

OBTENCIÓN SELECTIVA DE PARA-XILENO SOBRE UNA ZEOLITA SINTÉTICA ZSM-5

RICARDO OBREGÓN G.*, NORA ELIZONDO V.*, CECILIA RODRÍGUEZ B.**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4^{-2})$ y $(\text{Al}^{+3}\text{O}_4^{-2})$. Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, de esta manera pueden ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos como mallas moleculares.¹

Al deshidratar las zeolitas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 10 Å.² La forma y tamaño de los poros dependen principalmente del tipo particular de zeolita, del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se les somete.^{3,4} Las zeolitas son objeto de interés desde hace tres décadas por su alta actividad y selectividad en una gran variedad de reacciones. En muchos casos la selectividad está asociada con la estructura del poro, lo cual permite que solamente ciertas moléculas penetren en el interior del catalizador o que solamente ciertos productos puedan escapar de su interior.⁵

Teniendo en cuenta la relación superficial y difusión a través de los poros, Wheeler⁶ llegó a la conclusión de que la estructura porosa afecta a la energía de activación. El efecto de la estructura porosa se relaciona con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura y las dimensiones de las moléculas del reactante.

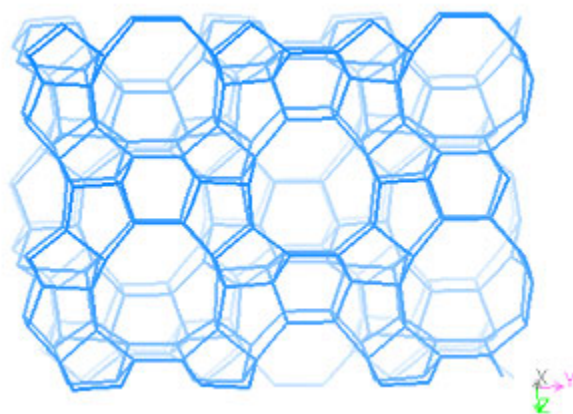


Fig. 1. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [100], a lo largo de los canales sinuosales

La zeolita sintética ZSM-5 tiene un sistema de canales con abertura elíptica de 0.51 x 0.57 nm interconectados en zig-zag por canales con sección transversal circular de aproximadamente 0.54 nm de diámetro.⁷ El tamaño del poro abierto de la zeolita ZSM-5 es comparable al tamaño de las pequeñas moléculas orgánicas, el *p*-xileno puede adsorberse o formarse adentro de los poros abier-

* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

** Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León
robregon@fcm.uanl.mx
nelizond@ccr.dsi.uanl.mx
cbarbarin@ccr.dsi.uanl.mx

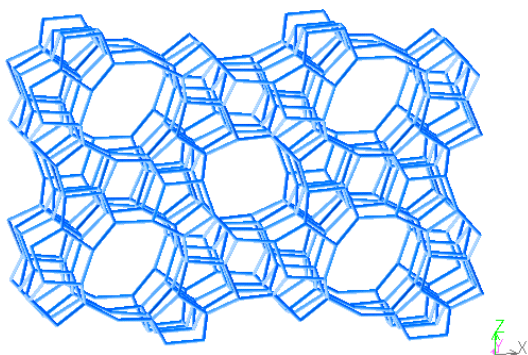


Fig. 2. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos.

tos.⁸ En las figuras 1 y 2 se tiene una representación de la zeolita sintética ZSM-5.

El principal derivado del para-xileno es el ácido tereftálico (TPA), y el dimetiltereftalato (DMT). La aplicación más importante del ácido tereftálico y el dimetiltereftalato es la producción de tereftalato de polietileno, usado principalmente en la industria textil. Sin embargo, otras aplicaciones como la fabricación de poliésteres insaturados y el tereftalato de polibutileno (PBT), están adquiriendo cada vez mayor importancia en la industria de los plásticos.⁹

El ácido tereftálico se utiliza como materia prima en la producción de fibras de poliéster como el terileno;¹⁰ en la producción de polietileno de alta densidad el cual se utiliza para el recubrimiento de fibras ópticas, aumentando la resistencia mecánica, la microcurvatura y la flexibilidad.¹¹

Desarrollo experimental

El intercambio iónico del catalizador se realizó de acuerdo a la técnica realizada por Jerzy y Janues¹² y Elizondo e Ivanova.¹³ Se depositó la zeolita en un matraz con cloruro de amonio (NH_4Cl) a 0.1N por un período de seis días a una temperatura constante de 50° C. Al finalizar se lavó, se filtró y se dejó secar, posteriormente se recogió el catalizador en su forma ácida H-ZSM-5. Con la prensa imperial Press, modelo 2000 se hicieron pastillas a una presión de 8 psi por 5min, posteriormente se fracturaron y tamizaron las pastillas de

catalizador, se utilizaron trozos pequeños de catalizador en formas irregulares con un tamaño aproximado de 5mm. El catalizador se colocó en un reactor de lecho fijo, en el sistema catalítico. Se realizó un tratamiento térmico del catalizador en atmósfera de aire a 550°C por 5 h y en atmósfera de nitrógeno por 3 h. Una vez listo el catalizador se prepararon las soluciones con una relación molar de 3:1 de tolueno / etanol. Se trabajó con un flujo de 2 g/g_c hr en un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C a presión atmosférica. La reacción se llevó a cabo en un sistema heterogéneo gas-sólido, donde el sólido es el catalizador y el gas es el reactante que se vaporiza al entrar al reactor. Los productos de la reacción son enfriados por dos condensadores, el primero es de agua circulante y el segundo con hielo. Los productos líquidos de la reacción, recogidos en un matraz, fueron analizados utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 II. se utilizó una columna Bentone 34 para la fase orgánica.¹⁴

Resultados y discusión

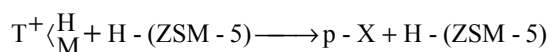
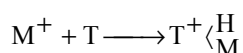
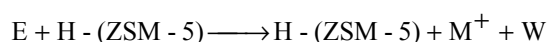
La reacción de alquilación del tolueno con etanol es una reacción de sustitución de Friedel-Crafts.¹⁵ Las moléculas de tolueno y etanol se rompen, penetran en los canales de la zeolita, el tolueno se ioniza debido a los sitios ácidos de la zeolita y esto permite que el ión CH_3^+ se una al anillo bencénico formando el isómero *p*-X, la zeolita ZSM-5 tienen 10 tetraedros en el anillo con un diámetro que es muy parecido al diámetro del *p*-X, éste escapa fácilmente del cristal, por tener un diámetro muy parecido al diámetro del anillo de la zeolita ZSM-5. Los otros

Tabla I. Resultados de la alquilación del tolueno usando un catalizador del tipo zeolita ZSM-5 en su forma decatonizada

Nº de experimento	1	2	3	4
Temperatura °C	350	400	450	500
Velocidad másica de alimentación h ⁻¹	2	2	2	2
Relación T / E	3	3	3	3
Conversión del tolueno %	19.3	19	16.8	14.9
Selectividad de los hidrocarburos en la fase orgánica %				
B	0.83	2.48	20.0	18.22
Xileno	0.1	7.69	21.12	3.9
Etiltolueno	93.76	78.05	38.70	38.25
C _s alifáticos	4.4	10.64	20	33.78
Hidrocarburos aromáticos colaterales	--	1.14	--	5.7
Selectividad de <i>p</i> -etiltolueno	93.76	78.05	38.70	38.25
Selectividad de <i>p</i> -xileno	100	100	100	100

dos isómeros (meta y orto), de diferentes tamaños, encuentran dificultades en el camino al pasar por los canales de la zeolita y quedan atrapados en la misma, por lo que la selectividad está asociada a la estructura del poro del catalizador.^{7, 16}

El mecanismo propuesto en este trabajo es del tipo de reacción de sustitución electrofílica, basando en la alquilación de Friedel-Crafts y de acuerdo con Hunger,¹⁷ nosotros proponemos el mecanismo siguiente para la alquilación del tolueno con etanol, como una posible ruta de formación de xileno:



donde:

E es etanol.

T es tolueno

M⁺ es metilo.

W son los subproductos.

p-X es para xileno.

La tabla I muestra los resultados de la conversión del tolueno, la producción de xileno y la selectividad del isómero p-X, en la reacción de alquilación del tolueno con etanol a diferentes temperaturas. En la figura 3 se observa cómo la conversión del tolueno disminuye de 19.3% a 14.6% al aumentar la temperatura de 350 a 500 °C. La selectividad del p-X es de 100 %, pero tenemos que el contenido de xileno en la fase orgánica no rebasa el 22% en este rango de temperatura (figura 4). Se observa en la figura 4 que al disminuir la conversión del tolueno aumenta la producción selectiva del grupo xileno. Esto puede ser debido a que al decationizar la zeolita, produce una modificación en el camino de difusión, por lo que las moléculas tienen mayor movilidad en el interior de los canales de la zeolita. La producción selectiva presenta un máximo de 21.12% de xileno y una conversión del tolueno de 16.8% a una temperatura de 450°C. Smart¹⁰ menciona que en la reacción de alquilación de tolueno con metanol se produce benceno y los isómeros de xileno a la temperatura de 520 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la alquilación del tolueno con etanol, se observó baja selectividad del grupo de xileno, pero en particular, la selectividad del p-X es de 100%, por lo que para

esclarecer las causas de la baja selectividad del grupo se realizaron experimentos con reactivos individuales en especial con tolueno, esto es, se llevó a cabo la reacción de desproporción del tolueno.

Alquilación del tolueno

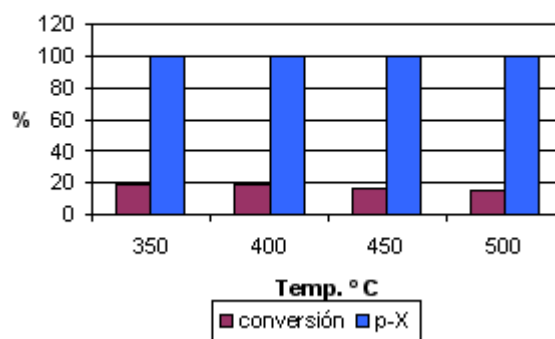


Fig. 3. Dependencia de la conversión del tolueno y la selectividad del p-X con respecto a temperatura.

Alquilación del tolueno

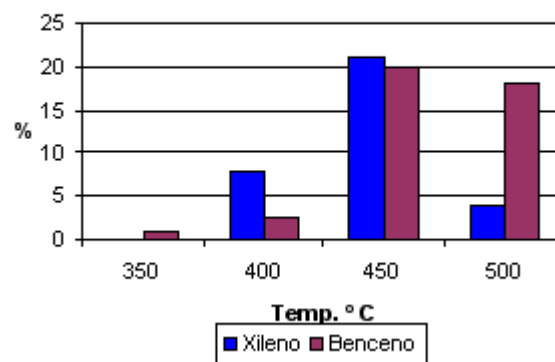


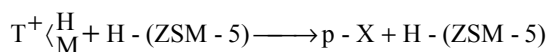
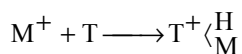
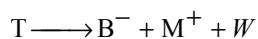
Fig. 4 Grafico del % de selectividad del Xileno y Benceno con respecto a la temperatura.

En la tabla II se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la selectividad del grupo xileno y la selectividad del isómero p-X, en la reacción de desproporción del tolueno variando la temperatura. La desproporción del tolueno es una reacción de sustitución de Friedel-Crafts. Las moléculas del tolueno se rompen formando B⁻ y CH₃⁺. Estas moléculas, junto con el tolueno, entran en los poros del catalizador ZSM-5, donde se forma el p-X.

Tabla II. Resultados de la desproporción del tolueno con un catalizador del tipo zeolita ZSM-5, en su forma decationizada. La selectividad del p-X se determinó con base en los xilenos obtenidos (para- y orto- xilenos).

N° de experimento	5	6	7
Temperatura °C	400	450	500
Velocidad másica de alimentación h ⁻¹	2	2	2
Relación T / E	3	3	3
Conversión del tolueno %	14.5	15.6	14
Selectividad de los productos en la fase orgánica %			
B	29.58	50.7	10.20
Xileno	32.14	41	8.6
Etiltolueno	7.8	—	—
C ₈ aromáticos	30.43	8.28	39.6
Hidrocarburos aromáticos colaterales	—	—	8.6
Selectividad de p-X	100	96.8	100

De acuerdo a Sotelo,¹⁴ se propone el siguiente mecanismo para la desproporción del tolueno:



donde:

B es benceno.

En la figura 5 se observa la variación de la selectividad y la conversión del tolueno con respecto a la temperatura, teniendo un máximo en la conversión del tolueno del 15.6%, y una alta selectividad del p-X del 97%.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la alquilación y en la desproporción del tolueno, el mecanismo propuesto es el adecuado, tabla I y tabla II. Se puede observar que se obtuvo p-X que es un producto obtenido de la sustitución de Friedel-Crafts.

En este trabajo de investigación se llevaron a cabo dos reacciones, por un lado la desproporción del tolueno y por otro la alquilación misma. Como puede observar en la alquilación, la conversión del tolueno a 450°C fue de 16.8% y la selectividad de xileno de 21.12%. En el caso de la desproporción del tolueno a esa temperatura la conversión de tolueno fue de 15.6% y la selectividad del xileno de 41%, en ambos casos se obtiene el 100% de selec-

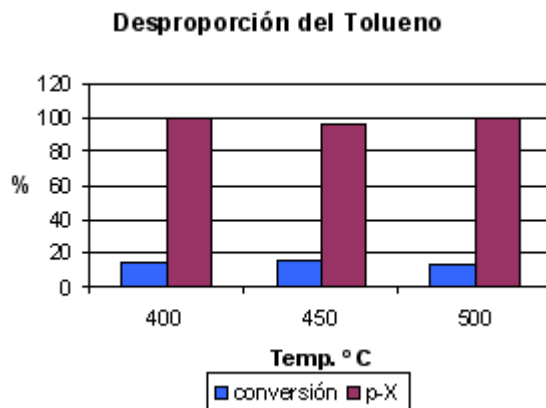


Fig. 5. Conversión del tolueno y Selectividad de p-X en función de la temperatura en la reacción de desproporción del tolueno.

tividad del isómero p-xileno, Kunieda, Kim y Niwa obtuvieron 65% de selectividad del p-xileno¹⁸. En la figura 6 se observa (A) que la conversión en la desproporción es alta (15.6%) comparada con la de la alquilación (16.8%). En la figura 6 (B) la selectividad de xileno en la desproporción del tolueno es un poco más alta (41%) que en el caso de la alquilación (21.12%), en la figura 6 (C) tenemos que se produce benceno, estos resultados concuerdan con el mecanismo propuesto por Sotelo,¹⁴ donde en la primera fase se produce benceno en la desproporción del tolueno.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en las reacciones de alquilación de tolueno con etanol y en la reacción de desproporción del tolueno, se concluye:

-El catalizador sintético zeolita ZSM-5, modificado químicamente resultó ser muy selectivo y activo catalíticamente, con un 17% de conversión del tolueno en la alquilación y 16% de conversión del tolueno en la desproporción. Alcanzando una selectividad del 100% en el isómero p-xileno.

-En la alquilación del tolueno con etanol se encuentra una selectividad del isómero p-xileno del 100% y una conversión del tolueno de 16.8% a una temperatura de 450°C.

-En la alquilación del tolueno con etanol la selectividad del grupo xileno es de 21.12% a los 450°C de temperatura.

-En la desproporción del tolueno se encuentra alta selectividad del isómero p-xileno del 97% con una

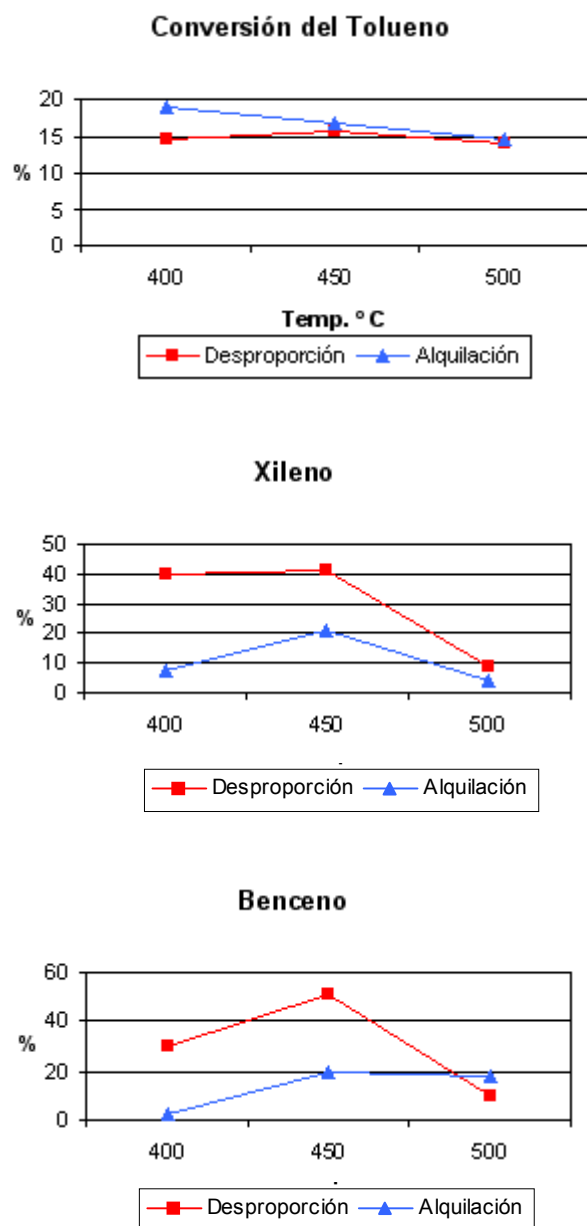


Fig. 6 (A). Comparación de la conversión del tolueno, (B) Selectividad del grupo de xileno, y (C) producción de benceno.

conversión del tolueno de 15.6% a una temperatura de 450°C.

-En la desproporción del tolueno la selectividad del grupo de los xilenos se mantiene aproximadamente, alrededor del 40% a los 450°C de temperatura.

Resumen

La reacción de alquilación del tolueno con etanol y la desproporción del tolueno son reacciones de sustitución electrofílica de Friedel-Crafts. Estas reacciones se efectuaron en un sistema catalítico con un reactor de lecho fijo diferencial. El catalizador utilizado fue la zeolita sintética ZSM-5. EL rango de temperatura fue de 350° a 500°C, los productos de las reacciones se analizaron por el método de cromatografía de gases, en una columna empacada de bentone 34. En la alquilación, la conversión del tolueno a 450°C fue de 16.8%, la selectividad del grupo de los xilenos fue de 21.12% y la selectividad del *p*-xileno de 100%. En el caso de la desproporción del tolueno a esta temperatura, la conversión del tolueno fue de 15.6%, la selectividad del grupo de los xilenos fue de 41% y la selectividad del *p*-x de 97%.

Palabras claves: Zeolitas, Mallas moleculares, Catalizadores, Actividad y selectividad.

Abstract

The reaction of toluene alkylation by ethanol and the disproportion of the toluene are electrofiliical substitution of Friedel-Crafts reaction. Catalytic system with a differential fixed channel reactor. The catalyst used was the zeolite synthetic H-ZSM-5. The range of temperature between 350 and 500°C, the products of the reactions were analyzed using gas chromatography, in a bentone 34 packed column. In the alkylation, the conversion of the tolueno to 450°C was of 16.8%, the selectivity of the xylene of 21.12% and the selectivity of the *p*-xylene (*p*-x) 100%. In the case of the disproportion of the toluene to this temperature, the conversion of the tolueno was of 15.6%, the selectivity of the xylene of 41% and the selectivity of the *p*-x was of 97%.

Keywords: Zeolites, Sieve molecular, Catalyst, Activity and selectivity.

Bibliografía

1. Barrer, R. M. 1985, Hydrothermal Chemistry of Zeolite; Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London.

2. Zenith, R. J. Rivera, F. B. Bosch, G. P. Schifter, S. I. (1981), *Rev. Ins. Mex. Pet.* Vol. XIII, No. 3, 42-49
3. Csicsery, S. M. (1982), *Zeolites*, 4, 202
4. Rane, S. J. Satyanara, C. V. V. and Chakrabarty, D. K. (1991), *Appl. Catal.*, 69, 71
5. Breck, W.D. 1974, *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Inc., Cap. 3, USA.
6. Wheeler, A. (1955), *J. Catalysis*. (Dir. Emmett) , 11, 105.
7. Flanigen, E.M., Bennet, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.Y., (1978), *Nature*, 271, 512.
8. Boving; Jon Olv. *Fasta Tillståndet Kemi*; En. Introduction; second ed. 1994.
9. Susana Chow Pangtay; *Petroquímica y la sociedad; La ciencia desde México*, México, 1987.
10. Smart, L. Moore, E. (1995) *Química del Estado Sólido*, Addison Wesley Iberoamericano, Cap.5, 19-221, EUA.
11. Aguilar G. Hernández, M A.; *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Guanajuato, México, pp. 905, 1980.
12. Jerzy y Janues, J. (1996) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(10) 3356-3361.
13. Elizondo, V. N.; Ivanova, I.I.; Romanovskii, B.V.; *Neftekhimiya*, (1989), 29, 756 – 761.
14. Sotelo, J.L., Ugina, M.A., Valverde, J.L., Serrano, D.P. (1996), *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2548- 2554.
15. Derovane, E. G. (1998), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 134, 29-45.
16. Kim, J.H.; Namba, S.; Yashima, T.; Para -selectivity of Zeolites with MFI Structure. Difference between Disproportionation and Alkylation. (1992), *Appl. Catal.*, 83, 51 – 58.
17. Hunger, M., Schenk, U., Weitkamp, J. (1988), *Journal of Catalysis A: Chemical*, 97-109.
18. Takehisa Kunieda, Jong-Ho Kim, and Mika Niwa, Source of Selectivity of p-Xylene Formation in the Toluene Disproportionation over HZSM-5 Zeolites, (1999), *Journal of Catalysis* 188, 431-433.