 27 , 97 (1978)

Beyer, H.K.; Belenykaja, I.M.

" *Catalysis by Zeolites* " , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud. Surf. Sci. Catal.) , 203 (1980)

Beyerlein, R.A.;

Prep. ACS., Div. Pet. Chem. , 31 , 190 (1986)

Beyerlein, R.A.; McVicker, G.B.; Yaculla, L.N.; Ziemak, J.J.

J. Phys. Chem. , 92 , 1967 (1988)

Bhattacharya, R.N.; Rao, H.S.

J. Appl. Chem. Biotechnol. , 25 , 183 (1975)

Bond, G.C.

" *Catalysis by metals* " , Academic Press (New York) (1962)

Boudart, M.

A.I.Ch.E.J. , 2 , 62 (1956)

Boudart, M.

Chem. Eng. Progr. , 58 , 73 (1962)

Boudart, M.

Chem. Eng. Sci. , 22 , 1387 (1967)

Boudart, M.; Djéga-Mariadassou, G.

" *Kinetics of heterogeneous Catalytic Reactions* " Masson Pub. (New York) (1981)

Bourne, K.H.; Cannings, F.R.; Pitkethly, R.C.

J. Phys. Chem. , 75 , 220 (1971)

Box, G.E.P.; Hill, W.J.

Technometrics , 9 , 57 (1967)

Bradshaw, R.W.; Davidson, B.

Chem. Eng. Sci. , 24 , 1519 (1969)

Breck, D.W.

U.S. Patent 3 130 007 (1964)

Breck, D.W.; Flanigen, E.M.

" *Molecular Sieves* " . Soc. of Chem. Ind. (Londres) , 47 (1968)

Brown, H.C.; Jungk, H.

J. Amer. Chem. Soc. , 77 , 5579 (1955)

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.

J. Amer. Chem. Soc. , 60 , 309 (1938)

Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E.

J. Amer. Chem. Soc. , 62 , 1723 (1940)

Brunauer, S.; Love, K.S.; Keenan, R.G.

J. Amer. Chem. Soc. , 64 , 751 (1942)

Brundege, J.A. ; Parravano, G.

J. Catal. , 2 , 380 (1963)

Butt, J.B.; Wachter, C.K.; Billimoria, R.M.

Chem. Eng. Sci. , 33 , 1321 (1978)

C.R.C.

" *Handbook of Chemistry and Physics* " , 65 ed. , C.R.C. Press, Inc. (Florida) (1984)

- Campelo, J.M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.
J. Catal. , 97 , 108 (1986)
- Chao, K.; Leu, L.
Zeolites , 9 , 193 (1989)
- Chou, Ch.
Ind. Eng. Chem. , 50 , 799 (1958)
- Clark, A.
" The theory of Adsorption and Catalysis " , Academic Press, (New York)
(1971)
- Collins, D.J.; Mulrooney, K.J.; Medina, R.J.; Davis, B.H.
J. Catal. , 75 , 291 (1982)
- Condon, F.E.
" Catalytic Isomerization of Hydrocarbons " , Emmett, P.H. ed. , Reinhold
Pub. Corp. (New York), vol. VI , 144 (1958)
- Conner, W.C.Jr.
J. Catal. , 78 , 238 (1982)
- Constable, F.H.
Proc. Roy. Soc. (London) , ser. A , 108 , 355 (1925)
- Corma, A.; Cortés, A.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 19 , 263 (1980)
- Corma, A.; Garcia Fierro, J.L.
Z. Phys. Chem. (Neue Folge) , 120 , 243 (1980)
- Corma, A.; Cortés, A.; Nebot, I.; Tomás, F.
J. Catal. , 57 , 444 (1979)
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.
Appl. Catal. , 12 , 105 (1984)
- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.
Appl. Catal. , 23 , 255 (1986)
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.
Ind. Eng. Chem. Res. , 26 , 882 (1987)a
- Corma, A.; Llopis, F.; Montón, J.B.
An. Quim. , ser. A , 83 , 372 (1987)b

- Corma, A.; Herrero, E.; Martinez, A.; Prieto, J.
Symp. in Advan. Fluid Catal. Cracking , New Orleans (1987)c
- Corma, A.; Fornés, V.; Perez Pariente, J.; Sastre, E.; Martens, J.A.;
Jacobs, P.A.
" *Perspectives in Molecular Sieve Science* " , W.H. Flank eds., ACS
Symp. Ser. (Washington) ; 368 , 555 (1988)a
- Corma, A.; Fornés, V.; Martinez, A.; Melo, F.; Pallota, O.
" *Innovation in Zeolite Materials Science* " , P.J. Grobet y col. Eds.
Elsevier (Stud. Surf. Sci. Catal.) , 37 , 495 (1988)b
- Corma, A. ; Fornés, V. ; Martinez, A. ; Orchillés , A.V.
ACS Symp. Ser. , 368 , 542 (1988)c
- Corma, A.; Llopis, F.; Montón, J.B.; Weller, S.W.
Chem. Eng. Sci. , 43 , 785 (1988)d
- Corma, A.; Fornés, V.; Martinez, A.; Sanz, J.
" *Fluid Catalytic Cracking* " M.L. Ocelli Ed. , ACS Symp. Ser.
(Washington), 375 , 17 (1988)e
- Corma, A.; Faraldos, M.; Mifsud, A.; Sastre, E.
Actas Simp. Iberoam. Catal. 12th , Rio Janeiro (Brasil) (1990)a
- Corma, A.; Faraldos, M.; Martínez, A.; Mifsud, A.
J. Catal. , 122 , 230 (1990)b
- Corma, A.; Sastre, E.
J. Catal. (en prensa)
- Corrigan, T.E.
Chem. Eng. Fundam. Refresher (1954)
- Corrigan, T.E.
Chem. Eng. Fundam. Refresher (1955)
- Cortés, A.; Corma, A.
J. Catal. , 51 , 338 (1978)
- Cremer, E.
Advan. Catal. , 7 , 75 (1955)
- Cremer, E.; Schwad, G.M.
Z. Phys. Chem. (Leipzig) , A144 , 243 (1929)

De Boer, J.H.

" *The dynamical character of adsorption* " , Clarendon Press , (Oxford)
(1953)

De Canio, S.J.; Rack Sohn, J.; Fritz, P.O.; Lunsford, J.H.

J. Catal. , 101 , 132 (1986)

Dempsey, E.

J. Catal. , 33 , 497 (1974)

Dempsey, E.

J. Catal. , 39 , 155 (1975)

Dempsey, E.

J. Catal. , 49 , 115 (1977)

Dessau, R.M.

ACS Symp. Ser. , 135 , 123 (1980)

Dewing, J.

J. Mol. Catal. , 27 , 25 (1984)

Dietz, W.A.

J. of Gas Chrom. , 68 , (1967)

Dimitrov, Kh.

God. Sofii Univ. Fiz.-Mat. Fak. , 51 , 155 (1959)

Dumez, F.J.; Froment, G.F.

Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 15 , 291 (1976)

Dumitriu, E.; Oprea, S.; Hulea, V.

Rev. Roum. Chim. , 32 , 525 (1987)

Dwyer, J.

" *Innovation in Zeolite Materials Science* " , P.J. Grovet y col. Eds
Elsevier, (Stud. Surf. Sci. Catal.) , 37 , 333 (1988)

Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Machado, F.; Qin, G.; Sayth, S.M.; Vickerman, J.C.

J. Chem. Soc. Chem. Comun. , 422 (1981)

Echigaya, E.; Masai, M.; Saito, S.; Murata, K.; Nakamura, T.; Morikawa, K.

Kagaku Kógaku , 31 , 386 (1967)

Elovich, S.Y.; Zhabrova, G.M.

Zh. Fiz. Khim. , 13 , 1761 (1939)

Everett, D.H.

Trans. Faraday Soc. , 46 , 942 (1950)

Exner, O.

Chem. Com. , 31 , 3222 (1966)

Exner, O.

Collect. Czech. Chem. Commun. , 37 , 1425 (1972)

Feates, F.S.; Harris, P.S.; Reuben, B.G.

J. Chem. Soc. Faraday I , 70 , 2011 (1974)

Fernández-Lores, E.

Tesina Licenciatura. Universidad Complutense Madrid (1982)

Fichtner-Schmittler, H.; Lokse, U.; Engelhardt, G.; Patzelova, V.

Crystal Res. and Techn. , 19 , (1) , K1-K3 (1984)

Flockhart, B.D.; McLoughlin, L.; Pink, R.C.

J. Chem. Soc. , ser. D , 818 (1970)

Forni, L.

Catal. Rev. Sci. Eng. , 8 , 65 (1973)

Freundlich, H.

" *Colloid and Capillary Chemistry* " , Methuen & Co. Ltd. , (London)
(1922)

Frilette, J.V.; Haag, W.O.; Lago, R.M.

J. Catal. , 67 , 218 (1981)

Froment, G.F.

A.I.Ch.E.J. , 21 , 1041 (1975)

Foment, G.F.

" *Catalysis Deactivation* " , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud. Surf. Sci.
Catal.) , 6 , 1 (1980)

Froment, G.F.; Bischoff, K.B.

Chem. Eng. Sci. , 16 , 189 (1961)

Froment, G.F.; Bischoff, K.B.

" *Chemical Reactor Analysis and design* " , McGraw-Hill (New York)
(1980)

Gajewski, F.; Sulikowski, B.

React. Kinet. Catal. Lett. , 9 , 395 (1978)

Galwey, A.K.

Advan. Catal. , 26 , 247 (1977)

Garraón, G.

Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid (1989)

Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schmit, G.C.A.

"*Chemistry of Catalytic Processes*" , McGraw-Hill (New York) (1979)

Gilson, J.P.; Edwards, G.C.; Peters, A.K.; Rajagopalan, R.F.;

Wormsbecher, T.G.; Roberie, T.G.; Shatlock, M.P.

J. Chem. Soc. Chem. Commun. , 91 (1987)

Giordano, N.; Bart, J.C.J.; Vitarelli, P.; Cavallaro, S.; Oitana, R.

Geterog. Katal. , 5th. Pt1 , 417 (1983)

Glasstone, S.; Laidler, K.; Eyring, H.

"*The Theory of Rate Processes*" McGraw-Hill (New York) (1941)

Gnep, N.S.; Tejada, J.; Guisnet, M.

Bull. Soc. Chim. Fr. , (1-2) , 5 (1982)

Gnep, N.G.; Tejada, J.; Guisnet, M.

Bull. Soc. Chim. Fr. , 1 , 45 (1987)

Guisnet, M. Bourdillon, G.; Gueguen, C.

Zeolites , 4 , 308 (1984)

Guisnet, M.; Gnep, N.S.

ASI Ser., Ser. E NATO , 80 , 571 (1984)

Guisnet, M. ; Gnep, N.S. ; Bearez, C. ; Chevalier, F.

"*Catalysis by Zeolites*" , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud. Surf. Sci. Catal.) , 5 , 77 (1980)

Haag, W.O.; Olson, D.H.; Weisz, P.B.

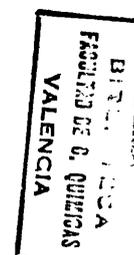
Chem. Future, Proc. IUPAC Congr. 29th , (1983) , 327 (1984)

Halsey, G.D.

J. Chem. Phys. , 15 , 624 (1949)

Halsey, G.D.; Taylor, H.S.

J. Chem. Phys. , 15 , 624 (1947)



Hammett, L.P.

" *Physical Organic Chemistry* " , Hammett ed. , McGraw Hill (New York) ,
88 (1940)

Hansford, R.C.; Ward, J.W.

J. Catal. , 13 , 316 (1969)

Hanson, K.L.; Engel, A.J.

A.I.Ch.E.J. , 13 , 260 (1967)

Hattikudur, U.R.; Thodos, G.

Adv. Chem. Ser. , 133 , 80 (1974)

Hayward, D.O.; Trapnell, B.M.W.

" *Chemisorption* " , Butterworths , (London) (1964)

Himmenblau, D.M.

" *Process Analysis by Statistical Methods* " , John Wiley & Sons , Inc.
(1970)

Hinshelwood, C.N.

" *Kinetics of Chemical Change* " , Claredon Press , (Oxford) (1940)

Hirschler, A.E.; Schneider, A.

J. Chem. Eng. Data , 6 , 313 (1961)

Hopkins, P.D.

J. Catal. , 12 , 325 (1968)

Horton, W.B.; Maatman, R.W.

J. Catal. , 3 , 113 (1964)

Hougen, O.A.; Watson, K.H.

" *Chemical Process Principles* " , vol. III , Wiley , (New York) (1947)

Hsu, Y.S.; Lee, T.Y.; Hu, H.C.

Ind. Eng. Chem. Res. , 27 , 942 (1988)

Hughes, T.R.; White, H.M.

J. Phys. Chem. , 71 , 2192 (1967)

Izumi, Y.; Shiba, T.

Kogyo Kagaku Zasshi , 67 , 559 (1964)

Jacobs, P.A.

" *Carboniogenic Activity of Zeolites* " , Elsevier (Amsterdam) , 58 (1977)

Jacobs, P.A.

Catal. Rev. Sci. Eng. , 24 , 415 (1982)

Jacobs, P.A.; Martens, J.A.

Proc. 7th. Int. Zeolite Conf. , Kodanska , Elsevier (Amsterdam) , 23 (1986)

Jacobs, P.A.; Uytterhoeven, J.

J. Catal. , 26 , 175 (1972)

Jaroniec, M.

Surf. Sci. , 50 , 553 (1975)

John, T.M.; Wojciechowski, B.W.

J. Catal. , 37 , 240 (1975)

Kabel, R.L.; Johanson, L.N.

A.I.Ch.E.J. , 8 , 621 (1962)

Kapteijn, F.; Bredt, H.L.G.; Hamburg, E.; Mol, J.C.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 20 , 457 (1981)

Kemball, C.

Proc. Roy. Soc. (London) , ser. A , 207 , 539 (1951)

Kera, Y.; Negoro, M.

J. Catal. , 100 , 198 (1986)

Kerr, G.T.

J. Phys. Chem. , 71 , 4155 (1967)

Kindl, B.; Pachovsky, R.A.; Spencer, B.A.; Wojciechowski, B.W.

J. Chem. Soc. Faraday I , 69 , 1162 (1973)

Kiperman, S.L.

" *In Introduction of the Kinetics of Heteros. Catalytic Reactions* " , Wiley , (Moscu) (1964)

Kiperman, S.L.; Kumbilieva, K.E.; Petrov, L.A.

Ind. Eng. Chem. Res. , 28 , 379 (1989)

Kitrell, J.R.

Advan. Chem. Eng. , 8 , 97 (1970)

Kuester, J.L.; Mize, J.H.

" *Optimization techniques with Fortran* " , McGraw-Hill Book Co. (New York) (1973)

Lanewala, M.A.; Bolton, A.P.

J. Org. Chem. , 34 , 3107 (1969)

Langmuir, I.

J. Amer. Chem. Soc. , 37 , 1139 (1915)

Langmuir, I.

J. Amer. Chem. Soc. , 40 , 1368 (1918)

Langmuir, I.

Trans. Faraday Soc. , 17 , 621 (1921)

Lennard-Jones, J.E.

Trans. Faraday Soc. , 28 , 333 (1932)

Lewis, W.C.McC.

J. Chem. Soc. (London) , 113 , 471 (1918)

Li-Quin , S.; Su, H.; Xuan-Wen, L.

" *Catalysis by Acids and Bases* " , B. Imelik y col. Eds Elsevier , (Stud. Surf. Sci. Catal.) , 335 (1985)

Lindemann, R.; Zondel, G.

J. Chem. Soc. Faraday II , 73 , 788 (1977)

Linert, W.; Sapunov, V.N.

Chem. Phys. , 119 , 265 (1988)

López Agudo, A.L.; Asensio, A.; Corma, A.

Cand. J. Chem. Eng. , 60 , 50 (1982)

Lunsford, J.H.

J. Phys. Chem. , 72 , 4163 (1968)

Ma, Y.H.; Savage, L.A.

A.I.Ch.E.J. , 33 , 1233 (1987)

Maatman, R.W.

Catal. Rev. Sci. Eng. , 8 , 1 (1973)

Maatman, R.W.

J. Catal. , 43 , 1 (1976)

Maatman, R.W.

Advan. Catal. , 29 , 97 (1980)

Maatman, R.

J. Catal. , 72 , 31 (1981)

Machado, F.J.; Dwyer, J.

Actas Simp. Iberoam. Catal. 9th , vol. 2 , 1360 (1984)

Maher, P.K.; Hunter, F.D.; Scherzer, J.

Adv. Chem. Ser. , 101 , 266 (1971)

Marquardt, D.M.

J. Soc. Indust. Appl. Math. , 11 , 431 (1963)

Mars, P.; Van-Krevelan, D.W.

Chem. Eng. Sci. Suppl. , 3 , 41 (1949)

Martens , J.A.; Perez-Pariente, J.; Sastre, E.; Corma, A.; Jacobs, P.A.

Appl. Catal. , 45 , 85 (1988)

Mathur, B.C.; Viswanath, J.

J. Catal. , 32 , 1 (1974)

Matsumoto, H.; Morita, Y.

Bull. Japan Petrol. Inst. , 11 , 40 (1969)

Matsumoto, H.; Kato, F.; Futami, H.; Morita, Y.

Bull. Japan Petrol. Inst. , 13 , 210 (1971)

Mc Caulay, D.A.; Lien, A.P.

J. Amer. Chem. Soc. , 74 , 6246 (1952)

Meier, W.M.; Olson, D.H.

" *Atlas of Zeolite Structure Types* " , 2^a edicion , Buterworths eds. (1987)

Miklósý, E.; Papp, J.; Kalló, D.

Zeolites , 3 , 139 (1983)

Mikovský, R.; Marshall, J.; Burgess, W.

J. Catal. , 58 , 489 (1979)

Minachev, K.M.; Kondratiev, D.A.; Dergachev, A.A.; Mishin, I.V.; Oleshko, J.N.;

Neferov, B.K.; Alekseeva, T.V.

Izv. Akad. Nauk. SSSR , 5 , 1076 (1982)

Mirodatos, C.; Barthomeuf, D.

J. Chem. Soc. Chem. Commun. , 39 (1981)

Misra, D.N.

J. Chem. Phys. , 52 , 5499 (1970)

Mitchell, K.M.; Wise, J.J.

U.S. Patent 4 101 596 (to Mobil Oil Corp.) (1978)

Norman, G.H.; Shigemura, D.S.; Hopper, J.R.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 15 , 41 (1976)

Oblad, A.G.; Milliken, T.H.; Mills, G.A.

Rev. Inst. Fr. Petrole , 6 , 343 (1951)

Okada, M.; Ohsato, K.; Asami, Y.

Bull. Japan Petrol. Inst. , 13 , (1971)

Olson, D.H.; Haag, W.O.

ACS Symp. Ser. , 248 , 275 (1984)

Orchillés, A.V.

Tesis Doctoral. Universidad de Valencia (1984)

Orr, N.H.; Cresswell, D.L.; Edwards, D.E.

Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 22 , 135 (1983)

Otouma, H.; Arai, Y.; Ukihashi, H.

Bull. Chem. Soc. Jap. , 42 , 2449 (1969)

Otto, K.; Shelef, M.

J. Catal. , 14 , 226 (1969)

Ozaki, A.; Taylor, H.; Boudart, M.

Proc. Roy. Soc. (London) , ser. A , 258 , 47 (1960)

Pachenkov, G.M.; Kazanskaya, A.S.

Zh. Fiz. Khim. , 32 , 1779 (1958)

Pachovsky, R.A.; Wojciechowski, B.W.

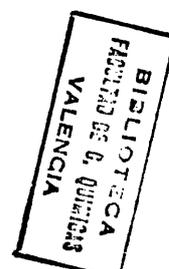
J. Catal. , 37 , 120 (1975)

Papp, J.; Miklósy, E.

React. Kinet. Catal. Lett. , 8 , 87 (1978)

Paw, R.P.; Froment, G.F.

Chem. Eng. Sci. , 30 , 789 (1975)



PHI

" Petrochemical Handbook Issue " (Fradkin y col.)

Hydrocarbon Process , Nov , 240 (1981)

Pine, L.A.; Maher, P.J.; Watcher, W.A.

J. Catal. , 85 , 466 (1984)

Pines, H.; Arrigo, T.

J. Chem. Am. Soc. , 80 , 4369 (1958)

Polanyi, M.

Z. Elektrochem. , 26 , 48 (1920)

Polinski, L.M.; Baird, M.J.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 24 , 540 (1985)

Pollitzer, E.L.; Donaldson, G.R.

Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr. , 15 , B42 (1970)

Poutsma, M.L.

" *Zeolite Chemistry and Catalysis* " , J. Rabo Ed. (Washington) , ACS
Monograph , 171 , 437 (1976)

Prater, C.D.; Lago, R.M.

Advan. Catal. , 8 , 293 (1956)

Pukanic, G.W.; Massoth, F.E.

J. Catal. , 28 , 304 (1973)

Ragaini, V.; Cattania-Sabbadini, M.

J. Catal. , 93 , 161 (1985)

Ranganathan, R.; Bakhshi, N.N.; Mathews, J.F.

Cand. J. Chem. Eng. , 55 , 544 (1977)

Ribeiro, F.R.; Lemos, F.; Perot, G.; Guisnet, M.

" *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained systems* " ,
NATO ASI ser. C , 165 , 145 (1986)

Richter, M.; Fiebig, W.; Jerchkewitz, H.G.; Lischke, G.; Öhlmann, G.

Zeolites , 9 , 238 (1989)

Rideal, E.K.

Proc. Cambridge Phil. Soc. , 35 , 130 (1939)

Rideal, E.K.; Eley, D.D.

Proc. Roy. Soc. (London) , ser. A, 178 , 429 (1941)

Ries, H.C.

Process Economics Program 25A , Standford Research Inst. , Menlo Park (California) , July , 41 (1970)

Sanderson, R.I.

" *Chemical Bonds and Bond Energy* " , 2^a ed., Academic Press (New York) (1976)

Sastre, E.

Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid. (1989)

Schwab, G.M.

J. Catal. , 84 , 1 (1983)

Seddon, D.

Appl. Catal. , 1 , 327 (1983)

Sen Sarma, P.K.; Bhatia, S.

Zeolites , 1 , 511 (1987)

Senchenya, I.N.; Kazansky, V.B.; Beran, S.

J. Phys. Chem. , 90 , 4857 (1986)

Sidosenko, J.N.

Avt. Svid. , 59 , 1889 (1985)

Silvestri, A.J.; Prater, C.D.

J. Phys. Chem. , 68 , 3268 (1964)

Sinfelt, J.H.

Advan. Catal. , 23 , 91 (1973)

Sips, R.

J. Chem. Phys. , 16 , 490 (1948)

Sohn, J.R.; DeCanio, S.J.; Fritz, P.O.; Lunsford, J.H.

J. Phys. Chem. , 90 , 4847 (1986)

Somorjai, G.A.

" *Principles of surface chemistry* " , Prentice Hall , Inc. , (New Jersey) (1972)

Sreedharan, V.; Bhatia, S.

Chem. Eng. J. (Lausanne) , 36 , 101 (1987)

Streitwieser, A.; Rief, L.

J. Amer. Chem. Soc. , 86 , 1988 (1964)

Szepé, S.; Levenspiel, O.

Proc. 4th. Eur. Chem. React. Engng (Brussels) , 265 (1968)

Tamaru, K.

Advan. Catal. , 15 , 65 (1964)

Tamele, M.W.

Discuss. Faraday Soc. , 8 , 270 (1950)

Taylor, H.S.

Proc. Roy. Soc. (London) , ser. A, 108 , 105 (1925)

Taylor, H.S.

J. Amer. Chem. Soc. , 53 , 578 (1931)

Tejada, J.; Bourdillon, G.; Gnep, N.S.; Gueguen, G.; Guisnet, M.

Actas Simp. Iberoam. Catal. 9th , 1408 (1984)

Temkin, M.I.

Advan. Catal. , 28 , 173 (1979)

Temkin, M.I.; Pyzhev, V.

Acta Phys. , 12 , 327 (1939)

Thomas, J.M.; Thomas, W.J.

" Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis " Academic Press (New York) (1967)

Thomson, S.J.; Webb, G.

" Heterogeneous Catalysis " , Oliver and Boyd L.T.D. , (1968)

Topchieva, K.V.; Moskovskaia, I.F.

Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Phys. Chem. , 13 , 891 (1958)

Topchieva, K.V.; Romanovskii, B.V.; Piguzova, L.J.; Thoang, H.; Bizreh, V.W.

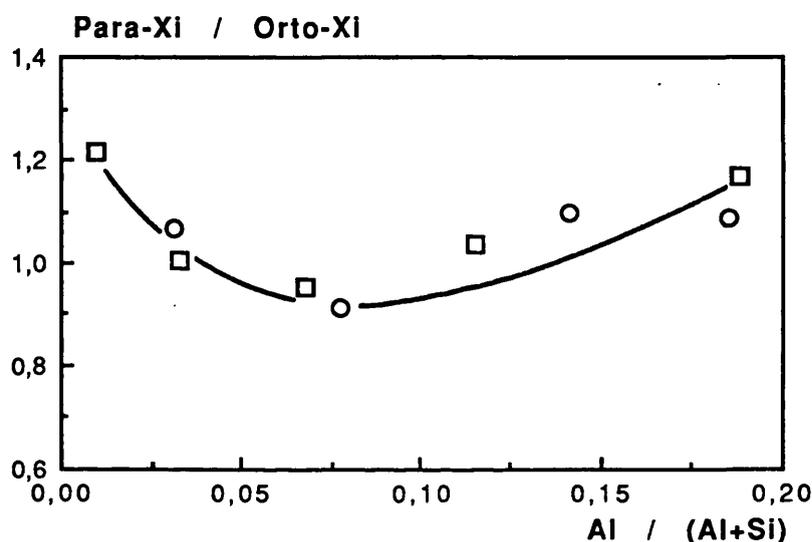
Fourth Int. Congr. Catal. Moscow , 2 , 135 (1968)

Tsuchiya, S.; Katabuchi, K.; Ishizaki, K.; Imamura, H.

Sekiyu Gakkaishi , 29 , 115 (1986)

FIGURA 5.12

Variación de la distribución relativa de isómeros de para y orto-Xileno, en las zeolitas HYD (\square) y HYUS (O), a la temperatura de 553 K y presión parcial de 0,2 atm, frente al contenido de aluminio estructural



producen para-Xileno preferencialmente, ya que la protonación de la posición 2 del meta-Xileno (entre los dos grupos metilo) es más difícil, lo cual haría disminuir la formación de orto-Xileno. Otra explicación alternativa se basa en la existencia de centros ácidos Brønsted fuertes asociados con aluminio extra-red de la fase amorfa de sílice - alúmina, formando los llamados centros superácidos que poseen una reactividad selectiva mayor a para-Xileno (Corma y col., 1988a).

Otro factor que conviene analizar es la posible influencia del mecanismo bimolecular de la isomerización en la relación P/O, así si establecemos mediante un sencillo esquema reactivo los posibles isómeros del Xileno producidos por el proceso de isomerización bimolecular propuesto en los esquemas 5.8 y 5.9,

Tsutsumi, K.; Takahashi, H.

J. Catal. , 24 , 1 (1972)

Turkevich, J.; Ono, Y.

Advan. Catal. , 20 , 135 (1969)

Vázquez, M.I.; Escardino, A.; Aucejo, A.; Corma, A.

Cand. J. Chem. Eng. , 64 , 272 (1986)

Vitarelli, P.; Cavallaro, S.; Ottaná, R.; Saija, L.M.; Giordano, N.

React. Kinet. Catal. Lett. , 25 , 79 (1984)

Ward, J.W.

J. Catal. , 13 , 321 (1969)

Weekman, V.W.; Nace, D.M.

A.I.Ch.E.J. , 16 , 397 (1970)

Weisz, P.B.; Miale, J.N.

J. Catal. , 4 , 527 (1965)

Weitkamp, J.; Jacobs, P.A.; Martens, J.A.

Appl. Catal. , 8 , 123 (1983)

Weller, S.W.

A.I.Ch.E.J. , 2 , 59 (1956)

Weller, S.W.

Adv. Chem. Ser. , 148 , 26 (1975)

Wheeler, A.

"*Catalysis*" , Emmett, P.H. ed. , Reinhold Pub. Corp. (New York), vol. II ,
(1955)

Wojciechowski, B.W.

Cand. J. Chem. Eng. , 46 , 48 (1968)

Yang, K.H.; Hougen, O.A.

Chem. Eng. Progr. , 46 , 146 (1950)

Yoneda, Y.

J. Catal. , 9 , 51 (1967)

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó, otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. Francisco José Alcaraz

la calificación de APTO CON LAUDE

Valencia, a 21 de Diciembre de 1990

El Secretario,

El Presidente



A large, stylized handwritten signature in blue ink, positioned to the right of the stamp.