

18.401

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



* 5 3 0 9 5 6 5 4 0 5 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

OBTENCION CATALITICA

DE MTBE

MEMORIA
QUE PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
PRESENTA

ANTONIO SANCHEZ-MIGALLON BERMEJO

MADRID, 1993

A mi esposa e hija

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de Catedrático Dr. D. Gabriel Ovejero Escudero, a quien expreso mi más sincero agradecimiento.

También quiero expresar mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Ingeniería, Laboratorio de Operaciones Básicas, en quienes encontré en todo momento la colaboración necesaria para la realización de este trabajo; así como todas aquellas personas que con su ayuda han contribuido a la finalización de esta investigación, especialmente mi esposa Raquel.

Asimismo debo citar al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, al que debo mi formación científica y técnica.

Madrid, 1993

GABRIEL OVEJERO ESCUDERO, CATEDRATICO DE INGENIERIA QUIMICA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

CERTIFICA: que el presente trabajo de investigación titulado "Obtención catalítica de MTBE" constituye la memoria que presenta el Licenciado D. Antonio Sánchez-Migallón Bermejo para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo mi dirección.

Para que conste firmo el presente en Madrid a 12 de Febrero de 1993

Gabriel Ovejero Escudero

INDICE

INDICE

1. RESUMEN.	1
2. INTRODUCCION.	7
2.1. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS GASOLINAS.	11
2.1.1. Composición.	11
2.1.2. Aditivos.	14
2.1.3. Propiedades.	15
2.2. GASOLINAS SIN PLOMO.	20
2.2.1. Formulación y especificaciones.	21
2.2.2. Modificaciones en el refino.	23
2.2.3. Adición de compuestos oxigenados.	26
2.3. GENERALIDADES SOBRE EL MTBE.	28
2.3.1. Propiedades y síntesis.	29
2.3.2. Procesos industriales para la obtención de MTBE.	31
2.4. EFECTOS TECNICOS DE LA ADICION DE MTBE A LAS GASOLINAS.	35
2.4.1. Propiedades antidetonantes.	35
2.4.2. Efectos sobre la volatilidad de las mezclas.	37
2.4.3. Efectos sobre la solubilidad de las mezclas.	38
2.4.4. Efectos sobre el funcionamiento del motor.	38
2.4.5. Efectos medioambientales y de seguridad.	38
2.5. UTILIZACION DEL MTBE Y SUS COPRODUCTOS.	40

2.6. ZEOLITAS SINTETICAS.	41
2.6.1. Aplicaciones de las zeolitas.	43
i) Uso de las zeolitas en adsorción.	43
ii) Uso de las zeolitas en intercambiadores iónico.	44
iii) Uso de las zeolitas en catálisis.	44
2.6.2. Parámetros químicos.	45
2.6.3. Parámetros estructurales.	46
i) estructura de las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11.	47
ii) Estructura de la zeolita Y.	48
2.7. RESINAS MACRORRETICULARES.	51
2.7.1. Síntesis y estructura.	51
2.7.2. Elementos que afectan a la actividad catalítica de las resinas macroporosas.	53
i) Grado de reticulación.	54
ii) Area superficial.	54
iii) Tamaño de partícula.	54
iv) Concentración de centros ácidos.	55
v) Estabilidad térmica.	56
2.7.3. Aplicaciones.	56
2.8. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.	57
3.INSTALACION EXPERIMENTAL.	59
3.1. INSTALACION EXPERIMENTAL A PRESION ATMOSFERICA.	61
3.1.1. Sistema de alimentación.	63
3.1.2. Sistema de precalentamiento y reacción.	63
3.1.3. Sistema de recogida y análisis de productos.	64
3.1.4. Sistema de calefacción.	64
3.2. INSTALACION EXPERIMENTAL A PRESIONES SUPERIORES A LA ATMOSFERICA.	66
3.2.1. Sistema de alimentación.	66
3.2.2. Sistema de reacción.	67
3.2.3. Sistema de recogida y análisis de productos.	67
3.2.4. Sistema de calefacción.	69
3.2.5. Sistema de medida y control de la presión.	69

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS.	71
4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS.	73
4.1.1. Gases.	73
4.1.2. Líquidos.	74
4.1.3. Catalizadores.	74
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	75
4.2.1. Planteamiento de un experimento.	75
4.2.2. Preparación de los catalizadores.	76
i) Catalizadores tipo zeolita.	76
ii) Catalizadores tipo amberlita.	77
4.2.3. Desarrollo de un experimento.	77
i) Experimentos a presión atmosférica.	77
ii) Experimentos a presión superior a la atmosférica.	79
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	81
5.1. SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON ZEOLITAS.	85
5.1.1. Experimentos previos.	85
i) Reproducibilidad de resultados.	85
ii) Preparación del catalizador.	86
a) Relación Si/Al.	86
b) Intercambio iónico.	86
- Influencia de la concentración HCl.	86
- Influencia de la temperatura.	87
- Influencia de la relación volumen HCl/ peso Na-Zeolita.	87
- Influencia del tiempo de contacto.	87
c) Calcínación.	87
- Influencia de la temperatura de calcínación.	88
- Influencia del tiempo de calcínación.	88
d) Aglomeración.	88
- Método de preparación.	88
- Proporción de aglomerante.	88
iii) Vida y regeneración de catalizador.	89
iv) Transferencia de materia.	89
a) Difusión externa.	89
b) Difusión interna.	90

5.1.2. Optimaci3n de la s3ntesis de MTBE con zeolita HZSM-5.	90
i) Primer dise1o factorial (2 ³ experimentos).	91
ii) Ascenso por la zona de m1ximo rendimiento en MTBE.	91
iii) Segundo dise1o factorial (2 ² experimentos).	91
iv) Dise1o factorial ampliado (3 ² experimentos).	92
5.1.3. Influencia de las variables de operaci3n.	92
i) Influencia de la relaci3n molar metanol/isobuteno.	92
ii) Influencia de la temperatura.	92
iii) Influencia del tiempo espacial.	93
5.2. SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON AMBERLITAS.	93
5.2.1. Experimentos previos.	93
i) Reproducibilidad de resultados.	93
ii) Vida del catalizador.	93
iii) Transferencia de materia.	94
a) Difusi3n externa.	94
b) Difusi3n interna.	94
5.2.2. Optimaci3n de la s3ntesis de MTBE con la amberlita XN-1010.	95
i) Primer dise1o factorial (2 ³ experimentos).	95
ii) Dise1o factorial ampliado (2 x 3 experimentos).	95
5.2.3. Influencia de las variables de operaci3n.	96
i) Influencia de la relaci3n molar metanol/isobuteno.	96
ii) Influencia de la temperatura.	96
iii) Influencia del tiempo espacial.	96
5.3. SINTESIS DE MTBE EN FASE LIQUIDA.	97
5.3.1. Experimentos previos.	97
i) Reproducibilidad de resultados.	97
ii) Vida del catalizador.	97
iii) Difusi3n externa.	97
5.3.2. Influencia de las variables de operaci3n.	98
i) Influencia de la relaci3n molar metanol/isobuteno.	98
ii) Influencia de la temperatura.	98
iii) Influencia del tiempo espacial.	98
iv) Influencia de la presi3n.	99

6. DISCUSION DE RESULTADOS.	181
6.1. SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON ZEOLITAS.	185
6.1.1. Experimentos previos.	185
i) Reproducibilidad de resultados.	185
ii) Preparación del catalizador.	187
a) Relación Si/Al.	188
b) Intercambio iónico.	195
- Influencia de la concentración HCl.	196
- Influencia de la temperatura.	200
- Influencia de la relación volumen HCl/ peso Na-ZSM-5.	200
- Influencia del tiempo de contacto.	202
c) Calcínación.	206
- Influencia de la temperatura de calcínación.	208
- Influencia del tiempo de calcínación.	210
d) Aglomeración.	212
- Método de preparación.	215
- Proporción de aglomerante.	221
iii) Vida y regeneración del catalizador.	225
iv) Transferencia de materia.	234
a) Difusión externa.	234
b) Difusión interna.	238
6.1.2. Optimación de la síntesis de MTBE con zeolita HZSM-5.	242
i) Primer diseño factorial (2^3 experimentos).	243
ii) Ascenso por la zona de máximo rendimiento en MTBE.	252
iii) Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).	254
iv) Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).	261
v) Optimización de las variables de operación.	267
6.1.3. Influencia de las variables de operación.	269
i) Influencia de la relación molar metanol/isobuteno.	272
ii) Influencia de la temperatura.	277
iii) Influencia del tiempo espacial.	281

6.2. SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON AMBERLITAS.	287
6.2.1. Experimentos previos.	287
1) Reproducibilidad de resultados.	287
ii) Vida del catalizador.	290
iii) Transferencia de materia.	298
a) Difusión externa.	298
b) Difusión interna.	302
6.2.2. Optimización de la síntesis de MTBE con la amberlita XN-1010.	306
1) Primer diseño factorial (2 ³ experimentos).	307
ii) Diseño factorial ampliado (2 x 3 experimentos).	315
iii) Optimización de las variables de operación.	317
6.2.3. Influencia de las variables de operación.	320
1) Influencia de la relación molar metanol/isobuteno.	322
ii) Influencia de la temperatura.	328
iii) Influencia del tiempo espacial.	332
6.3. SINTESIS DE MTBE EN FASE LIQUIDA.	338
6.3.1. Experimentos previos.	338
1) Reproducibilidad de resultados.	338
ii) Vida del catalizador.	341
iii) Difusión externa.	343
6.3.2. Influencia de las variables de operación en fase líquida.	346
1) Influencia de la relación molar metanol/isobuteno.	346
ii) Influencia de la temperatura.	350
iii) Influencia del tiempo espacial.	353
iv) Influencia de la presión.	353
 7. CONCLUSIONES.	 359
 8. RECOMENDACIONES.	 367

9. APENDICES.	371
9.1. CATALIZADORES.	373
9.1.1. Catalizadores tipo zeolita.	373
i) Caracterización de las zeolitas.	374
ii) Preparación de las zeolitas.	377
iii) Caracterización de los catalizadores tipo zeolita.	380
9.1.2. Catalizadores tipo amberlita.	382
i) Preparación de las amberlitas.	382
ii) Caracterización de los catalizadores tipo amberlita.	383
9.1.3. Técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores.	384
i) Espectroscopía de absorción atómica.	384
ii) Difracción de rayos X.	385
iv) Microscopía electrónica de barrido.	385
v) Microscopía electrónica de transmisión.	386
vi) Termogravimetría.	386
vii) Superficie específica.	387
viii) Densidad aparente.	387
9.2. METODOS DE ANALISIS.	388
9.2.1. Análisis de productos gaseosos.	388
9.2.2. Análisis de productos líquidos.	392
9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO.	396
9.4. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.	401
9.4.1. Diseños factoriales a dos niveles.	403
i) Cálculo de las influencias de las variables e interacciones.	404
ii) Significación de los efectos.	408
iii) Efecto de curvatura.	414
9.4.2. Diseños factoriales ampliados.	415
i) Diseños factoriales a tres o más niveles.	416
ii) Diseños factoriales compuestos.	417
10. BIBLIOGRAFIA.	419

RESUMEN

1

1

RESUMEN

La investigación motivo del presente trabajo forma parte de un programa en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la obtención catalítica de metil *terc*-butil éter (MTBE) a partir de metanol e isobuteno.

La preocupación actual por mejorar la calidad del medio ambiente se manifiesta en una legislación cada vez más estricta en el nivel de contaminantes en los gases de emisión de automóviles. Comprobada la toxicidad de los compuestos órgano-plomados, existe una clara tendencia a nivel mundial de supresión de este tipo de aditivos antidetonantes en las gasolinas comerciales, lo cual ha obligado la búsqueda de otros compuestos sustitutivos. Entre ellos destaca el MTBE, éter asimétrico, idóneo como elevador del índice de octano de las mezclas de gasolinas y que no presenta problemas de contaminación ni toxicidad.

La obtención de MTBE supone el aprovechamiento de la fracción C_4 obtenida como subproducto en las unidades de FCC (fluid catalytic craking), SC (steam crackers) y en unidades de deshidrogenación de hidrocarburos saturados del rango de C_4 .

Por todo ello se consideró interesante iniciar un estudio sobre la conversión de metanol e isobuteno en MTBE, utilizando catalizadores tipo zeolita (HZSM-5, HZSM-11 e HY) y catalizadores tipo resinas de intercambio

iónico (A-15, XN-1010 e IR-120).

A tal efecto se desarrolló un programa de investigación que incluía las siguientes etapas:

- Estudio de la reacción de síntesis de MTBE en fase gas con catalizadores tipo zeolita, analizando las variables de operación y seleccionando el catalizador más ventajoso entre los utilizados.
- Estudio de la síntesis de MTBE en fase gas con catalizadores tipo resinas de intercambio iónico, analizando las variables de operación y seleccionando el catalizador óptimo entre los utilizados.
- Estudio de la influencia de las distintas variables de operación en la obtención de MTBE en fase líquida con los catalizadores previamente seleccionados.

Los experimentos se realizaron en reactores integrales de lecho fijo en acero inoxidable, provistos de los accesorios necesarios para la medida y control de las distintas variables de operación. El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases.

Se analizaron las condiciones de intercambio iónico, calcinación, aglomeración con montomorillonita sódica de las zeolitas, con el fin de obtener el método de preparación de los diferentes catalizadores tipo zeolita. Se comprobó que los catalizadores no tienen limitaciones difusionales en los intervalos estudiados, caudal de metanol entre 0.8 y 5.8 g/min y tamaño de partícula entre 0.3 y 1.2 mm.

Se estudió la actividad de los tres catalizadores en función de tiempo de operación (30 h), observándose que las zeolitas HZSM-11 e HY sufrían pérdidas de actividad en el intervalo de tiempo estudiado, que recuperaban con una etapa de regeneración con aire.

La relación molar metanol/isobuteno, estudiada en el intervalo 0.4-1.4, afectó a la selectividad del proceso. En todos los casos su aumento ocasionaba un descenso en el rendimiento en MTBE.

La influencia de la temperatura se estudió en el intervalo 70-100°C para las zeolitas HZSM-5 y HZSM-11, y en el intervalo 70-120°C para la zeolita HY. En todos los casos se detectó un máximo en el rendimiento en MTBE que corresponde a temperaturas en torno a los 80°C para las zeolitas HZSM-5 y HZSM-11 y alrededor de los 100°C para la zeolita HY.

El tiempo espacial se varió entre 1.4 y 2.0 h observándose que existe un máximo en el rendimiento en MTBE a tiempos espaciales de 1.8 h para los catalizadores HZSM-5 y HZSM-11, y de 1.9 h para la zeolita HY.

Después del estudio y la optimación de las variables de operación se llegó a la conclusión que el catalizador HZSM-5 es la zeolita de entre las utilizadas, que mayores ventajas presentaba para la síntesis de MTBE en fase gas. Con ella, se obtuvo un rendimiento en MTBE del 56.5% y una selectividad a MTBE superior al 98%.

Ninguno de los catalizadores tipo resinas de intercambio iónico presentó problemas difusionales de importancia en los intervalos estudiados, caudal de metanol entre 0.8 y 5.8 g/min y tamaño de partícula entre 0.3 y 1.2 mm. Tampoco se observaron fenómenos de desactivación en el intervalo de tiempo de operación estudiado (30 h).

La relación molar metanol/isobuteno, estudiada en el intervalo 0.9-1.8, influyó notablemente en la selectividad del proceso. En todos los casos su aumento ocasionaba un incremento en el rendimiento en MTBE, además de un descenso de las reacciones secundarias indeseables.

La influencia de la temperatura se estudió en el intervalo 40-90°C para las tres amberlitas; XN-1010, 15 e IR-120. En todos los casos se detectó un máximo en el rendimiento en MTBE que corresponde a temperaturas en torno a los 60°C. Se observó que la formación de subproductos aumentaba con la temperatura.

El tiempo espacial se varió entre 0.9 y 2.1 h observándose que existía un máximo en el rendimiento en MTBE a tiempos espaciales de 1.5 h, 1.7 h y 2.0 h para los catalizadores amberlita 15, XN-1010 e IR-120, respectivamente.

Después del estudio y la optimación de las variables de operación se llegó a la conclusión que el catalizador XN-1010 es la amberlita de entre las utilizadas, que mayores ventajas presentaba para la síntesis de MTBE en fase gas. Con ella, se obtuvo un rendimiento en MTBE del 86.6% y una selectividad a MTBE superior al 99%.

Se comprobó que en fase líquida no existen limitaciones difusionales en la capa laminar para los dos catalizadores seleccionados. El catalizador amberlita XN-1010 no experimentó fenómenos de desactivación en el intervalo de tiempos estudiado (50 h). Por el contrario se observó una ligera caída de la actividad con el catalizador HZSM-5, que se recuperaba tras un proceso de regeneración con aire.

Un aumento de la relación molar metanol/isobuteno, estudiada en el intervalo 0.7-1.3 para la zeolita HZSM-5, ocasionaba un descenso del rendimiento en MTBE. Con la amberlita XN-1010 no se observó una variación significativa en la actividad del proceso.

La influencia de la temperatura se estudió en el intervalo 85-105°C y 55-85°C, para los catalizadores HZSM-5 y XN-1010, respectivamente. Se observó que el rendimiento en MTBE aumentó con la temperatura al utilizar la zeolita HZSM-5, obteniéndose selectividades a MTBE del 100%. Con la amberlita XN-1010 no se detectó ninguna variación importante en los parámetros característicos de reacción en el intervalo de temperaturas estudiado.

El tiempo espacial se varió entre 0.3 y 0.9 h observándose un aumento del rendimiento en MTBE con el tiempo espacial para el catalizador HZSM-5. De nuevo no se observó influencia significativa en la actividad con la amberlita XN-1010. La presión no tuvo influencia en los parámetros de reacción con ambos catalizadores.

Con la amberlita XN-1010 se obtuvieron rendimientos en MTBE superiores al 97% y con la zeolita HZSM-5, selectividades a MTBE en la mayoría de los casos cercanas al 100%.

INTRODUCCION

2

2

INTRODUCCION

Durante largo tiempo la evolución del mercado de las gasolinas ha venido fijado por las siguientes claves:

- Necesidad de reducir la dependencia del petróleo y optimizar el aprovechamiento de los crudos.
- La tendencia de la industria automovilística a mejorar el aprovechamiento energético de las gasolinas elevando la razón de compresión de los motores.
- La existencia en numerosos países de legislaciones anticontaminantes restrictivas que obligan a reducir el nivel de plomo en las gasolinas de automoción.

La satisfacción de estas necesidades requiere nuevos objetivos en la producción de gasolinas que obligan a un importante esfuerzo en la nueva planificación de los procesos de fabricación:

- Mantener un elevado número de octano (NO)* a fin de lograr un buen nivel antidetonante y un rendimiento óptimo del motor.

* Se define número de octano (NO) de una gasolina como el porcentaje de isoctano que contiene una mezcla de isoctano/n-heptano con la misma cantidad detonante.

- Reducir la emisión de productos contaminantes derivados del plomo, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, etc.

Tradicionalmente se ha venido utilizando compuestos de plomo que, añadidos en pequeñas proporciones a la gasolina, contribuyen notablemente a aumentar su número de octano. Sin embargo su utilización tiende a reducirse debido a su toxicidad y al poder desactivante que ejerce sobre los catalizadores que, instalados en los tubos de escape en los automóviles, rebajan la emisión de los contaminantes atmosféricos producidos en la combustión de la gasolina (Hernández, 1988).

En consecuencia, la CE, junto al Japón y los EEUU, han introducido estrictas legislaciones sobre el contenido en plomo de las gasolinas; en EEUU, la Environmental Protection Agency (EPA) restringió a partir del 1985, el nivel de plomo en las gasolinas desde 0.5 g/l hasta 0.1 g/l, pretendiendo que a partir de 1990 fuera limitada a 0.013 g/l (Morris, 1987). En nuestro país se ha fijado un límite máximo de 0.15 g/l a partir de Junio de 1991 (Martinez, 1990).

En un futuro próximo se prevé que toda la gasolina comercial deberá estar exenta de aditivos de plomo, aromáticos e hidrocarburos con un punto de ebullición superior a 150°C, así como se asegura la presencia de oxígeno, no menor del 2%, en la nueva formulación de las gasolinas (Unzelman, 1991). Como consecuencia de la progresiva eliminación del aditivo de plomo en las gasolinas se han estudiado diferentes estrategias para compensar el efecto conseguido por este aditivo antidetonante: reformado catalítico, isomerización, alquilación, etc. o utilización de productos orgánicos oxigenados como alcoholes, éteres que mejoran el número de octano sin plantear problemas de contaminación como los derivados de plomo. (Tejero, 1988).

El metil *terc*-butil éter (MTBE) destaca por sus propiedades entre las sustancias propuestas como nuevos componentes de las gasolinas. Esto ha desencadenado un gran interés por la utilización de dicho compuesto como sustituto de los derivados plomados en las gasolinas de automoción. De hecho la capacidad de la CE de MTBE se ha duplicado, pasando de 2.2 MM T en 1989 a 4 MM T en 1992.

2.1. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS GASOLINAS

No es un asunto simple fabricar una gasolina adaptada a las especificaciones exigidas por la actual tecnología. La materia prima, el crudo, contiene una cantidad limitada de productos aptos para la formulación de la gasolina. En consecuencia han de seleccionarse ciertos tipos de hidrocarburos del crudo y convertirlos en otros más adecuados como componentes de las gasolinas.

2.1.1. COMPOSICION

Una gasolina comercial es una mezcla de hidrocarburos procedentes del petróleo a la cual se añaden otras sustancias químicas que reciben el nombre de aditivos. Entre ellos figuran antidetonantes, antioxidantes, acomplejantes de metales, agentes antiherrumbre, anticongelantes, detergentes, lubricantes y colorantes.

La tabla 2.1. recoge las características más importantes de las principales fracciones disponibles en refinería para la formulación de gasolinas. De todos los componentes citados, el reformado y la nafta de craqueo, son los básicos a la hora de formular las gasolinas actuales, siendo el resto productos complementarios y que contribuyen a que estas satisfagan las especificaciones vigentes.

La gasolina de destilación directa está comprendida entre los límites 30-205°C. En este intervalo, los compuestos parafínicos que aparecen van del pentano al decano, disminuyendo su calidad antidetonante al aumentar su peso molecular. Para obtener mayor cantidad de gasolina y de mejor calidad que la que existe en el crudo y que se obtiene por destilación directa, se recurre a distintos procesos que convierten en gasolina, fracciones más pesadas o gases.

- Craqueo térmico: Los hidrocarburos más pesados que las gasolinas se craquean mediante una combinación de calor y presión. La gasolina obtenida contiene olefinas, isoparafinas y aromáticos, todos con buenas propiedades antidetonantes.

Tabla 2.1
Principales componentes de la gasolinas.
(Delgado, 1988)

Componentes	Proceso	Rango de ebullición °C
I. Parafínicos		
Butano	Destilación de crudo	0
	Procesos de conversión	
Isopentano	Destilación de crudo	27
	Procesos de conversión	
	Isomerización de n-pentano	
Alquilatos	Proceso de alquilación	40-150
Isomerizado	Proceso de isomerización	40-70
Nafta de destilación directa	Destilación de crudo	30-100
Hydrocraqueo	Proceso de hydrocraqueo	40-200
II. Olefínicos		
Reformado térmico	Proceso de reformado térmico	40-200
Nafta catalítica	Proceso del craqueo catalítico	40-200
Nafta del craqueo con vapor	Proceso del craqueo con vapor	40-200
Nafta polímera	Proceso de polimerización de olefinas	60-200
III. Aromáticos		
Reformado catalítico	Proceso de reformado catalítico	40-200
Gasolina de pirólisis	Proceso de obtención de etileno	40-200

- Craqueo catalítico: Utilizando catalizadores ácidos de muy diferentes tipos se provoca la ruptura de los hidrocarburos más pesados, obteniéndose un producto que tiene muy buenas propiedades antidetonantes ya que posee aceptables cantidades de isoparafinas, olefinas y aromáticos y se reduce el contenido en azufre. Hoy en día se utiliza mucho el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado.
- Reformado catalítico: Se convierten los productos pesados de las gasolinas en otros de elevado número de octano. La reacción se hace en presencia de hidrógeno y con un catalizador soportado con metal noble. Se obtiene una gasolina con alto contenido en parafinas de cadena ramificada y aromáticos de bajo punto de ebullición. La mayor parte del azufre se elimina en forma de sulfuro de hidrógeno durante la propia reacción.
- Polimerización: Se combinan dos o más hidrocarburos ligeros para formar un líquido adecuado como componente de la gasolina, en presencia de hidrógeno. Los catalizadores usados son ácido sulfúrico, ácido fosfórico, pirofosfato de cobre y tierra activada. El principal problema radica en la imposibilidad de polimerizar compuestos parafínicos saturados como *n*-propano o *n*-butano que se encuentran en un alto porcentaje en el gas de refinería.
- Alquilación: Semejante a la polimerización excepto en que se combinan una olefina con una isoparafina sin necesidad de hidrogenación. El producto final se denomina alquilato, compuesto de isómeros parafínicos de excelente calidad antidetonante. El catalizador utilizado es ácido sulfúrico y fluorhídrico.
- Isomerización: Transforma *n*-parafinas en isoparafinas con cloruro de aluminio, ácido clorhídrico o platino como catalizador.
- Aromatización: Convierte *n*-hexano y *n*-heptano en benceno y tolueno respectivamente.

- Hidro craqueo: Se produce un hidro craqueo selectivo de naftas que producen nafta ligera, rica en isopentano e isohexano. Se utiliza para ajustar la presión de vapor Reid en la formulación de las gasolinas.

- Otros procesos para la obtención de gasolinas: A partir de las olefinas C_3 y C_4 obtenidas en el proceso de craqueo con vapor, se obtienen productos del rango de las gasolinas mediante los siguientes procesos:
 - Hidrogenación.
 - Dimerización.
 - Polimerización.

Previo a la mezcla de los componentes de las gasolinas puede requerirse un tratamiento adicional para eliminar azufre. Ciertos compuestos de este elemento pueden ser corrosivos para el equipo de refinería o para los tanques de almacenamiento, y dar a la gasolina mal olor o poca estabilidad. Por otro lado, hay que considerar el efecto contaminante que ejerce sobre la atmósfera el SO_2 producido en la combustión de la gasolina y su posible transformación en SO_3 , responsable directo de la denominada lluvia ácida.

2.1.2. ADITIVOS

Los tipos más importantes de aditivos que puede contener una gasolina son:

- Inhibidores: Son compuestos que impiden que los hidrocarburos inestables absorban oxígeno o que se asocien unos con otros para formar, por polimerización, compuestos resinosos. También se utilizan desactivadores metálicos que evitan que durante los largos periodos de almacenamiento, el metal del tanque pueda actuar como catalizador que acelere la formación de gomas (Delgado, 1988).

- Detergentes: Son sustancias que mantienen el carburador y las válvulas de admisión limpias. De esta manera se posibilita una combustión perfecta, con la consiguiente reducción de la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos sin quemar.

- Colorantes: Sirven para identificar las gasolinas. Se usan en dosis muy pequeñas con el fin que no obstruyan el carburador o creen depósitos en los motores.

- Antidetonaantes: Elevan el número de octano de la gasolina evitando la detonación durante el periodo de compresión. El más utilizado es el plomo tetraetilo (TEL), que es un líquido aceitoso de olor dulce. Destila a una temperatura de unos 200°C, tiene una densidad de 1.62 y es muy venenoso. Se le añaden dicloruros y dibromuros de etileno que permiten la eliminación del plomo en forma de dicloruros y dibromuros de plomo volátiles, que son expulsados con los gases de escape del motor. El inconveniente de estos aditivos de plomo es la desactivación del cartucho catalítico anticontaminante colocado en los tubos de escape de los automóviles y sus efectos nocivos para la salud.

2.1.3. PROPIEDADES

En general, para que una gasolina sea aceptable comercialmente, debe poseer (Tejero, 1987):

- Volatilidad adecuada al clima y altitud de la zona donde va ser distribuida.

- Número de octano adecuado.

- Poca capacidad de formación de gomas.

- Carecer de capacidad corrosiva.

Por otro lado, resulta imprescindible que al formular una gasolina se llegue a un compromiso entre las propiedades requeridas por el carburante y las exigencias del motor. En la tabla 2.2 se resumen tales exigencias y la correspondiente calidad de la gasolina (Tejero, 1987). Fundamentalmente se pretende que en el motor se produzca una combustión eficaz para aprovechar al máximo la energía disponible en el combustible, lo que exige que la gasolina disponga de un adecuado poder antidetonante, con elevados números de octano, que eviten las combustiones irregulares de la mezcla carburada.

Este poder antidetonante de la gasolina puede aumentarse mediante el empleo de aditivos a base de plomo. La industria del petróleo ha venido utilizando diversos compuestos orgánicos de plomo, por ser el sistema más económico para elevar el número de octano de las gasolinas al nivel adecuado a las necesidades de los automóviles.

Para dar un valor a la antidetonancia de las distintas gasolinas, en el año 1930 se creó el denominado número de octano (NO). Una gasolina tienen un NO "x", cuando este combustible introducido en un motor de ensayo, provoca una detonación equivalente a la observada por una mezcla de x partes en volumen de isoctano y (100-x) de n-heptano. EL número de octano pueden determinarse en dos motores según el método MOTOR (NOM) ó el método RESEARCH (NOR). En la tabla 2.3 se dan las condiciones de trabajo de ambos motores.

La detonación se puede definir como una explosión incontrolada e instantánea de la última porción de la mezcla combustible que queda sin arder en la cámara de combustión. Debido a ello se origina una elevación de la presión que produce picado de las bielas y pérdidas de calor en la cámara de combustión con la consiguiente pérdida de potencia. Además del ruido y la pérdida de potencia, la detonación calienta en exceso los pistones, las bujías y las válvulas y promueve la posterior detonación y la preignición que en algunos casos extremos llega hasta a romper los pistones. La detonación se evita usando gasolinas de adecuado número de octano. La mayoría de los motores de gran compresión, cuando se ajustan para dar la máxima potencia y economía, requieren gasolinas de 90-100 NO (Lopez de Miguel, 1978).

Tabla 2.2

Exigencias del motor y propiedades del carburante.

Exigencia del motor	Propiedad del carburante	Otras propiedades asociadas
Buen encendido en frío.	Evaporación fácil a baja temperatura. Temperatura inicial de destilación baja.	Formación de burbujas de vapor.
Rápido calentamiento, aceleración suave y adecuada distribución a los cilindros.	Evaporación en cantidades crecientes al elevar la temperatura. Elevador poder calorífico.	El 50 por 100 de la destilación debe realizarse a baja temperatura. Bajo calor de evaporación.
Evitar el vapor lock y pérdidas excesivas por evaporación en el depósito de gasolina.	Presión de vapor adecuada.	Añadir o extraer butano según las estaciones.
Buena distribución de gasolina a los cilindros e impedir la dilución del aceite del cárter.	Mínimo de materiales de alto punto de ebullición.	Poca formación de depósitos.
Consumo económico.	Alto poder calorífico.	Punto medio de ebullición alto. Buena propagación de llama.
Impedir la detonación.	Elevado número de octano.	Relación de compresión alta. Elevado porcentaje de aromáticos, isoparafinas, olefinas o alcoholes.
Buena distribución del número de octano en cada cilindro.	Baja diferencia. NOR-NOM.	Buena distribución del número de octano a lo largo de la curva de destilación.
Contaminación aceptable.	Punto medio de ebullición bajo. Bajo contenido en aromáticos. Contenido en alcoholes alto.	Buena relación aire/combustible. Baja temperatura de llama.
Buena estabilidad del combustible.	Bajo contenido en agua. Alto contenido en aromáticos. Resistencia a la oxidación en almacenamiento.	Estabilidad a baja temperatura.
Poca corrosión y agresividad a los plásticos.	Bajo contenido en metanol y agua. Contenido en azufre prácticamente nulo.	

Tabla 2.3.

Condiciones de trabajo de los motores en los métodos motor y research.

	Método MOTOR	Método RESEARCH
Método	ASTM-D-2.700	ASTM-D-2.699
Velocidad del motor	900 ± 9 r.p.m.	600 ± 6 r.p.m.
Temperatura de mezcla	150°C	No controlada
Temperatura del aire de entrada	24-42°C	52°C
Humedad	25-50 g/kg aire seco	25-50 g/kg aire seco
Ajuste del carburador	Máximo golpeteo	Máximo golpeteo
Temperatura del refrigerante	98-102°C	98-102°C
Presión del aceite	1.75-2.10 kg/cm ²	1.75-2.10 kg/cm ²
Viscosidad del aceite	SAE 30	SAE 30
Temperatura del aceite	58°C ± 8	58°C ± 8

Existe una estricta relación entre la composición química de una gasolina y su poder antidetonante, pudiéndose afirmar que el número de octano aumenta en los siguientes casos:

- Al disminuir el peso molecular.
- Al aumentar las ramificaciones de la cadena principal.
- Cuanto más cerca de los extremos estén las ramificaciones.
- Al poseer mayor insaturación y cuanto más centrada esté esta.
- Al incrementar la ciclación.
- Al aumentar la insaturación de la ciclación.

Es también importante en una gasolina el control de su volatilidad, ligada sobre todo al comportamiento en los momentos de arranque y

conducción, tanto en frío como en caliente. La volatilidad es una medida de la tendencia que tiene la gasolina a cambiar de estado líquido a vapor bajo condiciones prescritas. Se puede analizar como afectan al motor las distintas fracciones de las gasolinas que constituyen su curva de destilación, análisis que se muestra en la figura 2.1.

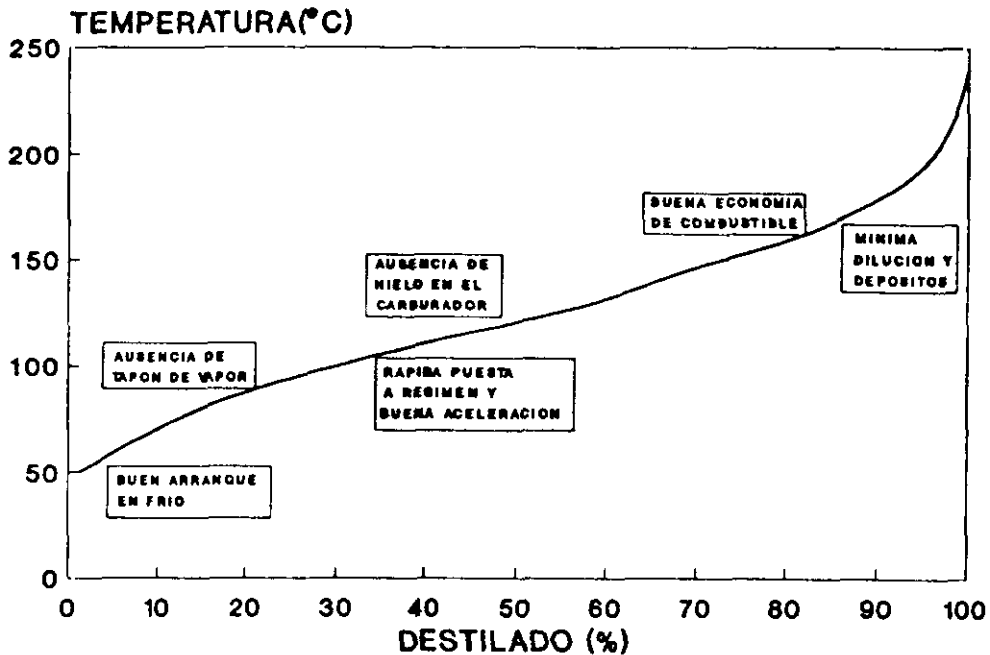


Figura 2.1

Influencia de la curva de destilación de la gasolina con el comportamiento del motor

Una fácil evaporación posibilita un rápido arranque, pero si es muy alta puede aparecer el fenómeno de *vapor lock*, que es una parcial o completa supresión del flujo de gasolina, causada por la formación de vapores de gasolina. Por otro lado, la progresiva evaporación en cantidades crecientes a medida que sube la temperatura permite una suave aceleración y adecuada distribución de la mezcla en los cilindros. Esta característica también es favorecida con la presencia mínima de compuestos de alto punto de ebullición con los que existe el riesgo de mala combustión y dilución del aceite de los pistones (Delgado, 1988).

La presión de vapor Reid, presión de vapor a 37.8°C determinada en un volumen de aire cuatro veces superior al de líquido, no debe ser muy

elevada para evitar tanto pérdidas excesivas por evaporación en los tanques de almacenamiento en las refinerías y en el depósito de gasolina de los automóviles como fenómenos de vapor lock, sobre todo en verano. El rango de presión de vapor especificado debe estar entre 48 y 78 kPa, dependiendo de la época del año.

Igualmente es necesario controlar el nivel de azufre en la gasolina ya que es corrosivo, da mal olor a la gasolina, produce depósitos y disminuye la actividad de los aditivos de plomo. También hay que controlar el contenido en gomas, formadas por polimerización de hidrocarburos inestables, ya que se ha demostrado que contribuyen a la formación de depósitos en la cámara de combustión y en los pistones de los motores.

2.2. GASOLINAS SIN PLOMO

La CE junto al Japón y los EEUU, están introduciendo estrictas normas anticontaminantes para la protección del medio ambiente, algunas de las cuales afectan a la emisión de los vehículos. Ello afecta tanto a la industria del automóvil como la del refino. La industria del automóvil ha introducido importantes cambios en el diseño de las unidades motrices y la instalación de sistemas catalíticos en el tubo de escape que transforman los contaminantes producidos (CO, HC y NO_x) en productos que no sean perjudiciales al medio ambiente.

La respuesta de la industria del refino es producir y comercializar gasolinas con poco o nada de plomo ya que las sales de plomo originadas en la combustión del plomo orgánico contenido en las gasolinas actuales inhiben la acción de los catalizadores anticontaminantes. En consecuencia, las refinerías deberán afrontar esta necesidad para preparar las nuevas gasolinas sin plomo, teniendo que recurrir a modificaciones en los componentes actuales e introduciendo otros que complementen a los existentes.

2.2.1. FORMULACION Y ESPECIFICACIONES

Desde mediados de los años 70, en EEUU se ha venido realizando un programa de reducción y posterior eliminación del nivel de plomo en las gasolinas de automoción. Por lo que respecta a Europa, el país pionero en el control del plomo ha sido Alemania Federal que ya en 1972 situó en 0.4 g/l el contenido máximo y en 1976 a 0.15 g/l, que es el límite legal vigente.

La iniciativa comunitaria tiene su reflejo legal en la directiva de Junio de 1978 que especifica una banda de fluctuación de 0.4 a 0.15 g/l. Posteriormente, la Directiva Comunitaria de Marzo de 1985 definió la "Gasolina sin plomo" como una gasolina que no debe contener componentes de plomo en cantidad superior a 0.013 g Pb/l, fija los números de octano mínimos de esta gasolina "Premium" en 95 NOR y 85 NOM. Así mismo, determinó el contenido máximo permitido en benceno en el 5% en volumen.

Las especificaciones de las gasolinas españolas están recogidas en el RD 1485 de 4.12.87 (B.O.E de 5.12.87) y se resumen en la tabla 2.4. Estableciéndose posteriormente (RD 1513 de 9.12.88; B.O.E. de 19.12.88) que el contenido de plomo de las gasolinas será como máximo de 0.15 g Pb/l a partir de Junio de 1991.

La adopción de estas directrices por los países comunitarios ocasionará un rápido incremento en el consumo de gasolina sin plomo. En la figura 2.2 se muestran las previsiones de consumo de gasolina sin plomo como porcentaje del total, a partir de la entrada en vigor de los nuevos máximos de emisión (Grifán, 1986).

En todos los países europeos está ya disponible algún tipo de gasolina sin plomo. Desde el inicio de su comercialización, Junio de 1989, habrá un periodo de diez o quince años de duración, en el que se dispondrá tanto de gasolinas con plomo como sin plomo para satisfacer las necesidades de los vehículos en uso (De Frutos, 1988).

La formulación de las gasolinas sin plomo puede hacerse en base a las fracciones de refinería citadas anteriormente, pero utilizando con toda seguridad, productos de mayor número de octano que los empleados en las gasolinas con plomo actuales.

Tabla 2.4

Especificaciones de las gasolinas españolas.

Características	Gasolina 92 NO	Gasolina 97 NO	Gasolina sin plomo
Densidad a 15°C (g/l)			
Máxima	0.760	0.780	0.785
Mínima	0.710	0.720	0.735
Color	Rojo	Amarillo	Verde
Destilación			
Punto inicial (°C)	Anotar	Anotar	Anotar
Evaporado a 70°C (%Volumen)	10-45	10-45	10-45
Evaporado a 100°C (%Volumen)	30-70	30-70	30-70
Evaporado a 180°C (%Volumen)	80	80	80
Punto final máximo (°C)	210	210	210
Residuo máximo (%Volumen)	2	2	2
Pérdida máxima (%Volumen)	1.5	1.5	1.5
Presión de vapor Reid (kPa)			
Invierno (1.11-31.3)	55-78	55-78	55-78
Verano (1.4-31.10)	48-64	48-64	48-64
Azufre máximo (%Peso)	0.13	0.13	0.10
Corrosión, 3h a 50°C (ASTM)	1 b	1 b	1 b
Periodo de inducción (min)	240	240	240
Gomas máximas (mg/100 ml)	5	5	5
Plomo máximo (g/l)	0.40	0.40	0.013
Benceno (%Volumen)	5.0	5.0	5.0
Número de octano research (NOR)	92	97	95
Número de octano motor (NOM)	82	87	85
Aditivos	Autorizados, en tipo y cantidad, por los Ministerios de Economía y Hacienda e Industria y Energía.		

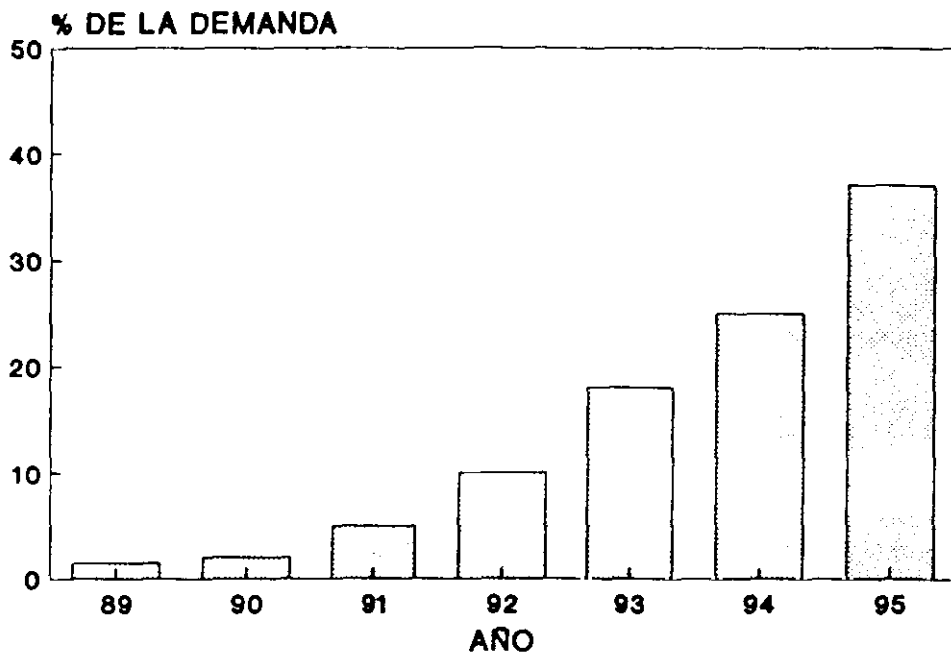


Figura 2.2

Previsión de la demanda de gasolina sin plomo en la CE.

2.2.2. MODIFICACIONES EN EL REFINO

La fabricación de gasolina sin plomo "Premiun" NOR 95/NOM 85 requerirá elevar los números de octano empleados actualmente en 3-5 unidades, lo que significará mayores exigencias en los procesos de reformado y craqueo catalíticos, así como la introducción en las refinerías de otros componentes más activos.

En la tabla 2.5 se reflejan las composiciones aproximadas de la gasolina en EEUU en tres años diferentes: 1979 con un consumo irrelevante de gasolina sin plomo, 1987 donde ésta representa ya el 80% del mercado, y 1993, en el que se prevé habrá desaparecido la gasolina con plomo (Unzelman, 1988).

Tabla 2.5

Composiciones aproximadas de las gasolinas en EEUU

Componentes	1979		1987		1993	
	%	$\frac{R+M}{2}$	%	$\frac{R+M}{2}$	%	$\frac{R+M}{2}$
Butanos	6.0	91-93	7.0	91-93	6.0	91-93
Nafta ligera	12.0	55-75	4.5	55-75	-	-
Isomerato	-	-	3.5	90-88	10.0	82-88
Nafta de craqueo	35.0	84-88	35.5	84-89	35.0	85-90
Nafta de hidrocraqueo	3.0	85-87	2.5	85.87	2.5	85.87
Nafta de "Coking"	2.0	60-70	1.0	60-70	-	-
Alquilato	10.0	90-94	11.0	90-94	12.0	90-94
Reformado	32.0	81-96	34.0	86-96	33.0	90-96
MTBE	-	-	1.0	106-110	1.5	106-110
Número de octano claro medio*		82.9		87.8		89.8
Contenido medio en aromáticos		21.8		31.5		33.0

El aumento en el número de octano claro medio ha sido de cinco unidades entre 1979 y 1987 y deberá aumentar todavía dos unidades más para situarse en 90 tal como requieren las especificaciones previstas. Este cambio en el número de octano claro supone dejar de utilizar como componentes las naftas de destilación y de coking, aumentar los poderes antidetonantes del reformado y de la nafta de craqueo catalítico e incrementar la proporción de alquilato.

Como consecuencia, estos cambios han supuesto asimismo un incremento notable en el contenido de hidrocarburos aromáticos, del orden del 10%. Este incremento, beneficioso desde el punto de vista del número de octano, puede resultar perjudicial para el medio ambiente por la mayor contribución a la emisión de contaminantes.

* Se define número de octano claro como la media aritmética entre el número de octano motor (NOM) y el número de octano research (NOR).

La EPA ha fijado un máximo de 25-30% volumen de aromáticos con un 0.5-1.0% volumen de benceno para la gasolina en EEUU en el año 1991, prevyéndose un contenido nunca inferior del 2% en oxígeno para el año 1995 por razones anticontaminantes (Unzelman, 1990,1991)

Por lo tanto para un futuro inmediato será necesario disponer de:

- Unidades de reformado catalítico aptas para obtener productos de mayor número de octano. La mayor severidad en el reformado catalítico permite alcanzar reformados de 100-102 NOR. Esto es posible gracias al desarrollo de nuevos catalizadores más activos y selectivos, y a la introducción de modernas unidades de regeneración continua del catalizador. El grave inconveniente es la disminución de la producción de gasolina al incrementar la severidad del reformado.
- Catalizadores más selectivos que den lugar a naftas de craqueo más antidetonantes, lográndose aumentos en 1-2 puntos.
- Unidades de isomerización que mejoren la calidad de la nafta de destilación.
- Procesos de alquilación en los que los alquilatos obtenidos presenten altos números de octano tanto NOR como NOM.
- Uso de oxigenados (alcoholes y éteres asimétricos) como compuestos de mezcla, en cantidades variables en función de la composición base de la gasolina.

Todas estas variaciones influirán en la gasolina final, fundamentalmente en su volatilidad. Habrá asimismo un aumento de la densidad y la incorporación de los compuestos oxigenados contribuirá a reducir el nivel de aromáticos de la gasolina.

2.2.3. ADICION DE COMPUESTOS OXIGENADOS

La eliminación de los aditivos de plomo antidetonantes en la formulación de las gasolinas ha dado lugar a la búsqueda de nuevos compuestos que actúen como elevador del número de octano de las mismas.

Se ha propuesto la utilización de compuestos oxigenados, alcoholes y éteres asimétricos como componentes de mezcla de la gasolina, debido al elevado poder antidetonante que presentan. La relación de compuestos oxigenados, así como las proporciones permitidas en la formulación de las gasolinas están recogidas en la directiva 85/536/CEE. En la tabla 2.6 se indican las características de los principales compuestos oxigenados utilizados en la formulación de las gasolinas.

1. Alcoholes.

Los alcoholes son sustancias de fácil disponibilidad, a pesar de lo cual presentan una serie de desventajas que desaconsejan su utilización:

- Elevada solubilidad en agua (especialmente acusada en el metanol) que puede provocar separación de fases.
- Aumento de la volatilidad a baja temperatura, siendo mayor la tendencia a la formación de *vapor lock*.
- Su alto calor latente dificulta el arranque en frío.
- Ataque a metales utilizados en la fabricación de vehículos como el Pb, Al, Mg, etc.
- Presentan problemas de hinchamiento de plásticos y gomas por formación de polímeros.

2. Eteres.

Las principales ventajas de la utilización de éteres en lugar de alcoholes como componentes de las gasolinas sin plomo son las siguientes:

- Menor densidad y solubilidad en agua.
- Razón aire/combustible más cercana a la de la gasolina base.
- Mayor calor de combustión.
- No formación de azeótropos con los hidrocarburos.

Como inconveniente frente a los alcoholes se destaca su baja disponibilidad.

Tabla 2.6

Propiedades de los compuestos oxigenados.

Propiedad	MeOH	EtOH	IPA	TBA	SBA
Pto. ebullición, °C	64,6	78,5	82,4	82,6	99,5
Densidad, 25/4°C	0,79	0,79	0,78	0,78	0,80
Peso molecular	32,04	46,07	60,09	74,12	74,12
Contenido oxígeno, % peso	50,0	34,7	26,6	21,6	21,6
Calor combustión, kJ/kg	22707	26945	33300	35590	35690
Calor vaporización, kJ/kg	1104	839	666	536	562
Pto inflamación, °C	6,5	12	13	11	24
Pto ignición, °C	464	425	456	470	380
Solub. agua a 20°C, % peso	=	=	=	=	36,9
RON	122	121	117	106	108
MON	93	97	95	94	91
Indice octano en carretera	107	109	106	100	99

Propiedad	MTBE	TAME	ETBE	GASOLINA
Pto. ebullición, °C	55,4	86,3	72,8	30-200
Densidad, 25/4°C	0,74	0,77	-	0,79
Peso molecular	88,15	102,18	102	-
Contenido oxígeno, % peso	18,2	15,7	17,7	-
Calor combustión, kJ/kg	38220	39392	35948	46816
Calor vaporización, kJ/kg	337	326	310	334
Pto inflamación, °C	-28	-	-	-
Pto ignición, °C	460	-	-	-
Solub. agua a 20°C, % peso	1,3	0,6	0,5	0,08
RON	115	108	-	91
MON	97	96	-	82
Indice octano en carretera	106	102	-	86

Entre los éteres ensayados como aditivos de las gasolinas destacan metil *terc*-butil éter (MTBE), *terc*-amil éter (TAME), etil *terc*-butil éter (ETBE), siendo el primero por sus propiedades de mezcla y costes de producción, el más favorable para adicionar a las gasolinas sin plomo y mejorar su número de octano.

Dependiendo de la composición hidrocarbonada de la gasolina, un 10% de MTBE puede suponer una mejora de 1.5-3 puntos en el número de octano final, además de permitir una reducción del contenido en aromáticos del 6-8% (De Frutos, 1988).

2.3. GENERALIDADES SOBRE EL MTBE

El MTBE ha sido el producto químico que más se ha desarrollado durante los años 80 y parece que continuará en esta línea durante la década de los 90. De hecho se ha estimado que la capacidad de producción mundial de MTBE tendrá un crecimiento medio superior al 20% por año. En la tabla 2.7 se presenta los datos de capacidad de producción mundial de MTBE desde 1986 hasta 1994. (Hydrocarbon Processing, 1990).

Tabla 2.7

Evolución de la capacidad mundial de producción de MTBE.

(millones de toneladas/año)

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
EEUU	1927	3495	3842	3986	5571	7016	8186	8186	8654
ASIA	192	242	784	903	953	1408	1908	2208	2208
EUROPA	1214	1624	2317	2317	2837	2837	4146	4146	5646
CANADA/S. AMERICA	120	120	120	120	660	660	2150	2905	2905
MUNDIAL	3552	5580	7162	7425	10120	12020	16390	17445	19413

2.3.1. PROPIEDADES Y SINTESIS

En la tabla 2.8 se muestran las propiedades físicas y de mezcla del MTBE, responsables de la idoneidad de dicho éter como aditivo elevador de número de octano en mezclas de gasolinas.

Tabla 2.8
Propiedades del MTBE.

Propiedad	
Fórmula	$C_5H_{12}O$
Peso molecular, g/mol	88
Densidad, g/cc	0.74
Temperatura de ebullición, °C	55.2
Temperatura de fusión, °C	-108
Calor latente de vaporización, kcal/kg	81.7
Presión de vapor Reid, kPa	53.6
Presión de vapor 25°C, kPa	32.2
Calor de combustión, kcal/kg	8400
NOR	115
NOM	98
NOR en mezclas	115-135
NOM en mezclas	98-110
Relación aire/combustible	11.7
Solubilidad a 20°C	
MTBE en agua, g/100 g	4.8
Agua en MTBE, g/100 g	1.5
Límites de explosión en aire (% vol)	1.65-8.4

El MTBE se obtiene por adición simple de metanol e isobuteno. La conversión de isobuteno a MTBE es prácticamente completa y la selectividad muy alta por lo que los otros hidrocarburos de la fracción C_4 empleada como

materia prima no reaccionan (Hernández, 1988). En la tabla 2.9 se resume la composición típica de la fracción C_4 procedente de las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado o de craqueo con vapor.

Tabla 2.9
Composición típica de la fracción C_4 .

Componente	Craqueo catalítico (%)	Craqueo con vapor	
		Sin extracción Butadieno (%)	Con extracción Butadieno (%)
Isobutano	35-45	0- 2	0- 3
n-butano	7-12	2- 5	4- 8
Isobuteno	10-20	18-32	35-55
1-buteno	9-12	14-22	20-35
2-buteno	20-30	5-15	10-23
Butadieno	0- 1	35-50	0- 1

La reacción se lleva tanto en fase gas como en fase líquida en condiciones suaves de presión y temperatura. Se utilizan diversos catalizadores, entre los que cabe destacar: resinas de intercambio iónico ácidas, ácido p-toluensulfónico, silicatos laminares, zeolitas, hidróxidos alcalinos sobre óxidos alcalinotérreos, óxido de aluminio sobre SiO_2 , ácidos fosfórico, silicomolíbico y fosfomolíbico sobre SiO_2 .

La formación de MTBE es moderadamente exotérmica, siendo la variación de la entalpía de reacción en fase líquida, -8.8 kcal/mol y en fase gaseosa -16.25 kcal/mol (Tejero, 1983).

2.3.2. PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA OBTENCION DE MTBE

La mayoría de los procesos industriales de obtención de MTBE que operan en la actualidad se llevan a cabo en fase líquida y con catálisis heterogénea. Emplean como catalizadores resinas de intercambio iónico ácidas y como alimento metanol e isobuteno de la fracción C_4 . La reacción sobre resinas se realiza en fase líquida y a moderada presión (10 atm., suficiente para mantener la fase líquida) y temperaturas entre 40 y 70°C. Los distintos procedimientos de obtención se diferencian unos de otros en el número y tipo de reactores, y en los sistemas de separación y purificación de la fracción C_4 y del MTBE (Tejero, 1983).

En la figura 2.3 se presenta un esquema general de una planta de MTBE y a continuación se describen algunos de los procesos más importantes (Iscar, 1984).

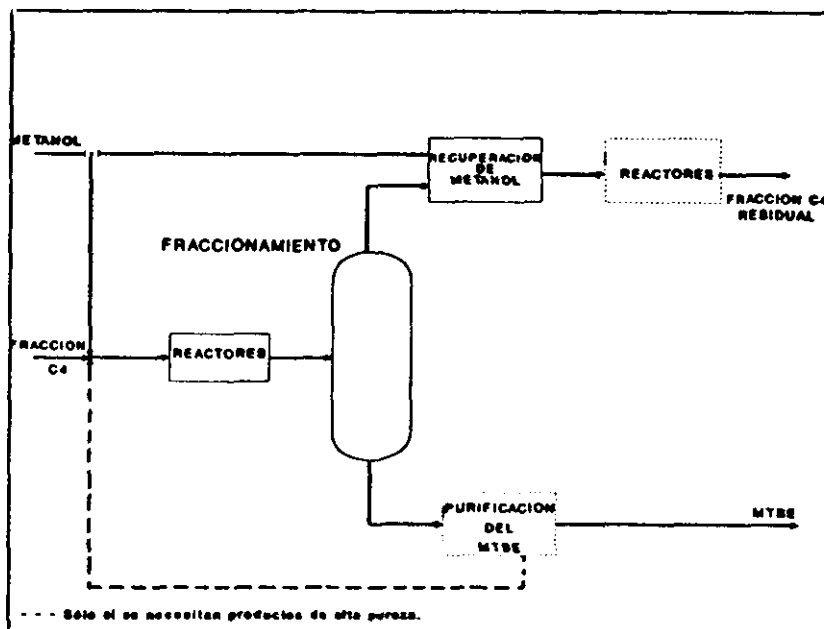


Figura 2.3.

Esquema general de una planta de MTBE

- El proceso Snamprogetti (ANIC) es el más antiguo. La instalación (figura 2.4) consta de un reactor tubular de lecho fijo en el que se controla la temperatura por refrigeración con agua. La purificación de los productos se realiza con una sola columna de destilación.

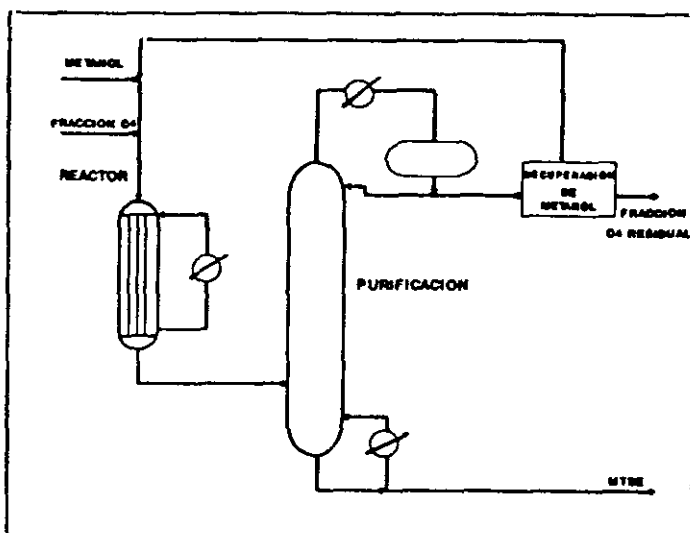


Figura 2.4

Proceso Snamprogetti/ANIC.

- El proceso EC Erdölchemie/Lurgi (figura 2.5) usa dos reactores de lecho fijo en serie. El metanol excedente que sale con la fracción C_4 se recupera por adsorción con resinas que posteriormente se desorbe en la carga.

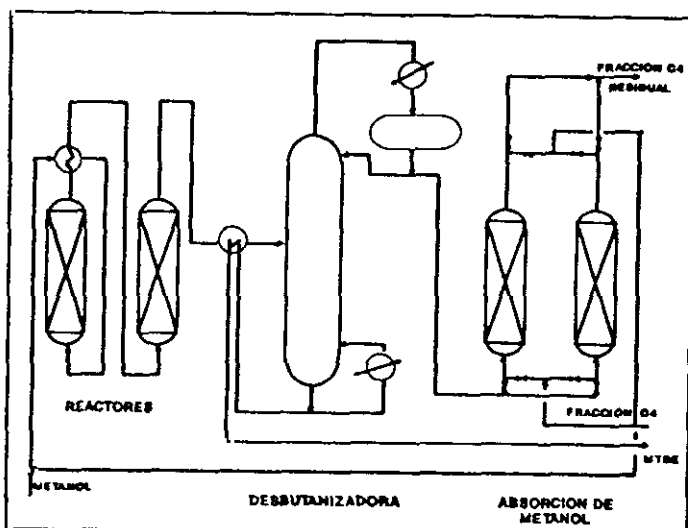


Figura 2.5

Proceso EC Erdölchemie/Lurgi.

- El proceso IFP (figura 2.6) usa dos reactores y dos columnas de destilación. El primero de los reactores es de lecho expandido que tiene la ventaja de ser cargado más fácilmente que uno tubular, ser más baratos y evitar calentamientos locales.

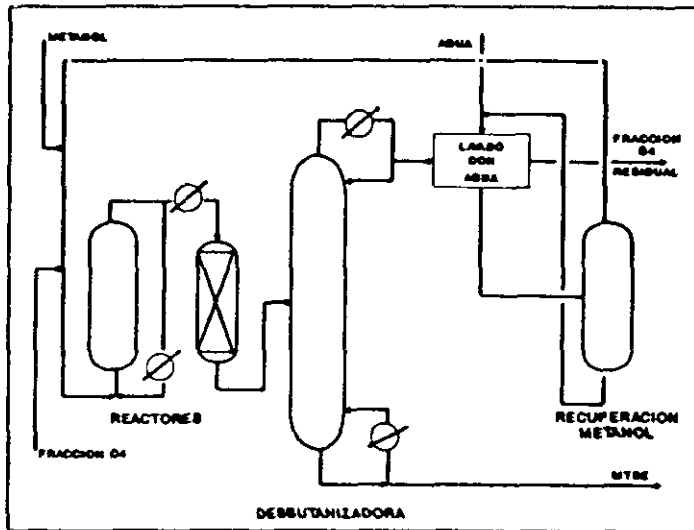


Figura 2.6

Proceso IFP.

- El proceso UOP/Hüls (figura 2.7) usa también dos reactores: el primero tubular y el segundo de lecho fijo.

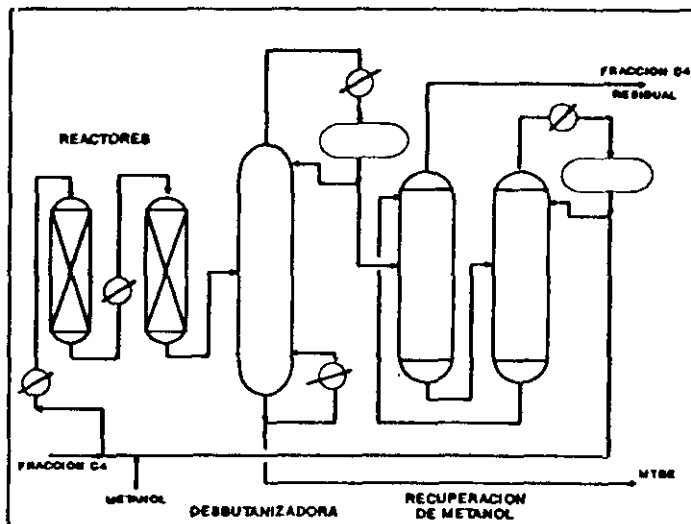


Figura 2.7

Proceso UOP/Hüls

- El proceso CR&L (Chemical Research and Licensing Co)/Neochem es distinto de los anteriores en cuanto que la reacción y el fraccionamiento se realizan en el mismo equipo (Figura 2.8).

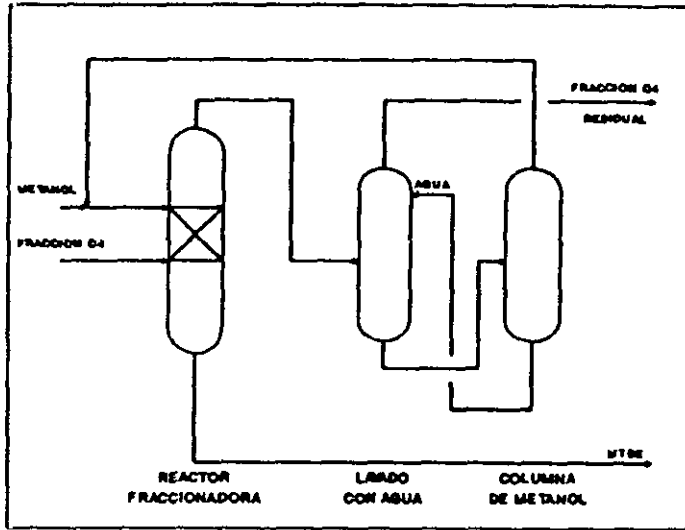


Figura 2.8.
Proceso CR&L/Neochem.

- El proceso Ethermax (UOP) (figura 2.9) compuesto de un lecho fijo adiabático y una columna fraccionadora catalítica donde se completa la reacción y la separación de los productos.

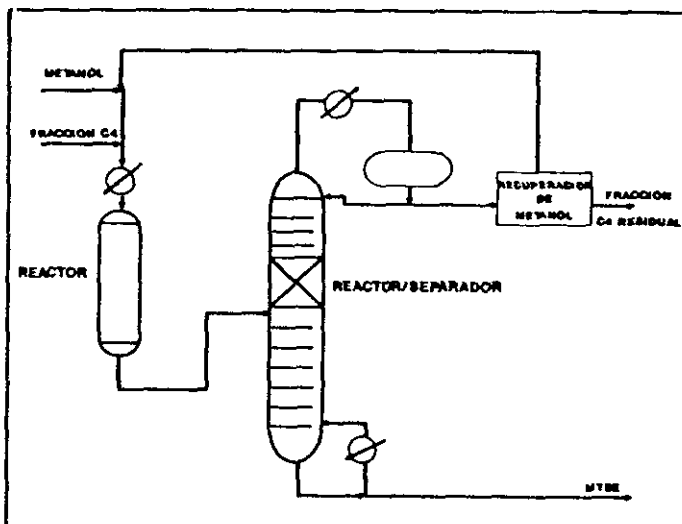


Figura 2.9
Proceso Ethermax.

2.4. EFECTOS TECNICOS DE LA ADICION DE MTBE A LAS GASOLINAS

El comportamiento de las mezclas gasolina/MTBE en los motores actuales ha sido profundamente estudiado en los últimos años. No sólo sus características como elevador de número de octano de las mismas, sino todas aquellas repercusiones técnicas que se derivan de su utilización.

2.4.1. PROPIEDADES ANTIDETONANTES

El MTBE tiene un elevado valor del número de octano de mezcla, que varía de acuerdo con las propiedades de la gasolina base: de 115 a 135 para el NOR y de 98 a 110 para el NOM. El efecto elevador del número de octano es tanto mayor cuanto menor el número de octano de la base y mayor el contenido en saturados de la misma (Tejero, 1983; Iscar, 1984).

En la tabla 2.10. se representa la variación del número de octano con la concentración de MTBE para tres gasolinas bases. El efecto del MTBE en las gasolinas sin plomo sobre el número de octano es proporcional a su concentración para cantidades hasta un 15% en MTBE. En este intervalo, la adición de MTBE no implica cambios ni en el arranque en frío ni en la aceleración a baja velocidad con respecto a las gasolinas habituales.

El efecto del MTBE no es afectado por la presencia de plomo tetraetilo, lo cual es muy interesante en la formulación de las gasolinas con bajo contenido en plomo, ya que permite obtener el mayor incremento del número de octano con niveles bajos de adición.

Debido a que el punto de ebullición del MTBE (55°C) coincide con el de las fracciones más ligeras de la gasolina, el MTBE eleva considerablemente la calidad antidetonante de la fracción de la gasolina que destila por debajo de 100°C por lo que facilita el funcionamiento del motor cuando se está calentando (Tejero, 1987).

Tabla 2.10

Influencia de la concentración de MTBE en el número de octano.

BASE		A	B	C	
Gasolina de destilación directa	%Volumen	10.0	-	-	
C ₅ -C ₆ de isomerización	%Volumen	-	50.0	-	
Reformado 86/87 NOR	%Volumen	90.0	-	-	
C ₇ [*] del reformado 94/95 NOR	%Volumen	-	50.0	-	
Reformado 94/95 NOR	%Volumen	-	-	59.6	
Gasolina de craqueo catalítico	%Volumen	-	-	27.0	
C ₃ -C ₄ de alquilación	%Volumen	-	-	11.4	
Propiedades					
Presión de vapor Reid	kg/cm ²	0.37	0.56	0.32	
Densidad específica (15/4°C)		0.751	0.740	0.749	
Destilado a 70°C	%Volumen	14.0	36.0	21.0	
Destilado a 100°C	%Volumen	50.0	55.0	53.0	
Olefinas	%Volumen	-	-	12.0	
Aromáticos	%Volumen	40.0	36.0	34.0	
Contenido en plomo		no	no	no	
MTBE (%Volumen)		0	5	10	15
BASE A	NOR	84.6	87.0	88.9	90.8
	Δ NOR	-	2.4	4.3	6.2
	NOM	79.0	80.6	82.4	83.8
	Δ NOM	-	1.6	3.4	4.8
	Sensibilidad = NOR-NOM	5.6	6.4	6.5	7.0
BASE B	NOR	90.5	92.2	93.7	95.2
	Δ NOR	-	1.7	3.2	4.7
	NOM	83.0	84.0	85.1	86.4
	Δ NOM	-	1.0	2.1	3.4
	Sensibilidad = NOR-NOM	7.5	8.2	8.6	8.8
BASE C	NOR	93.7	94.9	96.0	97.2
	Δ NOR	-	1.2	2.3	3.5
	NOM	84.0	84.6	85.4	86.5
	Δ NOM	-	0.6	1.4	2.5
	Sensibilidad = NOR-NOM	9.7	10.3	10.5	10.7

2.4.2. EFECTOS SOBRE LA VOLATILIDAD DE LAS MEZCLAS

Consecuencia directa del bajo punto de ebullición del MTBE es el incremento de la volatilidad de la gasolina a bajas temperaturas, elevando ligeramente la presión de vapor Reid de las mezclas. Se ha comprobado que la adición de MTBE a las mezclas de gasolinas distorsiona, aunque ligeramente, la curva de destilación ASTM. Esta distorsión hace disminuir hasta un 15% la temperatura de destilación de las fracciones 10-15% que contienen todo el MTBE. Para las restantes fracciones las curvas coinciden (Tejero, 1987).

En las figuras 2.10 se representan las curvas de destilación ASTM de dos tipos de gasolina y de sus mezclas respectivas con un 15% de MTBE. La distorsión que presentan indica la posibilidad de formación de vapor lock; lo cual se compensa en las mezclas comerciales variando la composición de la gasolina hasta ajustar las condiciones óptimas de volatilidad (Taniguchi, 1989).

Este aumento de volatilidad evita problemas de congelación en el carburador, se mejora ligeramente el encendido del motor y también el funcionamiento de éste en las fases de aceleración, tanto en frío como en caliente, pero existe una mayor posibilidad de formación de vapor lock.

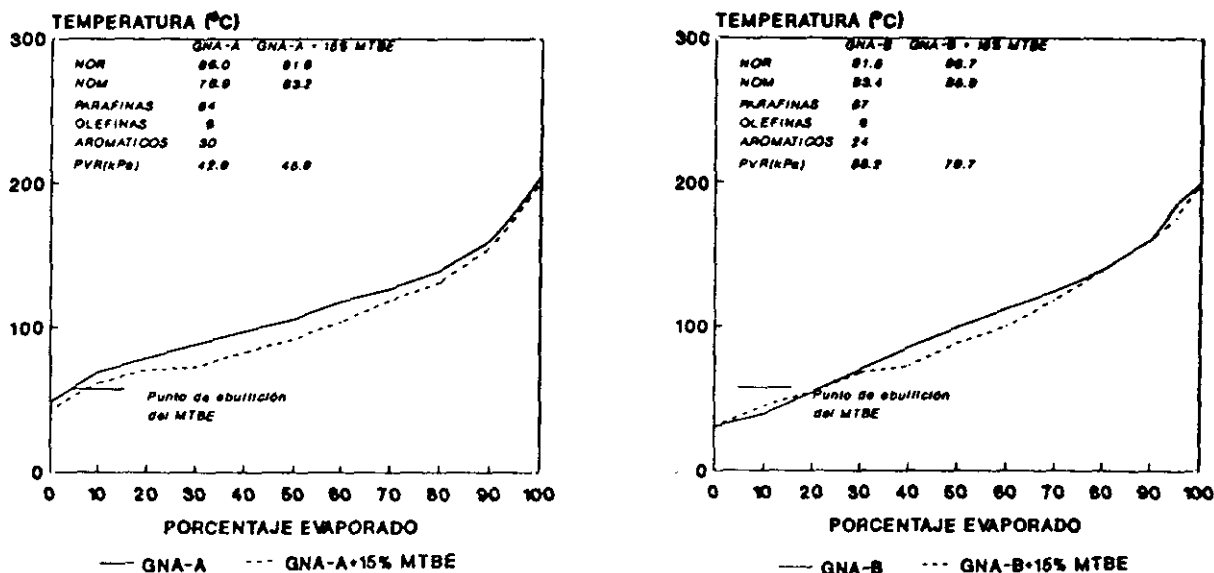


Figura 2.10

Alteración de la curva de destilación ASTM de dos mezclas gasolina+15% MTBE

2.4.3. EFECTOS SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LAS MEZCLAS

La solubilidad del agua en MTBE es de 1.5% en peso, suficientemente pequeña como para que no aparezcan problemas de tolerancia a la misma. El MTBE es muy soluble en hidrocarburos sin formar azeótropos con éstos. Esto permite la mezcla con gasolina en cualquier proporción, limitada siempre por la posible formación de vapor lock. Las temperaturas de cristalización de los componentes de la gasolina no se ven afectadas por la presencia de MTBE en la mezcla. Tampoco se presentan problemas de formación de hielo, incluso evita la congelación de los componentes de la gasolinas.

2.4.4. EFECTOS SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DEL MOTOR

La presencia de un átomo de oxígeno en la molécula de MTBE hace que disminuya la razón estequiométrica aire/combustible de las mezclas. Así, para una gasolina con un 15% de MTBE, dicha razón experimenta un descenso de 0.3 unidades respecto a la gasolina base. Este pequeño cambio permite que dichas mezclas puedan utilizarse sin modificar los sistemas actuales de distribución de los automóviles.

El MTBE es compatible con los aceites lubricantes comerciales y sus mezclas con las gasolinas dejan más limpio el motor que estas últimas, debido a que no muestra tendencia a la formación de polímeros en la cámara de combustión. Aunque el calor de combustión de las gasolinas con MTBE es aproximadamente el 80% del calor de combustión de la gasolina base, el aumento total del consumo es menor del que se podría esperar únicamente a partir de consideraciones energéticas. Esto es debido a la mejora de la eficacia del motor.

2.4.5. EFECTOS MEDIO AMBIENTALES Y DE SEGURIDAD

Como ya se ha comentado anteriormente, el empleo de aditivos de plomo en las gasolinas no podrá mantenerse en el futuro debido a los

requerimientos cada vez más exigentes en los límites permitidos de emisión de contaminantes en los gases de escape de los vehículos. En la tabla 2.11 se recogen los límites fijados por la CE en Julio de 1989 (Martinez, 1990).

Tabla 2.11

Límites fijados por la CE para las emisiones de automóviles.

Cilindrada	Emisiones(g/ciclo)			Fecha entrada en vigor
	CO	NO _x + HC	NO _x	
> 2000 cc	25	6.5	3.5	1-10-89
1400-2000 cc	30	8.0	-	1-10-93
< 1400 cc	19	5.0	-	31-12-92

CO: Monóxido de carbono NO_x : óxidos de nitrógeno
 HC: Hidrocarburos sin quemar
 g/ciclo: Peso en gramos del contaminante recogido durante el ciclo de ensayo normalizado.

La adición de MTBE a las gasolinas en sustitución de los compuestos de plomo permite instalar en los tubos de escape de los vehículos cartuchos catalíticos que reducen las emisiones de CO, NO_x y HC sin quemar. A la vez se suprimen las emisiones de plomo a la atmósfera, dicho elemento es adsorbido por animales y personas, eliminándose con gran dificultad y ocasionando daños en el cerebro y el sistema nervioso central.

La presencia de MTBE en las mezclas de gasolinas no implica riesgos adicionales que supongan medidas de seguridad en su almacenamiento y manipulación y presentan gran estabilidad frente a la oxidación y consiguiente formación de polímeros. La Directiva Comunitaria sobre el transporte de Sustancias Peligrosas clasifica el MTBE como sustancia peligrosa únicamente por su inflamabilidad.

Diversos autores (Tanaguchi, 1979; Bykowski, 1989) han analizado las emisiones de contaminantes de las mezclas de gasolina-MTBE. En general y dependiendo del modelo de coche utilizado en la pruebas, la adición de

oxigenados a las gasolinas produce un descenso de la emisión de CO (alcanzando un 40% según algunos autores), mientras que no se detectan variaciones significativas en las emisiones de HC. Las emisiones de NO_x parecen aumentar, al igual que las emisiones de aldehídos pero no lo hacen en porcentajes estadísticamente significativos.

Cuando se emplean cartuchos catalíticos en el tubo de escape, con el fin de reducir las emisiones de CO, HC y NO_x, la influencia del porcentaje de MTBE en la composición de los gases de emisión es menor que la observada en ausencia de dichos catalizadores, en cuanto al CO se refiere, y prácticamente igual para las emisiones de NO_x tal y como se deduce de los trabajos de Taniguchi y Johnson (1979)(figura 2.11).

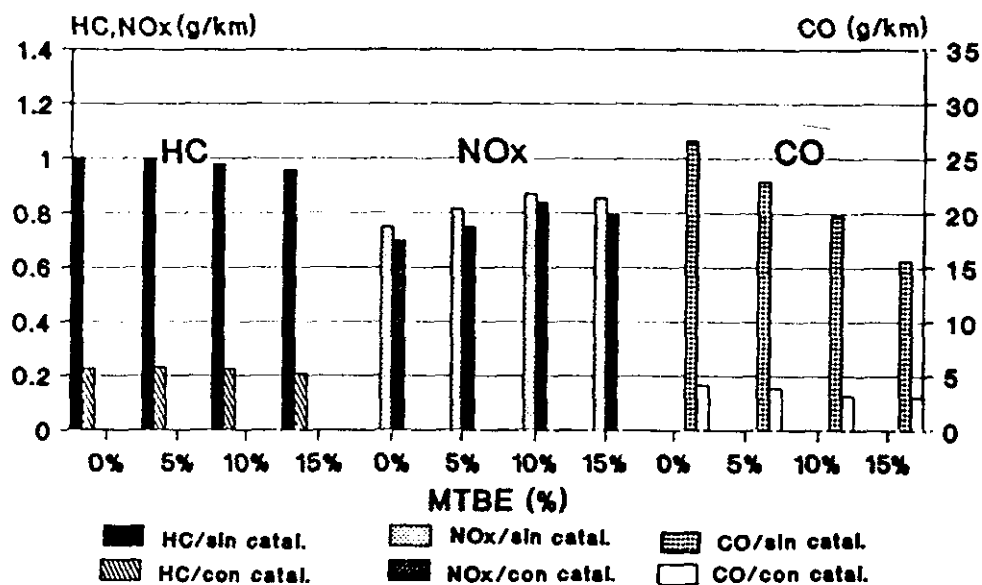


Figura 2.11

Efecto del MTBE en la composición de gases de emisión con y sin cartuchos catalíticos.

2.5. UTILIZACION DEL MTBE Y SUS COPRODUCTOS

El proceso de MTBE puede instalarse en una refinería por diversas razones. En primer lugar, el puramente energético de producir un componente de alto número de octano con destino a la formulación de gasolinas. En segundo lugar, la fabricación de materias primas de alta calidad con destino a los procesos de síntesis orgánica, como isobuteno de alta pureza y olefinas lineales fraccionadas. De hecho, el MTBE se descompone por craqueo en

fase gaseosa sobre catalizador y a temperatura por debajo de 300°C, obteniéndose isobuteno y metanol que pueden separarse fácilmente.

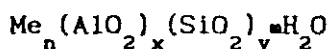
Por otro lado se puede aprovechar la fracción C₄, subproducto de las plantas de craqueo. La fracción C₄ producto de la planta de MTBE, más o menos contaminada con isobuteno, tiene diversos usos petroquímicos. Existen tres niveles de reducción del contenido en isobuteno, con las consiguientes aplicaciones:

- Con un contenido del 2-5%, se emplea para fabricar ácido maléico ó acético por oxidación, así como en los proceso de alquilación.
- Con un contenido del 0.5-1%, se aplica en la hidratación a alcohol butírico secundario.
- Con un contenido inferior a 1000 ppm, 1-buteno se separa por fraccionamiento o adsorción en tamices moleculares, hasta conseguir una pureza superior al 99%, empleándose como comonomero en la fabricación de polietileno de alta densidad.

El MTBE forma difícilmente peróxidos explosivos, lo que le convierte en un compuesto de elección para muchos usos, tales como disolvente en reacciones químicas, en operaciones de extracción y en cromatografía.

2.6. ZEOLITAS SINTETICAS

Las zeolitas son alumino-silicatos de estructura cristalina cuya celdilla unidad tiene por fórmula general:



siendo n, x, y, m números enteros y Me un catión metálico de valencia x/n.

La estructura de las zeolitas consiste en una red tridimensional formada por tetraedros de AlO₄⁻ y SiO₄ unidos a través de los oxígenos de la red y en los que la carga residual del Al³⁺ está neutralizada por cationes

mono, di ó trivalentes. Esta naturaleza tridimensional de las zeolitas lleva consigo la formación de cavidades o canales, de dimensiones variables según el tipo de zeolita, y que están ocupadas originalmente, por iones alcalinos o alcalinotérreos y por moléculas de agua. Todas estas especies poseen libertad de movimiento y permiten, en consecuencia, el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

Aunque existen más de 30 zeolitas naturales, son pocas las que en base a la abundancia y pureza permiten su explotación comercial (Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Laumontita, Mordenita y Phillipsita). En la década de los años cuarenta, Barrer sintetizó algunas zeolitas naturales conocidas y hacia los años 50, Milton y otros investigadores de Union Carbide Corp. sintetizaron las primeras zeolitas no presentes en la naturaleza, 4A, 5A y 13X, comercializadas con el nombre de tamices moleculares. Desde entonces las síntesis de nuevas zeolitas ha ido en aumento. En la actualidad se conocen más de 150 zeolitas sintéticas.

Las diferentes formas de combinarse los tetraedros y las distintas relaciones Si/Al originan los diversos tipos de zeolitas, determinando además, el tamaño de las cavidades y aberturas. El tamaño de los canales de las zeolitas varía entre 3.5 y 12 Å, pudiendo ser el sistema de canales mono, bi ó tridimensional. Combinando los distintos sistemas de canales con los posibles diámetros de los mismos se pueden conseguir zeolitas con dimensiones próximas a los tamaños de los reactivos que intervienen en la mayor parte de las reacciones de hidrocarburos.

Desde su inicio, la síntesis de zeolitas ha seguido una rápida evolución en el sentido de conseguir relaciones Si/Al más elevadas en los materiales sintetizados. Recientemente, se han obtenido materiales similares a las zeolitas, denominados *Zeotipos*, en los cuales los poliedros de coordinación no son exclusivamente Si y/o Al, sino Al y P (AlPOs), Al, P y Si (SAPOs), e incluso otros metales como Fe, Mg, Mn, Co Zn ... (MeAPOs y MeSAPOs). Estos materiales poseen propiedades similares a las zeolitas y, debido a su gran variedad en estructuras y composiciones, pueden ser de una gran aplicación en un futuro próximo.

2.6.1. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas han demostrado ser materiales de interés en los siguientes campos de aplicación:

- ADSORCION.
- INTERCAMBIO IONICO.
- CATALISIS.

1) Uso de las zeolitas en adsorción

Se utilizan en procesos de purificación dada la selectividad de la superficie para adsorber moléculas polares o polarizables y en procesos de separación.

En la tabla 2.12 se presenta un resumen de las principales aplicaciones comerciales de las zeolitas como adsorbentes.

Tabla 2.12.

Aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes.

A. PURIFICACIONES

1. Secado gas natural, gas de craqueo (plantas de etileno), refrigerantes
2. Eliminación de CO_2 del gas natural
Separación criogénica del aire
3. Extracción de compuestos sulfurados del gas del petróleo
4. Anticontaminantes en la extracción del Hg , NO_x , SO_x

B. SEPARACIONES.

1. De *n*-parafinas e isoparafinas
2. De xilenos
3. De olefinas
4. De O_2 en aire
5. De azúcares (fructosa en mezcla con dextrosa)

ii) Uso de las zeolitas en intercambio iónico

Entre las aplicaciones más importantes de las zeolitas como intercambiadores iónicos destacan:

1. Aditivo a detergente para extraer Ca^{2+} y Mg^{2+} .
2. Para extraer o recuperar metales.
3. En la alimentación de rumiantes.
4. En acuicultura.
5. Extracción de radioisótopos (Cs^+ y Sr^{2+})
6. Almacenamiento de residuos radiactivos.
7. Extracción de NH_4^+ de aguas residuales.

En la actualidad, el empleo de las zeolitas como aditivos a detergentes en sustitución de polifosfatos, altamente contaminates, para la extracción selectiva de Ca^{2+} y Mg^{2+} , es posiblemente su aplicación más importante como intercambiador iónico.

iii) Uso de las zeolitas en catálisis

Las zeolitas poseen unas propiedades muy atractivas como catalizadores heterogéneos; estructura cristalina bien definida, altas superficies específicas (mayores de $600 \text{ m}^2/\text{g}$), poros uniformes con uno o más tamaños discretos, buena estabilidad térmica, capacidad para adsorber y concentrar hidrocarburos y centros activos ácidos. En la tabla 2.13 se enumeran algunas de las reacciones más importantes en las que se utilizan zeolitas como catalizadores.

Todas estas reacciones aprovechan la acidez extremadamente fuerte de los centros de las zeolitas y las características estructurales que dan a estos catalizadores sus propiedades en selectividad y en actividad.

Tabla 2.13

Aplicaciones de las zeolitas como catalizador

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Conversión de hidrocarburos | 6. Deshidratación. |
| - Alquilación. | 7. Conversión de metanol a gasolina. |
| - Craqueo. | 8. Catalizador de reacciones inorgánicas |
| - Hidrocraqueo. | - Oxidación de H_2S . |
| - Isomerización. | - Reducción de NO_x a NH_3 . |
| 2. Hidro-deshidrogenación. | - Oxidación de CO. |
| 3. Hidrodealquilación. | - Disociación del agua. |
| 4. Metanación. | 9. Catalizadores en reacciones de Química |
| 5. Reformado selectivo. | Orgánica. |

2.6.2. PARAMETROS QUIMICOS

Por conveniencia las zeolitas suelen ser clasificadas por su relación Si/Al. Esta relación puede variar entre 1 y prácticamente infinito, en cuyo caso se denominan silicalitas. Muchas de las propiedades de las zeolitas dependen directamente de la relación Si/Al, como su estabilidad térmica, carácter hidrófobo, capacidad de intercambio iónico y carácter ácido. En el caso de la ZSM-5, estas propiedades varían linealmente con las relación Si/Al (Olson, 1980). Generalmente, a mayor relación Si/Al las zeolitas poseen mayor estabilidad térmica e hidrofobicidad, por el contrario tienen menor capacidad de intercambio iónico.

El número de centros ácidos depende, en principio, del número de Al existentes en la red, el cual se ve afectado por los tratamientos de activación de la zeolita. El entorno químico de los centros ácidos asociados a los Al de la red es uno de los factores que afectan a la fortaleza de los mismos (Barthomeuf y col., 1973). Además de los centros ácidos asociados a los Al de la red, existen otros tipos de centros activos asociados a los Al extrared generados durante los diferentes tratamientos sufridos por la zeolita en su activación. Por otro lado, la acidez de la zeolita aumenta con la relación carga/diámetro del catión. Cationes con elevada carga Cr^{3+} y La^{2+} o

de pequeño tamaño H^+ , dan lugar a zeolitas de fuerte carácter ácido (Ballesteros, 1989). Dado que la composición química determina no sólo el número, sino también la distribución de la fuerza ácida, cabe esperar que variaciones en la composición química de la zeolita, produzcan variaciones tanto en la actividad como en la selectividad, al ser utilizados como catalizadores ácidos.

2.6.3. PARAMETROS ESTRUCTURALES

La mayoría de los centros activos están confinados dentro de la estructura porosa constituida por poros pequeños del orden de 10 Å. La difusión de los reactivos y la posibilidad de formar productos están determinados principalmente por las dimensiones y configuraciones moleculares. Solamente moléculas con dimensiones menores que el tamaño crítico pueden entrar en los poros, teniendo acceso a los centros activos. Esto se denomina selectividad de forma, propiedad característica de las zeolitas y que muchos autores consideran como factor principal en la actividad y selectividad de las zeolitas (Derouane, 1980; Haag y col., 1981; Jacobs y col., 1981; Csicsery, 1985).

La selectividad debida a la estructura de cada zeolita se puede manifestar de tres formas (figura 2.12):

1. Selectividad a reactivos: ocurre cuando ciertas moléculas de reactivos tienen disminuido o restringido el acceso al volumen intracristalino de la zeolita.
2. Selectividad a productos: se produce cuando alguno de los productos formados dentro de los poros son demasiado voluminosos para difundirse al exterior. Por lo tanto experimentan mayores tiempos de contacto y pueden ser convertidos en productos menos voluminosos mediante craqueo o formar moléculas más grandes que no pueden ser desorbidas.
3. Selectividad del estado de transición: ocurre cuando ciertas reacciones son evitadas porque el correspondiente estado de transición requeriría más espacio del disponible en las cavidades.

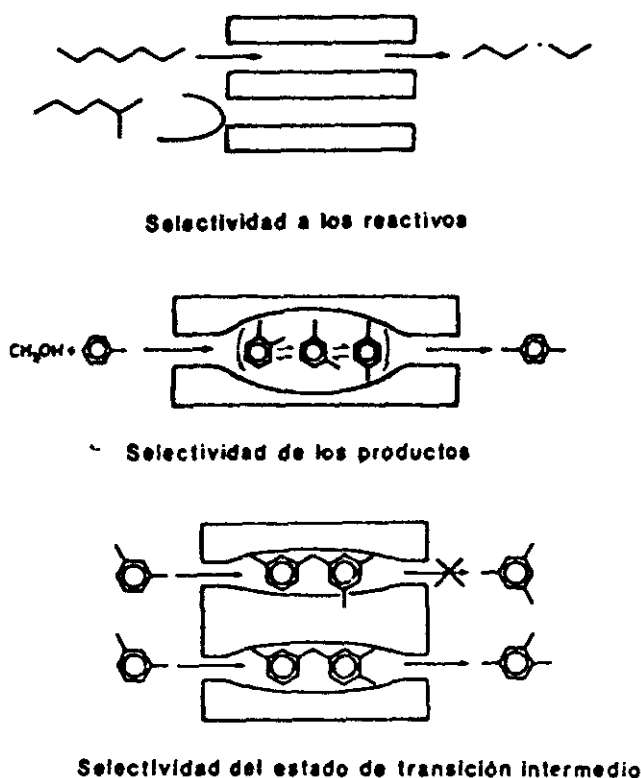


Figura 2.12

Esquema de las diferentes selectividades de forma de las zeolitas.

También se ha observado que cuando cierta molécula tiene una longitud tal que se ajusta perfectamente a la longitud de la cavidad, se produce una interacción tan fuerte entre la red de la zeolita y la molécula, que ésta queda atrapada. En estas condiciones su movilidad es muy baja y por tanto el tiempo de residencia efectivo es muy elevado, por lo que las moléculas atrapadas sufrirán gran número de reacciones consecutivas. Esto se denomina *Efecto Caja*.

1) Estructura de las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11

Las ZSM-5 y ZSM-11 son zeolitas sintéticas de la familia pentasil (Kokotailo y col., 1978; Ortega, 1985) que han despertado en los últimos años, fundamentalmente la ZSM-5, un considerable interés como catalizador en procesos de conversión de diferentes productos en hidrocarburos.

La estructura de la ZSM-5 consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- enlazados a través de los átomos de oxígeno. La celdilla fundamental está formada por ocho anillos de cinco miembros (figura 2.13.b). Estas unidades se enlazan por los bordes formando cadenas como se muestra en la figura 2.13.c. Las cadenas pueden conectarse formando planos (figura 2.13.d y e) y por último el enlace de estos planos ocasiona la estructura tridimensional que se muestra en la figura 2.13.f que contiene dos sistemas de canales que se cruzan: uno sinusoidal con una sección circular de 5.4 Å de diámetro y otro recto, perpendicular al primero, y de sección elíptica de ejes 5.1 y 5.7 Å (Olson y col, 1981).

La estructura tridimensional de la ZSM-11 es similar a la de la ZSM-5 como se muestra en la figura 2.13.g. Contiene dos sistemas de canales que se cruzan pero a diferencia con la ZSM-5, son rectos: uno con una sección circular de 5.4 Å de diámetro y el otro, perpendicular al primero, con una sección elíptica de ejes 5.1 y 5.5 Å.

ii) Estructura de la zeolita Y

La zeolita Y es una zeolita sintética isoestructural con la zeolita natural fajausita. Es una de las zeolitas más utilizadas en la actualidad debido a su uso como catalizador en el craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Los tetraedros de Si y Al se reagrupan formando un octaedro truncado, denominado caja sodalita (figura 2.14.a). En el siguiente paso, cuatro cajas sodalitas se agrupan en una configuración tetraédrica en torno a una quinta caja sodalita mediante prismas hexagonales como se muestra en la figura 2.14.b. La unión de estos bloques origina la estructura tridimensional de la zeolita Y que consiste en canales formados por anillos de 12 miembros con un diámetro de 7.4 Å, formando sistemas tridimensionales de canales, que al cruzarse dan lugar a supercajas, de 12 Å de diámetro (figura 2.14.c).

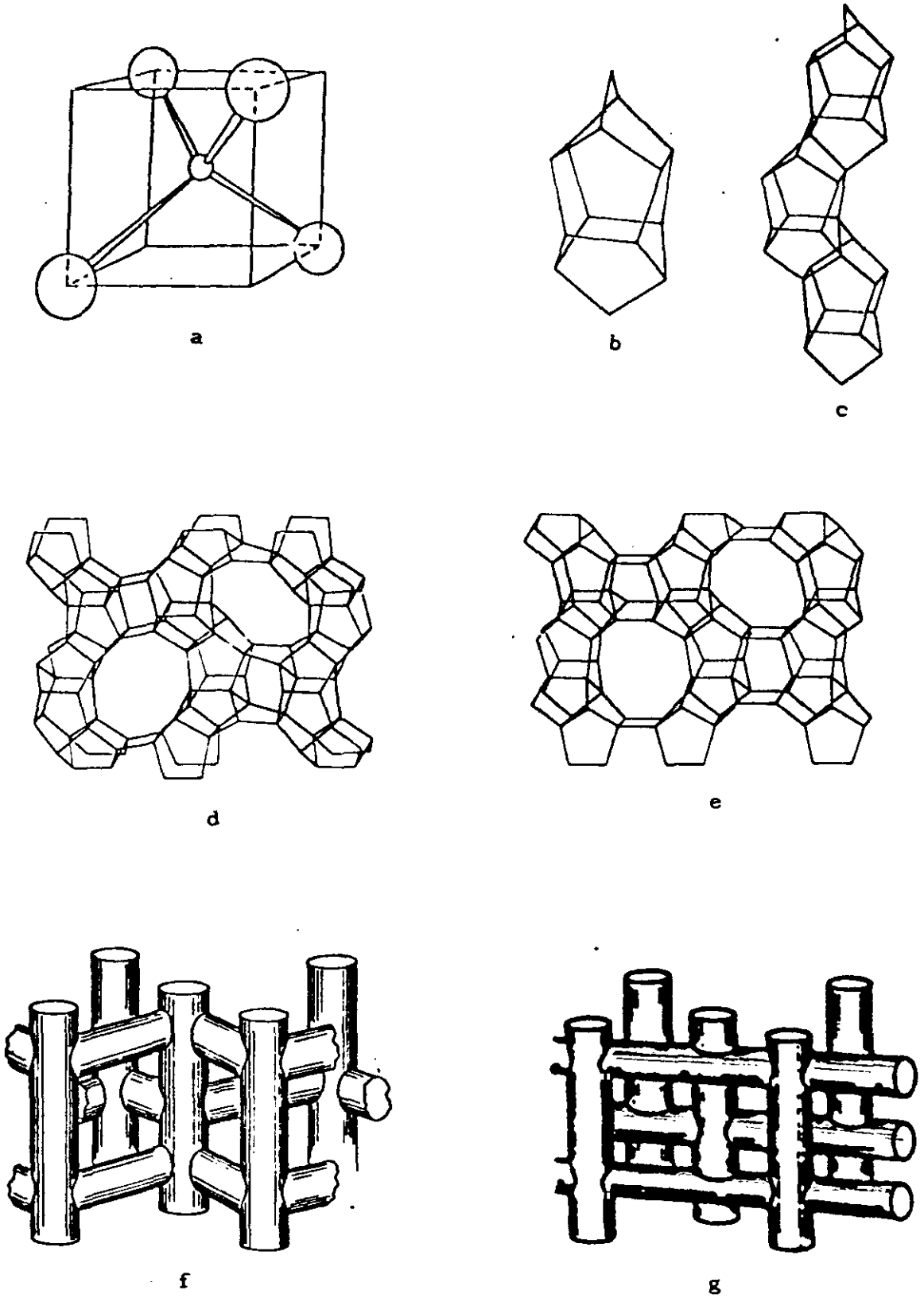


Figura 2.13.

Estructura de la zeolitas ZSM-5 y ZSM-11.

a) Unidad fundamental b) Celdilla unidad c) Cadenas estructurales d) y e) Planos estructurales f) Estructura en canales de la ZSM-5 g) Estructura en canales de la ZSM-11

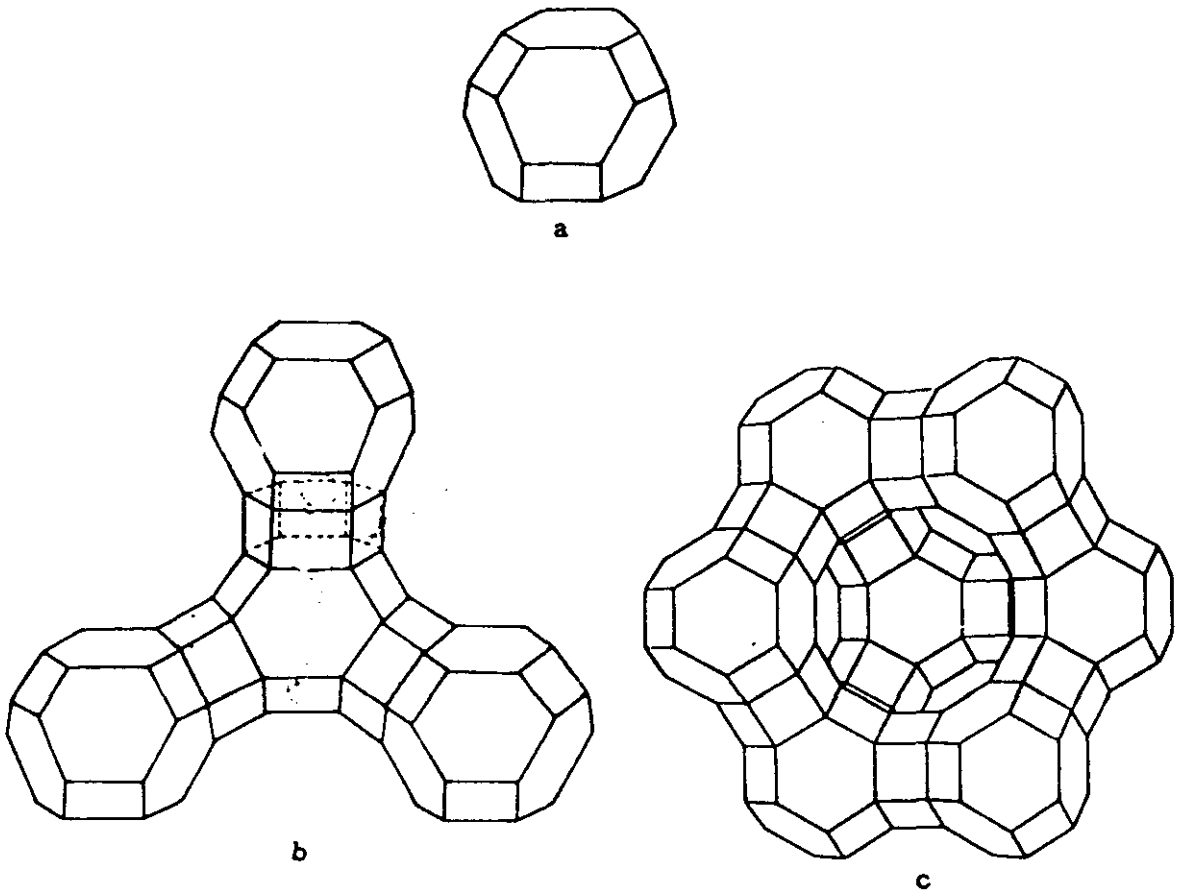


Figura 2.14

Estructura de la zeolita Y.

a) Caja sodalita b) Configuración tetraédrica de las cajas sodalitas c) Supercajas

En el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid se tiene una amplia experiencia en la síntesis de zeolitas (Costa y col., 1975; Blanes, 1985; Ortega, 1985; Valverde, 1987), así como en la aplicación de estas zeolitas para la conversión de diferentes productos en hidrocarburos (Costa y col., 1980, 1982, 1986, 1988, 1991, 1992; Uguina y col., 1989, 1991; Calleja y col., 1991; Van Grieken y col., 1991).

2.7. RESINAS MACRORRETICULARES

Las resinas orgánicas sintéticas son estructuras hidrocarbonadas sólidas con grupos iónicos móviles. Las primeras resinas de intercambio iónico, sintetizadas en los años cuarenta, fueron partículas geliformes con capacidad de hinchamiento en medio polar y sin verdaderos poros. La actividad catalítica dentro del polímero depende de la accesibilidad de los reactivos a los centros activos. Esta accesibilidad es función de la microporosidad del gel y de la capacidad de la matriz a hincharse o a ser solvatada en medio polar. En consecuencia este tipo de resinas son poco activas con reactivos no polares como los hidrocarburos (Albright, 1983; Dooley y col., 1982).

Las resinas macrorreticulares fueron descubiertas en los años cincuenta y durante la década de los sesenta se ampliaron sus aplicaciones controlando su estructura porosa en la síntesis. Consisten en agregados de micropartículas de gel polimerizado, interconectados con macroporos (Albright, 1983).

2.7.1. SINTESIS Y ESTRUCTURA

Los polímeros macrorreticulares están sintetizados por polimerización de dispersión de sus respectivos monómeros en forma de perlas esféricas variando su diámetro entre 0.21 y 1.21 mm. Los polímeros macrorreticulares más utilizados en la actualidad son poli(estireno), poli(acrilonitrilo), poli(ésteres de acrilato) y poli(ésteres de metacrilato). Estos polímeros son reticulados con un monómero polifuncional, habitualmente divinilbenceno (DVB).

El polímero reticulado poli(estireno-divinilbenceno) sulfonado es una de las resinas catiónicas más comercializada. El proceso de fabricación se fundamenta en polimerizar estireno con divinilbenceno que actúa como reticulante. El copolímero resultante se trata con agentes sulfonantes, como el trióxido de azufre o el ácido clorosulfónico, que introducen grupos

sulfónicos activos. Si se quiere aumentar el tamaño de poro de la resina, la polimerización debe hacerse en presencia de compuestos inertes, que posteriormente son eliminados por evaporación, extracción etc., una vez formada la red. En la figura 2.15 se resume la polimerización y sulfonación de las resinas catiónicas poli(estireno-divinilbenceno) (Kirk-Ohmer, 1966).

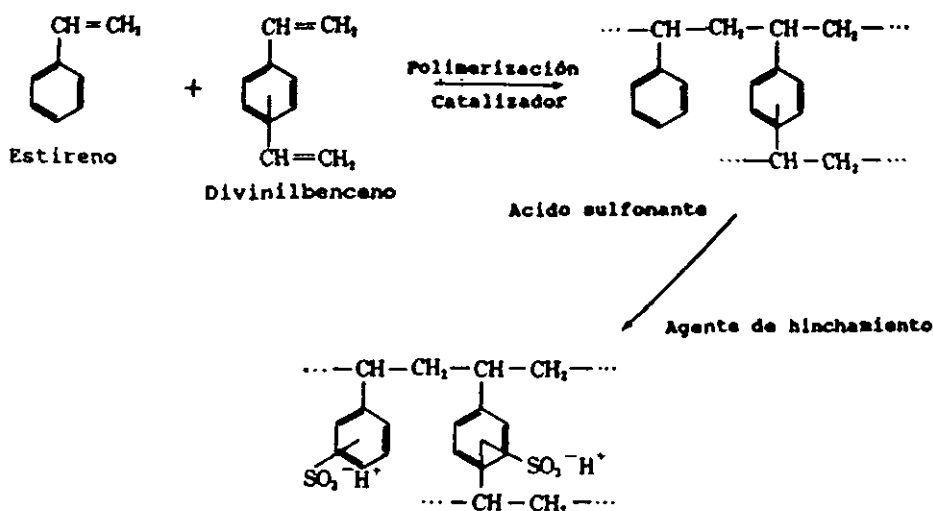


Figura 2.15

Polimerización de la resina macroporosa poli(estireno-divinilbenceno).

La estructura física de estas resinas de intercambio iónico macroreticulares están compuestas de pequeñas partículas de microgel que se fusionan formando aglomerados. Estos aglomerados se unen por la interfase aumentando su tamaño desde 0.040 micrones a 60 micrones. La porosidad aumenta en los espacios vacíos formados dentro y entre los aglomerados que determinan un sistema de canales abiertos de poros interconectados. En definitiva las partículas poliméricas porosas están constituidas de dos fases continuas: una fase de poros y una fase de gel (Ihm y col., 1982). En la figura 2.16 se muestra el diagrama esquemático del copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado.

resinas se comportan como ácidos fuertes. Su actividad catalítica está controlada por una serie de factores:

i) Grado de reticulación

La velocidad de reacción de una resina tipo gel decrece con el incremento del entrecruzamiento. Sin embargo, para las resinas macrorreticuladas disminuye ligeramente con la variación de la reticulación. A igual nivel de reticulación, las resinas macroporosas ofrecen mayores velocidades de reacción que las tipo gel.

Por otro lado el grado de reticulación afecta a la capacidad de hinchamiento en medio polar de las resinas, las hace más rígidas. Un aumento en el entrecruzamiento afecta a la naturaleza intrínseca de la fase gel ya que la hace menos penetrable y menos efectiva su zona activa. Se ha comprobado que un aumento en el porcentaje de entrecruzamiento disminuye la capacidad de intercambio iónico hasta que se alcanza un límite donde se produce un cambio en la zona catalíticamente activa. Se pasa de la fase gel a la fase superficial (centros activos situados en la superficie en la monocapa del gel). Así en la amberlita XN-1010 con un grado de reticulación de 70-75%, las micropartículas de gel son demasiado rígidas para ser hinchadas y la difusión de los reactivos dentro de las micropartículas se ve muy limitada (Ihm, 1988).

ii) Área superficial

El grado de entrecruzamiento afecta al área superficial de un catalizador macrorreticular. A mayor grado de reticulación mayor área superficial y porosidad. Una mayor área superficial es acompañada por una directa capacidad de localizar mayor cantidad de grupos sulfónicos. Al mismo tiempo la accesibilidad de los grupos activos dentro de la masa polimérica decrece.

iii) Tamaño de partícula

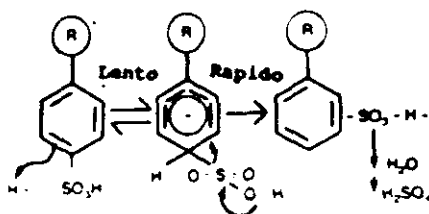
El tamaño de partícula no influye decisivamente sobre la velocidad de reacción.

iv) Concentración de centros ácidos

La actividad catalítica es proporcional a la concentración de grupos sulfónicos para una gran variedad de reacciones.

v) Estabilidad térmica

La degradación térmica de ácidos sulfónicos aromáticos ha sido ampliamente estudiada. El mecanismo se muestra en el equilibrio de la figura 2.17.



R Esqueleto de poliestireno-Divinilbenceno

Figura 2.17

Mecanismo de descomposición de la resina estireno-divinilbenceno.

Para asegurar una vida del catalizador razonable se recomienda no trabajar con temperaturas superiores a los 120°C. Los factores que afectan a la velocidad de desulfonación son:

- Temperatura: la velocidad de desulfonación aumenta 2.5-3.5 por cada aumento de 10°C de temperatura.
- Concentración de ácido: la velocidad aumenta 2.5-3.5 por cada incremento de concentración 1N de ácido.
- Densidad de carga: ácidos sulfónicos ricos en electrones son menos estables térmicamente que los pobres en electrones.

2.7.3. APLICACIONES

Además de su empleo como catalizadores, estas resinas tienen las siguientes aplicaciones (Velázquez, 1987):

- Transformación de electrolitos. Incluye las aplicaciones en que un ión o grupo de iones afines se separa de una disolución por intercambio con otros que pasan a ella. Por ejemplo, durante el ablandamiento del agua se eliminan los iones calcio y magnesio, que son sustituidos por iones sodio.
- Desionización de disoluciones. Consiste en la eliminación completa de los iones de una disolución mediante una mezcla de una resina aniónica y otra catiónica. A este grupo pertenece la desalinización de agua mediante mezcla de resinas aniónicas con grupos hidroxilo y catiónicas en forma protónica.
- Fraccionamiento de sustancias iónicas. Incluye la separación cromatográfica de tierras raras mediante resinas catiónicas y el uso de resinas para la separación de aminoácidos.
- Concentración de sustancias iónicas. Se refiere al uso de un cambiador para concentrar un ión o grupo de especies iónicas afines. Esta operación se realiza adsorbiendo esos componentes de una disolución diluida y extrayendo luego por elución los componentes deseados con una disolución de un electrolito de concentración mayor que la de la disolución original.
- Aplicaciones diversas. Se incluyen operaciones que no implican intercambio de iones, como la adsorción de gases y de no electrolitos.

No obstante, la principal aplicación del intercambio iónico sigue siendo el tratamiento de aguas, dada la necesidad de disponer de aguas de elevada pureza para las industrias energéticas y electrónicas.

2.8. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia y el gran desarrollo del metil terc-butil éter (MTBE) no sólo como compuesto más idóneo para elevar el número de octano en las gasolinas sin plomo, sino como un elemento básico a la hora de la nueva formulación de las denominadas gasolinas ecológicas que exijan un porcentaje de oxígeno en su composición.

Por todo ello, se consideró de interés estudiar y comparar la síntesis de MTBE utilizando como catalizadores zeolitas sintéticas y resinas de intercambio iónico. Se planteó un programa de investigación consistente en las siguientes etapas:

1. Montaje y puesta a punto de las instalaciones experimentales que permitiesen la obtención de los datos necesarios.
2. Puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la determinación cualitativa y cuantitativa de los productos de reacción.
3. Estudio de la influencia de las variables de operación sobre la conversión y la actividad en fase gas de los diferentes catalizadores seleccionados en esta investigación.
4. Estudio de la influencia de las variables de operación sobre la conversión y la actividad en fase líquida de los catalizadores preseleccionados en los experimentos realizados en fase gas.

INSTALACION
EXPERIMENTAL

3

3

INSTALACION EXPERIMENTAL

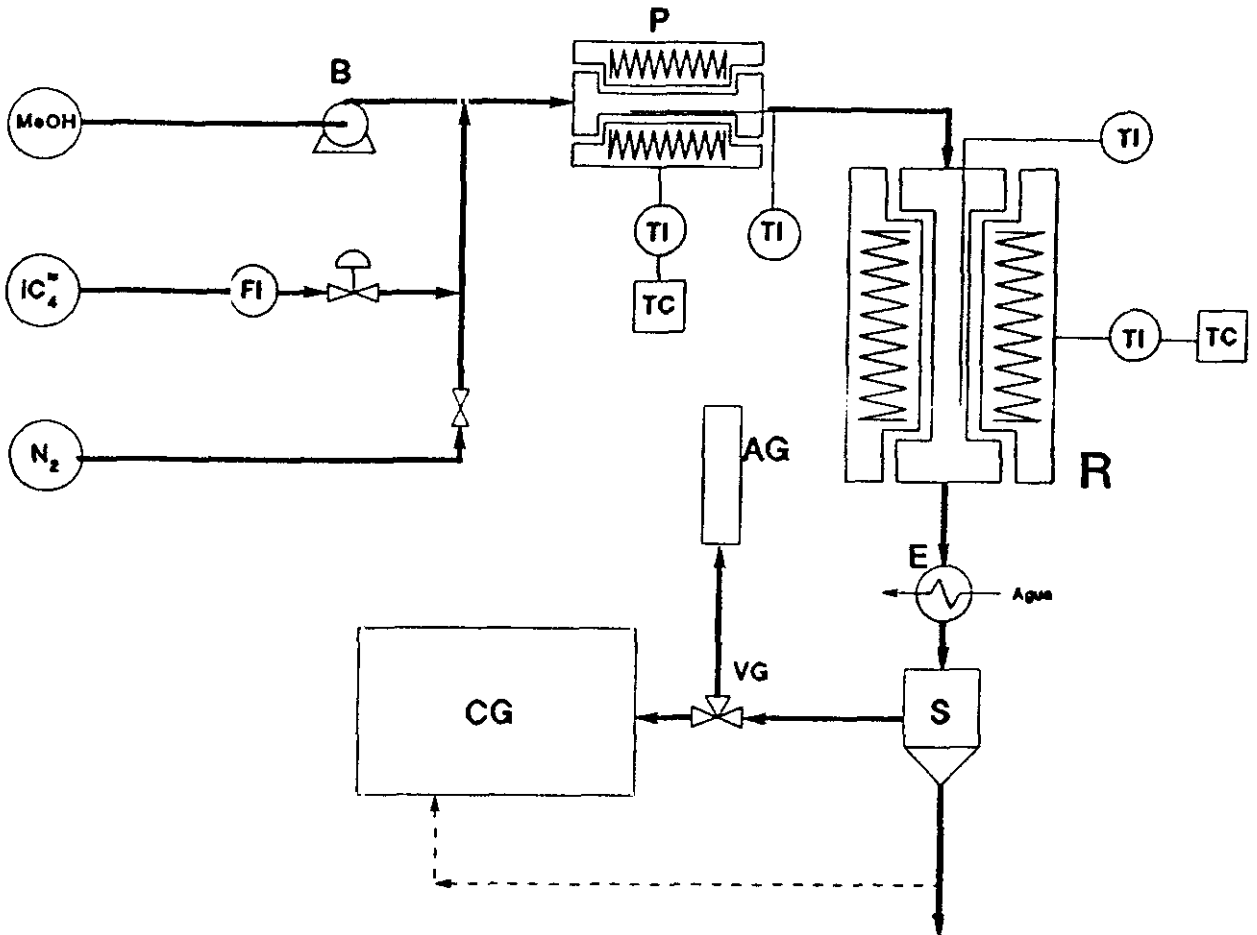
Los experimentos se llevaron a cabo en dos instalaciones diferentes:

- Instalación E-1: experimentos realizados a presión atmosférica.
- Instalación E-2: experimentos realizados a presiones superiores a la atmosférica.

3.1. INSTALACION EXPERIMENTAL A PRESION ATMOSFERICA

Los experimentos en fase gaseosa se desarrollaron en la instalación esquematizada en la figura 3.1. y para su descripción se considera dividida en cuatro partes:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de precalfacción y reacción.
- Sistema de recogida y análisis de productos.
- Sistema de calefacción.



- ▶ B : Bomba de pistón
- ▶ P : Precaentador
- ▶ R : Reactor
- ▶ E : Intercambiador de calor
- ▶ S : Separador Gas-Líquido
- ▶ VG: Válvula de gases
- ▶ CG: Cromatógrafo de gases
- ▶ AG: Colector de gases
- ▶ FI: Indicador de flujo másico
- ▶ TI: Indicador de temperatura
- ▶ TC: Controlador de temperatura

Figura 3.1

Instalación experimental a presión atmosférica.

3.1.1. SISTEMA DE ALIMENTACION

El metanol se introducía al sistema de precalificación mediante una bomba de pistón "Sage Instruments Syringe Pump 341A", capaz de proporcionar caudales entre 0.0065 y 780 cm³/h, que fue ajustada y calibrada antes de su utilización.

El isobuteno se alimentaba en fase gaseosa desde una botella provista del correspondiente manorreductor. Su caudal se regulaba mediante una válvula de aguja de paso fino y se medía mediante un diafragma que proporcionaba caudales entre 0.5 y 8 g/h.

Asimismo, se disponía de un sistema de alimentación de nitrógeno a la instalación, que permitía crear una atmósfera inerte en su interior y eliminar la humedad del catalizador y los posibles hidrocarburos adsorbidos en el catalizador durante la reacción.

3.1.2. SISTEMA DE PRECALEFACCION Y REACCION

El sistema de precalificación estaba constituido por un tubo de acero inoxidable de flujo horizontal de 9.5 mm de diámetro interno y 130 mm de longitud. Se encontraba relleno de carburo de silicio con el fin de aumentar la superficie y el tiempo de contacto proporcionando una buena mezcla entre los reactivos. Horizontalmente se insertaba una vaina para el termopar de medida de la temperatura del sistema. El alimento del precalentador era una mezcla de metanol líquido e isobuteno gas. Su temperatura de funcionamiento era la adecuada para vaporizar el metanol, obteniéndose una mezcla gaseosa cuya temperatura era próxima a la de reacción.

El sistema de reacción consistía en un reactor de lecho fijo y flujo descendente, constituido por un tubo de acero inoxidable de 21.4 mm de diámetro interno y 123 mm de longitud. En la parte superior del mismo se insertaba lateralmente, convenientemente calorifugada, la conducción de entrada de la mezcla alimento gaseosa. Un segundo acceso permitía introducir verticalmente una vaina para el termopar de medida de la temperatura del

lecho catalítico. En su parte inferior disponía de una conducción vertical para la salida de los productos de reacción.

El lecho catalítico se situaba en la parte inferior del reactor, soportado sobre una pequeña capa de lana de vidrio, sirviendo la parte superior libre de catalizador como precalefacción adicional del alimento gaseoso.

3.1.3. SISTEMA DE RECOGIDA Y ANALISIS DE PRODUCTOS

Los productos de reacción atravesaban en primer lugar un intercambiador de calor refrigerado por agua, pasando a continuación a un separador gas-líquido. La corriente gaseosa residual recorría un sistema que permitía la toma continua de muestra y la medida de su caudal.

El separador gas-líquido poseía una camisa con baño de hielo-agua con el fin de condensar la mayor cantidad de productos. Los líquidos decantados se recogían, determinándose su cantidad y analizándolos posteriormente en un cromatógrafo de gases "Perkin Elmer Sigma 3B".

Los productos gaseosos se analizaban de forma continua mediante una válvula de inyección de gases, convenientemente calorifugada, de un cromatógrafo de gases "Perkin Elmer Sigma 3B". A la salida del cromatógrafo se disponía de un colector graduado, que permitía la medida del volumen de los productos gaseosos. Las condiciones de análisis de los productos líquidos y gaseosos se detallan en el apartado 9.2. del apéndice.

3.1.4. SISTEMA DE CALEFACCION

La calefacción del precalentador se conseguía mediante un horno de acero inoxidable provisto de 3 m de resistencia eléctrica kanthal, de resistividad 11 W/m, arrollada en su exterior y protegida mediante material cerámico para evitar posibles cortocircuitos. La pared externa del horno

estaba aislada térmicamente con objeto de limitar la pérdidas de calor al exterior y las fluctuaciones de temperatura producidas al variar la condiciones térmicas del ambiente.

La medida y control de la temperatura del interior del precalentador se realizaba mediante dos termopares de Chromel-Alumel tipo K con vaina de acero inoxidable de 1 mm de diámetro y 500 mm de longitud. El termopar de medida colocado en la vaina que atraviesa el interior del precalentador, y el termopar de control, paralelo al interior y en contacto con la pared externa del horno de calefacción, estaban conectados a un controlador de temperatura "Jumo Digit KROt-96/dare 4 " de acción proporcional, integral y derivada, que permitía mantener la temperatura del reactor con oscilaciones inferiores a $\pm 1^{\circ}\text{C}$ alrededor de la temperatura deseada.

La calefacción del reactor se realizaba mediante otro horno de acero inoxidable provisto de 4 m de resistencia eléctrica Kanthal, de resistividad 5 W/m, arrollado en su exterior y protegido mediante material cerámico para evitar posibles cortocircuitos. La pared externa del horno estaba también aislada térmicamente, con el fin de limitar las pérdidas de calor al exterior y las fluctuaciones de temperatura.

La medida y control de la temperatura del lecho se realizaba mediante dos termopares de Chromel-Alumel tipo K con una vaina de acero inoxidable de 1 mm de diámetro y 500 mm de longitud. El termopar de medida estaba colocado en una vaina que atravesaba axialmente el reactor. El termopar de control, paralelo al anterior, se situaba en una vaina en contacto con la pared exterior del horno de calefacción. Ambos estaban conectados a un controlador de temperatura digital Honeywell 5A-90 de acción proporcional, integral y derivada con autoajuste, que permitía mantener la temperatura del reactor con oscilaciones inferiores a $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ alrededor de la temperatura deseada. Tanto la temperatura de reacción como la correspondiente a la zona de calefacción iban conectadas a un registro gráfico de dos puntos.

3.2. INSTALACION EXPERIMENTAL A PRESIONES SUPERIORES A LA ATMOSFERICA

Los experimentos en fase líquida se llevaron a cabo en la instalación esquematizada en la figura 3.2. y para su descripción se considera dividida en cinco partes:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de reacción.
- Sistema de recogida y análisis de los productos.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de medida y control de la presión.

3.2.1. SISTEMA DE ALIMENTACION

El metanol se suministraba por gravedad desde un depósito de acero inoxidable, con diámetro y altura de 170 mm y espesor de 1.5 mm, a uno de los dos cabezales de la bomba dosificadora de pistón (Minipump, Dosa-pro Milton Roy), capaz de bombear con una contrapresión de 70 kg/cm^2 , con un caudal máximo de $420 \text{ cm}^3/\text{h}$ y que se encontraba previamente calibrada. En la línea de admisión del primer cabezal de la bomba se intercalaban un rotámetro Fisher & Porter, construido en vidrio con carcasa de acero y un filtro de malla metálico con el fin de proteger el cabezal de la bomba.

El isobuteno se alimentaba, en fase líquida, al otro cabezal de la bomba dosificadora desde una bombona invertida sobrecomprimida con nitrógeno a 10 kg/cm^2 . La línea de admisión del segundo cabezal disponía de manómetro (Bourdon clase 1), válvula todo-nada, rotámetro Fisher & Porter, construido en vidrio con carcasa de acero capaz de soportar hasta 12 kg/cm^2 de presión, y un filtro de malla metálico.

Cada línea de descarga de la bomba de doble cabezal constaba de un manómetro (Bourdon clase 1), con una lectura máxima de 100 kg/cm^2 y con una precisión de 1 kg/cm^2 , y una válvula todo-nada. Ambas líneas posteriormente se unían conectando directamente a una entrada lateral del reactor y que

constaba de una válvula de seguridad con un intervalo de ajuste entre 25 y 53 kg/cm², una válvula todo-nada y un indicador manométrico de presión (Bourdon clase 1). Además se disponía de una línea adicional de venteo con una válvula todo-nada por donde se realizaba la desgasificación de la instalación, etapa indispensable en la puesta en marcha de la misma.

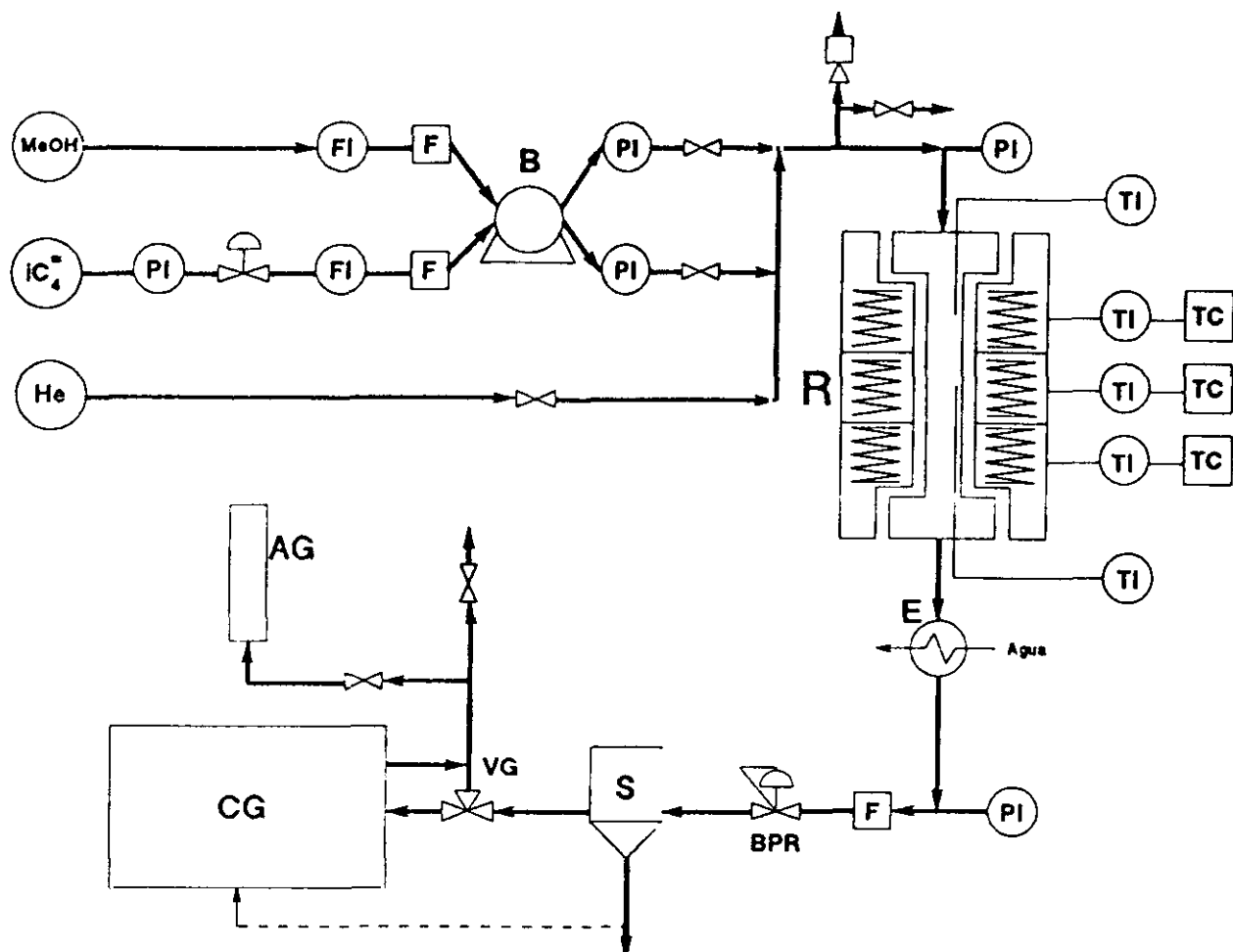
Asimismo se disponía de un sistema de alimentación de helio a la instalación, que permitía controlar la estanqueidad del sistema y eliminar los posibles hidrocarburos adsorbidos en el catalizador al finalizar la operación.

3.2.2. SISTEMA DE REACCION

Constaba de un reactor de lecho fijo y flujo descendente, construido de acero inoxidable, de 22.4 mm de diámetro interno, 368 mm de longitud y 1.5 mm de espesor. Mediante uniones roscadas se insertaban: por la parte superior y axialmente la vaina del termopar, lateralmente la entrada de la mezcla de reactivos, por la zona inferior y axialmente otra vaina de termopar y lateralmente la salida de los productos de reacción.

3.2.3. SISTEMA DE RECOGIDA Y ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Los productos de reacción atravesaban en primer lugar un cambiador de calor refrigerado con agua. A continuación se expansionaban en la válvula reguladora de presión (BPR) hasta presión atmosférica pasando a un separador gas-líquido provisto de camisa con baño de hielo-agua, donde se recogían los líquidos a la espera de su posterior análisis. Los gases que abandonaban el separador, se analizaban en continuo mediante una válvula de inyección de gases, convenientemente calorifugada, de un cromatógrafo de gases "Perkin Elmer Sigma 3B". A la salida de la válvula de gases se disponía de un colector de gases para la medida de su caudal.



- ▶ B : Bomba de pistón doble cabezal
- ▶ SV: Valvula de seguridad
- ▶ R : Reactor
- ▶ E : Intercambiador de calor
- ▶ S : Separador Gas-Líquido
- ▶ VG: Válvula de gases
- ▶ CG: Cromatógrafo de gases
- ▶ AG: Colector de gases
- ▶ BPR: Regulador de presión
- ▶ FI: Indicador de flujo másico
- ▶ TI: Indicador de temperatura
- ▶ TC: Controlador de temperatura
- ▶ F : Filtro de malla metálico
- ▶ PI: Controlador de presión

Figura 3.2.

Instalación experimental a presión superior a la atmosférica.

3.2.4. SISTEMA DE CALEFACCION

La calefacción del reactor se llevaba a cabo mediante un horno eléctrico cilíndrico de acero y refractario de tres zonas de calefacción con control automático de la temperatura, esto permitía mantener estable e isoterma la temperatura del lecho. La potencia máxima es 1500 W para las zonas de reacción y descarga de los productos y de 1000 W para la zona de precalefacción.

La medida de la temperatura de la zona de precalefacción y del lecho catalítico se realizaba mediante dos termopares de Chromel-Alumel tipo K de cabeza desmontable introducidos en dos vainas axiales colocadas, una por la parte superior del reactor para la medida de la temperatura de precalefacción y la otra por la parte inferior con objeto de medir la temperatura de reacción. El control de la temperatura se realizaba con tres termopares del mismo tipo, con cabezal fijo que se insertaban en cada una de las zonas de calefacción del horno. Los termopares se conectaban a tres controladores digitales de temperatura Honeywell de la serie SA-90 de acción proporcional, integral y derivada con autoajuste que permitían mantener la temperatura del reactor con oscilaciones inferiores a ± 0.5 °C alrededor de la temperatura deseada. Tanto las temperaturas de precalefacción y reacción como las correspondientes a las zonas de calefacción iban conectadas a un registro gráfico de seis puntos Honeywell Versaprint 131, y a un indicador Honeywell modelo 8476.

3.2.5. SISTEMA DE MEDIDA Y CONTROL DE LA PRESION

La medida de la presión interior del sistema se realizaba por medio de cinco manómetros (Bourdon clase 1), uno conectado en la línea de descarga de la bombona de isobuteno, dos en las líneas de descarga de la bomba y por último otros dos situados a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

El control de la presión se realizaba mediante una válvula reguladora (Back Pressure Regulator) de Veriflo Co. con un intervalo de control entre 0 y 40 kg/cm², situado en la línea de descarga del reactor.

MATERIALES Y
PROCEDIMIENTO

4

4

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

En el desarrollo de la presente investigación se han utilizado los siguientes productos:

4.1.1. GASES

- Helio: Envasado en botella de acero a una presión de 200 bar. Riqueza superior al 99.998%. Suministrado por ARGON, S.A..
- Nitrógeno: Envasado en botella de acero a una presión de 200 bar. Riqueza superior al 99.998%. Suministrado por SEO, S.A..
- Aire sintético: Envasado en botella de acero a una presión de 200 bar. Riqueza superior al 99.95%. Suministrado por SEO, S.A..
- Hidrógeno: Envasado en botella de acero a una presión de 200 bar. Riqueza superior al 99.998%. Suministrado por SEO, S.A..
- Propano: Envasado en botella de acero a una presión de 6.5 bar. Riqueza superior al 99.998%. Suministrado por SEO, S.A..

- Isobuteno: Envasado en botella de acero a una presión de 1.3 bar. Riqueza superior al 99%. Suministrado por SEO, S.A..

4.1.2. LIQUIDOS

- Metanol: Riqueza superior al 99.5%. Suministrado por PROLABO.
- 2-propanol: Riqueza superior al 99%. Suministrado por PROLABO.
- Metil terc-butil éter (MTBE): Riqueza superior al 99%. Suministrado por PROLABO.
- Terc-butil alcohol (TBA): Riqueza superior al 99.5%. Suministrado por PROLABO.
- Cloruro amónico: Riqueza superior al 99.5%. Suministrado por PROLABO.
- Acido clorhídrico: Químicamente puro. Suministrado por PROBUS.
- Nitrato de plata: Riqueza superior al 99.8%. Suministrado por MERCK.

4.1.3. CATALIZADORES

- Zeolita ZSM-5: Sintetizada en nuestros laboratorios con diferentes relaciones Si/Al.
- Zeolita ZSM-11: Sintetizada en nuestros laboratorios.
- Zeolita Y: Sintetizada en nuestros laboratorios.
- Montmorillonita Gadorgel: Montmorillonita sódica, suministrada por Minas de Gador, S.A..
- Amberlita 15: Resina catiónica en forma protónica, suministrada por ROHM & HAAS, S.A..
- Amberlita XN-1010: Resina catiónica en forma protónica, suministrada por ROHM & HAAS, S.A..
- Amberlita IR-120: Resina catiónica en forma sódica, suministrada por ROHM & HAAS, S.A..

Las características de cada uno de estos catalizadores se recogen en el apartado 9.1. del apéndice.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

En los diferentes experimentos se fijaron y midieron las siguientes variables:

i) Catalizador tipo Zeolita

- Naturaleza de la zeolita.
- Masa de catalizador.
- Diámetro de partícula.
- Composición: Relación Si/Al, porcentaje de aglomerante.
- Condiciones de intercambio iónico: Temperatura, tiempo, concentración de ácido y relación volumen de ácido/peso de zeolita.
- Condiciones de calcinación: Temperatura y tiempo.

ii) Catalizador tipo amberlita

- Naturaleza de la amberlita.
- Masa de catalizador.
- Diámetro de partícula.

iii) Condiciones de operación

- Relación molar metanol/isobuteno.
- Temperatura de reacción.
- Tiempo espacial definido como la relación de gramos de catalizador y gramos de alimento por hora (M/A). En el caso de los catalizadores tipo zeolita se refiere a los gramos de zeolita en el catalizador.
- Presión.

Fijado el tiempo espacial y el caudal de alimento, condicionado por la relación molar, se calculaba la cantidad de catalizador. La temperatura de reacción se fijaba y controlaba mediante los sistemas instalados a tal efecto y descritos en el apartado 3 (Instalación experimental).

4.2.2. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

1) Catalizadores tipo Zeolita

Los catalizadores tipo zeolitas utilizados en la presente investigación estaban constituidos por zeolita (sintetizada en nuestros laboratorios) y una matriz aglomerante de montmorillonita Gadorgel. El procedimiento general de preparación de dichos catalizadores incluía las siguientes etapas:

1. Intercambio iónico de la zeolita sintetizada en forma sódica con una disolución de ácido clorhídrico, con el fin de obtener la forma prótonica de la zeolita.
2. Calcinación en mufla de aire estático de la zeolita en forma protónica con el objeto de generar centros activos ácidos en suficiente concentración y fuerza para catalizar la reacción.
3. Aglomeración de la zeolita ácida con montmorillonita sódica, arcilla capaz de dar suficiente resistencia mecánica al catalizador.
4. Intercambio iónico del catalizador aglomerado con una disolución de ácido clorhídrico y cuya finalidad es recuperar los centros ácidos perdidos en la etapa de aglomeración.
5. Calcinación final en mufla de aire estático con el doble objetivo de estabilizar la acidez final de la zeolita así como su resistencia mecánica al destruir la estructura cristalina del aglomerante.

La descripción de cada una de las etapas anteriormente enumeradas necesarias para la preparación del catalizador tipo zeolita se detallan en el apartado 9.1.1. del apéndice.

ii) Catalizadores tipo amberlita

La preparación de los catalizadores tipo amberlita constaba de una etapa inicial de lavado de la resina catiónica y posterior secado en estufa a una temperatura de 40°C y durante un tiempo no inferior a 120 h.

En el caso de la amberlita IR-120, suministrada en forma sódica, fue necesario realizar una etapa intermedia de intercambio iónico de la amberlita con ácido nítrico con el fin de obtener la forma protónica de la resina.

Los detalles y la descripción del acondicionamiento de las tres resinas de intercambio iónico seleccionadas se resumen en el apartado 9.1.2. del apéndice.

4.2.3. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Se distinguirá entre experimentos realizados a presión atmosférica y a presión superior a la atmosférica.

i) Experimentos a presión atmosférica

Se pesaba la cantidad deseada de catalizador activado, libre de humedad y se cargaba en el reactor. Este se introducía en el horno y se iniciaba la calefacción hasta alcanzar una temperatura de 100°C en el caso de catalizadores tipo amberlita o de 250°C en el caso de catalizadores tipo zeolita. Simultáneamente, se pasaba una corriente de nitrógeno aproximadamente durante dos horas con el fin de arrastrar la posible agua adsorbida en la operación de pesada y carga del catalizador y, a la vez, crear una atmósfera inerte.

A continuación se fijaba la temperatura de trabajo. Alcanzada ésta, se interrumpía el paso de nitrógeno y se comenzaba a alimentar al reactor la mezcla metanol/isobuteno en la proporción y caudales fijados. Durante una hora y media aproximadamente, se hacían análisis de gases de salida, hasta lograr una constancia en los resultados, indicativo que se había alcanzado el régimen estacionario.

A partir de este momento se iniciaba el experimento propiamente dicho, retirando los productos líquidos acumulados en el separador gas-líquido. A lo largo del experimento el gas producido se analizaba, medía y recogía de forma continua.

Al finalizar el experimento, generalmente de 90 minutos de duración, se retiraban los productos condensados en un frasco de recogida de líquidos, previamente tarado, procediéndose a su análisis.

Por último, se hacía pasar a través del reactor una corriente de nitrógeno durante treinta minutos para arrastrar los posibles productos retenidos en el catalizador.

Las composiciones del gas efluente y de la mezcla de líquidos se determinaba por cromatografía de gases, en las condiciones que se indican en el apartado 9.2. del apéndice.

Las variables que se medían en cada experimento fueron las siguientes:

- M : Peso de catalizador
- A_i: Caudal másico de isobuteno alimentado
- A_m: Caudal másico de metanol alimentado
- T_r: Temperatura de reacción
- T_a: Temperatura ambiente
- Π : Presión atmosférica
- Q : Caudal de gases producidos durante la reacción
- P_l: Peso de productos líquidos condensados durante la reacción
- θ : Tiempo de reacción

El cálculo de la composición porcentual de cada compuesto del efluente se realizaba sumando el contenido del compuesto en cada una de las fracciones, gas y líquido, y dividiendo por el caudal másico de salida.

Los cálculos realizados para cada experimento se detallan en el apartado 9.3. del apéndice.

11) Experimentos a presión superior a la atmosférica

Cargado el reactor con la cantidad adecuada del catalizador seleccionado, se introducía en el horno y se comprobaba la estanqueidad de la instalación experimental presurizando el sistema con una corriente de helio con una presión 10 kg/cm^2 superior a la presión de trabajo. Posteriormente se iniciaba la calefacción hasta alcanzar una temperatura de 100°C en el caso de catalizador tipo resina de intercambio iónico o 250°C en el caso de catalizador tipo zeolita. Simultáneamente se pasaba una corriente de helio durante dos horas con el fin de eliminar el agua adsorbida por el catalizador en la operación de pesada y carga en el reactor y a la vez, crear una atmósfera inerte.

A continuación se desgasificaba el interior de la instalación haciendo vacío durante 30 minutos, rellenando posteriormente el sistema de metanol. Se fijaba la presión de trabajo en el regulador de presión (BPR) y se comenzaba a alimentar mediante la bomba dosificadora de pistón los reactivos, isobuteno y metanol. Alcanzada la presión de trabajo, se regulaban los caudales de isobuteno y metanol en base a la relación molar seleccionada. Se conectaba el sistema de calefacción elevando la temperatura hasta el valor deseado en el experimento.

Alcanzada la temperatura de reacción se iniciaba el periodo de estabilización. Durante el mismo, se medía el caudal y se analizaba la composición de los gases de reacción hasta obtener valores constantes, indicativo del estado estacionario.

Los líquidos producidos durante esta etapa se retiraban del separador gas-líquido, iniciándose el experimento propiamente dicho. A lo largo

del mismo, periódicamente, se medía el caudal y se analizaba la composición de los gases de reacción.

Al finalizar el experimento, normalmente de cincuenta minutos de duración, se retiraban los productos líquidos, acumulados en el separador a través de la cámara de descompresión, en un frasco de recogida de líquidos, previamente tarado, procediéndose a su análisis.

Por último se hacía pasar a través del reactor una corriente de helio a 100°C durante sesenta minutos para arrastrar los productos retenidos en el catalizador así como secar el lecho catalítico con el fin de facilitar la operación de descarga del reactor.

En cada experimento además de las variables citadas para los experimentos desarrollados a presión atmosférica, se medía también la presión de reacción, P_r .

Las composiciones del gas efluente y de la mezcla de líquidos se determinaba por cromatografía de gases, en las condiciones que se indican en el apartado 9.2. del apéndice.

El cálculo de la composición porcentual de cada compuesto del efluente se realizaba sumando el contenido del compuesto en cada una de las fracciones, gas y líquido, y dividiendo por el caudal másico de salida.

Los cálculos realizados para cada experimento se detallan en el apartado 9.3. del apéndice.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5

5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la presentación de los resultados experimentales se utilizan las siguientes magnitudes, definidas para una relación molar metanol/isobuteno (n) superior a la unidad:

$$\text{Conversión de metanol} \quad X_{\text{MeOH}} = \frac{\text{moles metanol reaccionados}}{\text{moles isobuteno alimentados}} \times 100 \quad [5.1]$$

$$\text{Conversión de isobuteno} \quad X_{\text{IC}_4} = \frac{\text{moles isobuteno reaccionados}}{\text{moles isobuteno alimentados}} \times 100 \quad [5.2]$$

$$\text{Rendimiento del producto i} \quad R_i = \frac{\text{moles de producto i}}{\text{moles isobuteno alimentados}} \times 100 \quad [5.3]$$

$$\text{Selectividad del producto i} \quad S_i = \frac{\text{moles de producto i}}{\text{moles productos obtenidos}} \times 100 \quad [5.4]$$

* Para valores de la relación molar metanol/isobuteno inferiores a la unidad, los porcentajes de conversión y rendimiento estarían referidos a los moles de metanol alimentados.

Se ha utilizado la siguiente nomenclatura para cada compuesto:

- MeOH : Metanol.
- TBA : Terc-butil alcohol.
- $iC_4^=$: Isobuteno.
- DME : Dimetil éter.
- MTBE : Metil terc-butil éter.
- $C_8^=$: Diisobuteno.

En el estudio experimental se fijaron y midieron las siguientes variables:

Variable	Fase gas	Fase líquida
<u>Catalizador</u>		
Masa, M (g)	0.1 - 13.3	7.1 - 36.5
Diámetro medio de partícula, \bar{D}_p (mm)	0.3 - 1.2	0.6 - 0.7
Composición: (*)		
Relación Si/Al	15 - 37	
Porcentaje de aglomerante (%)	25 - 45	
Condiciones de intercambio iónico: (*)		
Temperatura, T_i (°C)	20 - 50	
Tiempo, t_i (h)	2.5 - 24	
Concentración de HCl, $CHCl$ (N)	0.1 - 1	
Relación HCl/NaZSM-5, τ (cm ³ /g)	10 - 20	
Condiciones de calcinación: (*)		
Temperatura, T_c (°C)	400 - 600	
Tiempo, t_c (h)	2 - 16	
<u>Condiciones de operación:</u>		
Caudal de metanol alimentado, A_m (g/h)	0.8 - 5.8	8.3 - 31.9
Caudal de isobuteno alimentado, A_i (g/h)	1.2 - 5.8	13.2 - 50.8
Caudal alimentado, A (g/h)	2.1 - 9.7	21.5 - 82.6
Tiempo espacial, M/A (h)	0.01 - 2.3	0.3 - 0.7
Relación molar metanol/isobuteno, n	0.4 - 1.8	0.7 - 1.3
Temperatura de reacción, T_r (°C)	42 - 120	55 - 115
Presión de reacción, P_r (bar)	0.89 - 0.94	14.7 - 29.4
Tiempo, θ (h)	0.5 - 30	0.5 - 50

* Variables estudiadas exclusivamente en la zeolita ZSM-5

Los experimentos realizados se clasifican en dos tipos. Un primer tipo realizado en fase gas, cuyo objetivo es seleccionar de entre los diferentes catalizadores, los más favorables para el proceso. Por otro lado un segundo tipo realizado en fase líquida, cuyo objetivo es comparar los resultados que se obtienen con los catalizadores previamente seleccionados, en condiciones de operación más cercanas a las de escala industrial.

Los resultados experimentales se presentan en forma de tablas en las que se indica el tipo de catalizador utilizado, así como las condiciones de preparación del mismo. También se detalla las condiciones de operación, las variables de operación y la composición del efluente como porcentaje en peso. Por último se presenta los parámetros característicos de la reacción: conversiones de los reactivos, rendimientos en productos y selectividad a MTBE.

5.1. SINTESIS DE MTBE EN FASE GASEOSA CON ZEOLITAS

5.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

Se realizaron cuatro experimentos con la zeolita H-ZSM5 en idénticas condiciones de operación a fin de comprobar la reproducibilidad de resultados.

En la tabla 5.1 se detallan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

11) PREPARACION DEL CATALIZADOR

Con el fin de obtener el método de preparación del catalizador óptimo para la síntesis de MTBE con la zeolita HZSM-5, se estudió:

- Relación Si/Al de la zeolita.
- Intercambio iónico.
- Calcinación.
- Aglomeración.

a) Relación Si/Al

Para determinar la influencia de la relación Si/Al del catalizador en su forma ácida se realizaron experimentos con tres relaciones atómicas Si/Al diferentes (15, 29 y 37).

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.2.

b) Intercambio iónico

Con el fin de obtener el método óptimo de intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 en su forma sódica se estudiaron las siguientes variables:

- *Influencia de la concentración de HCl*

Con objeto de determinar la influencia de la concentración de HCl en el proceso de intercambio iónico de la zeolita sódica se realizaron cinco experimentos variando la concentración de HCl ($C_{HCl} = 0.1-1N$).

También se realizó un experimento comparativo (MT) utilizando NH_4Cl 0.1N como agente protonador.

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.3.

- Influencia de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el intercambio iónico de la zeolita sódica se realizaron tres experimentos a distintas temperaturas ($T_1 = 20 - 50^\circ\text{C}$).

En la tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

- Influencia de la relación volumen HCl/peso Na-Zeolita

Se realizaron tres experimentos variando la relación volumen de HCl/peso de zeolita sódica ($\tau = 10-20 \text{ cm}^3\text{HCl/g Na-ZSM5}$) con el fin de estudiar su influencia en la actividad catalítica de la zeolita.

En la tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

- Influencia del tiempo de contacto

Con el fin de estudiar la influencia del tiempo de contacto entre la disolución de ácido y la zeolita se realizaron seis experimentos variando el tiempo de contacto ($t_1 = 2.5-24 \text{ h}$).

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.6.

c) Calcinación

Para determinar las condiciones óptimas de calcinación de la zeolita intercambiada en su forma protónica se analizaron los efectos de la temperatura y el tiempo de calcinación.

- *Influencia de la temperatura de calcinación*

Con el objeto de determinar la influencia de la temperatura de calcinación se realizaron cinco experimentos en las mismas condiciones de operación variando la temperatura de calcinación del catalizador ($T_a = 400 - 600^\circ\text{C}$).

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.7.

- *Influencia del tiempo de calcinación*

Con el fin de estudiar la influencia del tiempo de calcinación se realizaron tres experimentos variando el tiempo de calcinación ($t_a = 2 - 16 \text{ h}$).

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.8.

d) Aglomeración

- *Método de preparación*

Con el fin de seleccionar el método de aglomeración del catalizador y posterior activación se realizaron cuatro experimentos con diferentes condiciones de preparación de la zeolita.

En la tabla 5.9 se presentan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

- *Proporción de aglomerante*

Para estudiar la influencia que pudiera ejercer el porcentaje de aglomerante del catalizador sobre la distribución de

productos de reacción, se llevaron a cabo cinco experimentos con diferentes catalizadores constituidos por cantidades variables de aglomerante, montmorillonita sódica.

En la tabla 5.10 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

iii) VIDA Y REGENERACION DEL CATALIZADOR

Con objeto de determinar la actividad de los tres catalizadores en función del tiempo se desarrollaron tres experimentos de 26 h de duración.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.11 a 5.13. para los catalizadores HZSM-5, HZSM-11 y HY, respectivamente.

Con el fin de comprobar la idéntica actividad de cada una de las zeolitas después de sucesivas regeneraciones se realizaron cuatro experimentos consecutivos partiendo de catalizador fresco. Cada uno de los experimentos constó de una etapa de reacción en las mismas condiciones de operación y una etapa de regeneración del catalizador con aire en horno de mufla a 480°C y 5h.

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.14 a 5.16.

iv) TRANSFERENCIA DE MATERIA

a) Difusión externa

Se realizaron series de experimentos variando la masa de cada uno de los tres catalizadores y el caudal másico de alimento,

manteniendo constante el tiempo espacial y las restantes condiciones de operación.

En las tablas 5.17 a 5.19 se presentan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

b) Difusión interna

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula del catalizador en la conversión y selectividad del proceso, se realizaron tres series de experimentos variando el tamaño de partícula entre 0.33 mm y 1.20 mm, manteniendo constantes las restantes variables de operación para cada uno de los catalizadores investigados.

En las tablas 5.20 a 5.22 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

5.1.2. OPTIMACION DE LA SINTESIS DE MTBE CON ZEOLITA HZSM-5

Con objeto de determinar las condiciones de operación que conducen a valores óptimos de conversión, rendimiento y selectividad del proceso utilizando como catalizador HZSM-5, se estudiaron las influencias de la temperatura, el tiempo espacial y la relación molar $\text{MeOH}/i\text{C}_4^-$ (n). Para ello se planteó un diseño factorial de experimentos con replicación en el punto central. Como funciones objetivo se eligieron rendimientos en MTBE, TBA y DME y la selectividad a MTBE.

1) PRIMER DISEÑO FACTORIAL (2^3 EXPERIMENTOS)

Se realizaron doce experimentos, ocho de ellos según un diseño factorial de tres dimensiones (T_r , M/A , n) y cuatro como repetición del punto central del mismo. Para ello se fijó el punto central en las siguientes condiciones: $T_r = 80^\circ\text{C}$, $M/A = 1.6$ h y $n = 1.05$, utilizando los siguientes factores de escala: $S_{T_r} = 10^\circ\text{C}$, $S_{M/A} = 0.2$ h y $S_n = 0.15$.

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos en este diseño se resumen en la tabla 5.23.

11) ASCENSO POR LA ZONA DE MÁXIMO RENDIMIENTO EN MTBE

Con el fin de determinar la zona de máximo rendimiento en MTBE se estudió la influencia sobre los parámetros característicos de reacción al modificar sucesivamente cada una de las variables de operación, manteniendo en cada caso el resto de variables constante.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en la tabla 5.24.

111) SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL (2^2)

Fijado el valor de la relación molar $\text{MeOH}/1\text{C}_4^{\text{Z}}$ (n) en 0.5, se planteó un segundo diseño factorial de dos dimensiones (T_r , M/A). A tal fin se realizaron seis experimentos que incluyen dos repeticiones del punto central. Para ello se fijó el punto central en las siguientes condiciones: $T_r = 90^\circ\text{C}$ y $M/A = 1.8$ h, utilizando los siguientes factores de escala: $S_{T_r} = 10^\circ\text{C}$ y $S_{M/A} = 0.2$ h.

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos en este diseño se resumen en la tabla 5.25.

iv) DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO (3^2 EXPERIMENTOS)

Teniendo en cuenta que las funciones objetivo presentan un marcado efecto de curvatura se estimó conveniente la realización de cuatro experimentos complementarios con el fin de determinar los efectos cuadráticos de cada una de las variables.

Las condiciones de operación, así como los resultados obtenidos en este diseño se resumen en la tabla 5.26.

5.1.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION

1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR METANOL/ISOBUTENO

Con objeto de determinar el efecto de la relación molar MeOH/iC_4 sobre los parámetros característicos de reacción, se realizaron siete experimentos para la HZSM-5 variando la razón molar de 0.4 a 1.2 y dos series de cuatro experimentos para las zeolitas HZSM-11 e HY, variando la razón molar de 0.7 a 1.3.

En las tablas 5.27 a 5.29 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

11) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Para estudiar la influencia de la temperatura sobre los parámetros característicos de la reacción, se realizaron series de cinco, cuatro y seis experimentos para los tres catalizadores, variando la temperatura de reacción de 70 a 100°C para las zeolitas HZSM-5 y HZSM-11 y de 70 a 120°C para la zeolita HY.

En las tablas 5.30 a 5.32 se presentan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

111) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Se realizaron cuatro experimentos para la zeolita HZSM-5 y tres experimentos para las zeolitas HZSM-11 e HY, respectivamente, variando el tiempo espacial entre 1.5 y 2.3 h, con el fin de estudiar su influencia sobre los parámetros característicos de la reacción.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.33 a 5.35.

5.2. SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON AMBERLITAS

5.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

Se realizaron tres experimentos con la amberlita 15 en idénticas condiciones de operación a fin de comprobar la reproducibilidad de resultados. En la tabla 5.36 se detallan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

11) VIDA DEL CATALIZADOR

Con objeto de determinar la actividad de los tres catalizadores en función del tiempo se desarrollaron tres experimentos de 30 h de duración.

5.2.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION

1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR METANOL/ISOBUTENO

Para estudiar el efecto de la relación molar $\text{MeOH}/\text{iC}_4^{\text{m}}$ sobre los parámetros característicos de reacción, se realizaron tres series de experimentos variando la relación molar de 0.9 a 1.5, de 0.8 a 1.8 y de 0.9 a 1.8 para los catalizadores amberlita 15, XN-1010 e IR-120, respectivamente.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.48 a 5.50.

ii) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Con objeto de determinar la influencia de la temperatura sobre los parámetros característicos de la reacción, se realizaron tres series de experimentos variando la temperatura de reacción de 45 a 90°C, de 45 a 75°C y de 55 a 70°C para cada una de las amberlitas estudiadas.

En las tablas 5.51 a 5.53 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

iii) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Se realizaron tres series de cuatro experimentos variando el tiempo espacial de 0.1 a 2.0 h, 0.9 a 2.1 h y 1.2 a 2.2 h para las amberlitas 15, XN-1010 e IR-120, respectivamente, con el fin de estudiar su influencia sobre los parámetros característicos de la reacción.

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados, se presentan en las tablas 5.54 a 5.56.

5.3. SINTESIS DE MTBE EN FASE LIQUIDA

5.3.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

Se realizaron tres experimentos en idénticas condiciones de operación a fin de comprobar la reproducibilidad de resultados. En la tabla 5.57 se detallan los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados.

ii) VIDA DEL CATALIZADOR

Con objeto de determinar la actividad de los dos catalizadores en función del tiempo se desarrollaron dos experimentos de 50 h duración.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.58 y 5.59.

iii) DIFUSION EXTERNA

Se realizaron dos series de tres experimentos variando la masa de catalizador y el caudal másico de alimento, manteniendo constante el tiempo espacial y las restantes condiciones de operación para los catalizadores HZSM-5 y amberlita XN-1010.

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.60 y 5.61.

5.3.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION

1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR METANOL/ISOBUTENO

Para estudiar el efecto de la relación molar $\text{MeOH}/\text{IC}_4^=$ sobre los parámetros característicos de reacción, se realizaron dos series de cuatro experimentos variando la relación molar de 0.7 a 1.3 para los catalizadores HZSM-5 y amberlita XN-1010.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizados se presentan en las tablas 5.62 y 5.63.

ii) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Con objeto de determinar la influencia de la temperatura sobre los parámetros característicos de la reacción, se realizaron dos series de experimentos variando la temperatura de reacción de 85 a 115°C y de 55 a 85°C para los catalizadores H-ZSM-5 y XN-1010, respectivamente.

En las tablas 5.64 y 5.65 se presentan los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados.

iii) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Se realizaron dos series de experimentos para cada catalizador variando el tiempo espacial de 0.3 a 0.7 h para la zeolita y de 0.3 a 0.9 h para la amberlita, con el fin de estudiar su influencia sobre los parámetros característicos de la reacción.

Los resultados obtenidos, así como los valores de las variables utilizados, se presentan en las tablas 5.66 y 5.67.

Tabla 5.2
EXPERIMENTOS PREVIOS
INFLUENCIA DE LA RELACION Si/Al

Catalizador no aglomerado

HZSM-5

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

$\text{CHCl}_3 = 0.6 \text{ N}$ $T_1 = 25^\circ\text{C}$ $t_1 = 5 \text{ h}$ $\tau = 10 \text{ cm}^3 \text{HCl/g NaZSM-5}$

Condiciones de activación del catalizador

$T_c = 550^\circ\text{C}$ $t_c = 5 \text{ h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	2-5	2-6	2-7
-------------	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION			
Relación Si/Al	15	29	37
Razón molar, n	1.02	1.04	1.05

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	30.75	32.15	33.21
IC_4^+	53.19	54.08	55.42
MTBE	15.57	13.32	11.10
TBA	0.18	0.18	0.03
DME	0.30	0.27	0.23
C_8^+	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	16.83	14.54	12.21
$X_{\text{IC}_4^+}$	15.89	13.74	11.34
R_{MTBE}	15.67	13.52	11.31
R_{TBA}	0.22	0.22	0.03
R_{DME}	0.58	0.51	0.45
$R_{\text{C}_8^+}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	95.14	94.89	95.89

Tabla 5.3

EXPERIMENTOS PREVIOS: INTERCAMBIO IONICO

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HCl

Catalizador no aglomerado

HZSM-5 Si/Al = 15

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

 $T_i = 30^\circ\text{C}$ $t_i = 5 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$

Condiciones de activación del catalizador

 $T_c = 550^\circ\text{C}$ $t_c = 5 \text{ h}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.7 \text{ h}$ $A_m = 2.50 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13
-------------	-----	-----	------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION						
Concentración HCl (N)	0.10	0.30	0.60	0.80	1.00	MT*
Razón molar, n	0.98	1.02	1.00	1.00	1.03	0.95

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	32.15	32.20	30.97	31.46	32.32	31.03
$\text{IC}_4^=$	58.64	55.79	54.78	55.33	55.61	58.19
MTBE	8.78	11.59	13.87	12.66	11.51	10.35
TBA	0.04	0.06	0.05	0.21	0.20	0.08
DME	0.38	0.36	0.33	0.34	0.36	0.34
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	10.38	13.05	15.13	13.96	12.98	12.91
$X_{\text{IC}_4^=}$	8.95	11.75	13.93	12.93	11.86	10.77
R_{MTBE}	8.90	11.67	13.87	12.68	11.62	10.67
R_{TBA}	0.05	0.08	0.06	0.25	0.24	0.10
R_{DME}	0.74	0.69	0.63	0.64	0.68	0.67
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	91.85	93.84	95.27	93.45	92.64	93.29

* Intercambio iónico realizado con NH_4Cl como agente protonador con un caudal de metanol de 1.92 g/h.

Tabla 5.4
EXPERIMENTOS PREVIOS: INTERCAMBIO IONICO
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador no aglomerado

HZSM-5 Si/Al = 15

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

$\text{CHCl} = 0.6 \text{ N}$ $t_i = 5 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$

Condiciones de activación del catalizador

$T_c = 550^\circ\text{C}$ $t_c = 5 \text{ h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/\Lambda = 0.7 \text{ h}$ $\Lambda_m = 2.50 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-14	Z-10	Z-15
-------------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION			
Temperatura de intercambio, T_i ($^\circ\text{C}$)	20	30	50
Razón molar, n	1.29	1.00	0.95

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	38.07	30.97	31.77
$\text{1C}_4^=$	50.36	54.78	59.62
MTBE	11.15	13.87	8.17
TBA	0.09	0.05	0.07
DME	0.31	0.33	0.37
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	13.66	15.13	9.89
$X_{\text{1C}_4^=}$	12.46	13.93	8.51
R_{MTBE}	12.34	13.87	8.42
R_{TBA}	0.12	0.06	0.08
R_{DME}	0.66	0.63	0.73
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	94.05	95.27	91.22

Tabla 5.5

EXPERIMENTOS PREVIOS: INTERCAMBIO IONICO
 INFLUENCIA DE LA RELACION VOLUMEN DE HCl/ PESO DE NaZSM-5

Catalizador no aglomerado

HZSM-5 S1/A = 15

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

$C_{HCl} = 0.6 \text{ N}$ $T_i = 30^\circ\text{C}$ $t_i = 5 \text{ h}$

Condiciones de activación del catalizador

$T_c = 550^\circ\text{C}$ $t_c = 5 \text{ h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.7 \text{ h}$ $A_m = 2.50 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-16	Z-17	Z-18
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Volumen HCl/Peso Na-ZSM5, τ (cm^3/g)	20	15	10
Razón molar, n	0.96	1.03	1.01

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	31.33	31.64	31.67
$iC_4^=$	58.09	54.30	55.66
MTBE	10.16	13.65	12.22
TBA	0.06	0.08	0.10
DME	0.36	0.33	0.35
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	11.78	15.04	13.57
$X_{iC_4^=}$	10.47	13.87	12.37
R_{MTBE}	10.40	13.78	12.25
R_{TBA}	0.07	0.09	0.12
R_{DME}	0.69	0.63	0.66
$R_{C_8^=}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	93.19	95.03	94.01

Tabla 5.6
EXPERIMENTOS PREVIOS: INTERCAMBIO IONICO
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO

Catalizador no aglomerado

HZSM-5 S1/A1 = 15

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

CHCl = 0.6 N T_i = 30°C τ = 15 cm³HCl/g NaZSM-5

Condiciones de activación del catalizador

T_c = 550°C t_c = 5 h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C M/A = 0.7 h A_m = 2.50 g/h

EXPERIMENTO	Z-19	Z-20	Z-21	Z-22	Z-23	Z-24
CONDICIONES DE OPERACION						
Tiempo de contacto (h)	2.5	5	8	10	12	24
Razón molar, n	1.01	0.99	1.01	1.01	1.00	1.01
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	31.96	31.07	31.40	31.44	31.96	32.37
1C ₄ ⁿ	56.16	55.66	55.00	55.10	56.82	56.82
MTBE	11.46	12.81	13.03	13.02	10.79	10.30
TBA	0.07	0.13	0.22	0.11	0.06	0.14
DME	0.35	0.39	0.33	0.33	0.37	0.36
C ₈ ⁿ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X _{MeOH}	12.83	14.15	14.33	14.32	12.16	11.70
X _{1C₄ⁿ}	11.57	13.02	13.34	13.19	10.85	10.50
R _{MTBE}	11.49	12.86	13.07	13.06	10.77	10.32
R _{TBA}	0.08	0.16	0.26	0.13	0.07	0.17
R _{DME}	0.67	0.64	0.63	0.63	0.69	0.69
R _{C₈ⁿ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	93.88	94.17	93.58	94.52	93.36	92.28

Tabla 5.7
EXPERIMENTOS PREVIOS: CALCINACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador no aglomerado

HZSM-5 Si/Al = 15

Condiciones de intercambio iónico

HCl = 0.6 N $T_i = 30^\circ\text{C}$ $t_i = 6 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{HCl/g NaZSM-5}$

Condiciones de activación

$t_c = 9 \text{ h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ M/A = 1.0 h $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-25	Z-26	Z-27	Z-28	Z-29
-------------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION					
Temperatura, T_c ($^\circ\text{C}$)	400	480	500	550	600
Razón molar, n	1.03	1.00	1.00	1.02	1.02

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	32.33	29.95	30.52	31.17	33.09
$\text{1C}_4^=$	55.24	52.82	53.60	53.80	57.60
MTBE	11.89	16.75	15.39	14.43	8.77
TBA	0.09	0.18	0.18	0.28	0.16
DME	0.34	0.30	0.31	0.32	0.38
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	13.45	17.90	16.60	15.75	10.26
$X_{\text{1C}_4^=}$	12.24	16.97	15.63	14.86	9.01
R_{MTBE}	12.13	16.76	15.42	14.53	8.82
R_{TBA}	0.11	0.21	0.21	0.33	0.20
R_{DME}	0.66	0.57	0.59	0.61	0.72
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	94.03	95.54	95.07	93.93	90.58

Tabla 5-8

EXPERIMENTOS PREVIOS: CALCINACION

INFLUENCIA DEL TIEMPO

Catalizador no aglomerado

HZSM-5

Si/Al = 15

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

C_{HCl} = 0.6 N T_i = 30°C t_i = 6 h τ = 15 cm³HCl/g NaZSM-5

Condiciones de calcinación

T_c = 480°C

Condiciones de reacción

T_r = 90°C

M/A = 1.0 h

A_m = 1.92 g/h

EXPERIMENTO	Z-30	Z-26	Z-31
VARIABLES DE OPERACION			
Tiempo, t _c (h)	2	9	16
Razón molar, n	1.03	1.00	1.02
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	30.56	29.95	30.28
1C ₄ [*]	52.36	52.82	52.33
MTBE	16.59	16.75	17.05
TBA	0.20	0.18	0.12
DME	0.30	0.30	0.29
C ₈ [*]	0.00	0.00	0.00
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X _{MeOH}	17.88	17.90	18.25
X _{1C₄[*]}	16.98	16.97	17.29
R _{MTBE}	16.74	16.76	17.15
R _{TBA}	0.25	0.21	0.14
R _{DME}	0.57	0.57	0.55
R _{C₈[*]}	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	95.39	95.54	96.14

Tabla 5.9
EXPERIMENTOS PREVIOS: AGLOMERACION
INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION

Catalizador

HZSM-5

Si/Al = 15

 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de intercambio iónico del catalizador

 $\text{CHCl} = 0.6 \text{ N}$ $T_i = 30^\circ\text{C}$ $t_i = 6 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$

Condiciones de activación del catalizador

 $T_c = 480^\circ\text{C}$ $t_c = 24 \text{ h}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $A_m^* = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-31	Z-32	Z-33	Z-34
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Método de preparación	M-1	M-2	M-3	M-4
Razón molar, n	1.02	1.23	1.25	1.19

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	30.28	37.15	33.43	32.35
$1\text{C}_4^=$	52.33	52.42	44.13	43.01
MTBE	17.05	10.08	22.22	21.36
TBA	0.12	0.00	0.08	0.02
DME	0.29	0.35	0.14	0.26
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	18.25	12.33	24.83	23.84
$X_{1\text{C}_4^=}$	17.29	10.91	24.35	22.83
R_{MTBE}	17.15	10.91	24.25	22.80
R_{TBA}	0.14	0.00	0.10	0.03
R_{DME}	0.55	0.71	0.29	0.52
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	96.14	93.89	98.42	97.64

* El experimento Z-34 se realizó con un caudal de metanol $A_m = 1.92 \text{ g/h}$.

Tabla 5.10
EXPERIMENTOS PREVIOS: AGLOMERACION
INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE AGLOMERANTE

Catalizador

HZSM-5 + Montmorillonita

Si/Al = 15

 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15\text{cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15\text{cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C

M/A = 1.0 h

 $A_m^* = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-35	Z-36	Z-37	Z-38	Z-39
VARIABLES DE OPERACION					
Montmorillonita (% peso)	25	30	35	40	45
Razón molar, n	1.26	1.20	1.51	1.37	1.81
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	36.03	31.77	38.87	35.91	44.12
1C ₄ ⁼	48.09	43.88	40.98	42.47	37.77
MTBE	15.42	24.15	20.00	21.39	17.90
TBA	0.24	0.05	0.05	0.09	0.05
DME	0.22	0.15	0.15	0.14	0.16
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X _{MeOH}	17.80	26.52	24.31	24.87	23.92
X _{1C₄⁼}	17.21	25.99	23.72	24.37	23.23
R _{MTBE}	16.90	25.92	23.65	24.25	23.16
R _{TBA}	0.31	0.07	0.07	0.12	0.07
R _{DME}	0.45	0.30	0.33	0.31	0.38
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	95.70	98.59	98.34	98.26	98.09

* El Experimento Z-39 se realizó con un caudal $A_m = 0.85 \text{ g/h}$.

Tabla 5.11
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ nm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C M/A = 2.0 h A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	Z-40	Z-41	Z-42	Z-43	Z-44	Z-45
-------------	------	------	------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION						
Tiempo de reacción, θ (h)	1	2	4	6	8	10
Razón molar, n	1.22	1.20	1.21	1.22	1.24	1.22

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	28.17	28.05	29.61	29.40	30.06	29.72
1C ₄ ⁼	36.28	37.00	39.07	38.18	38.27	38.92
MTBE	34.91	34.29	30.76	31.68	30.99	30.81
TBA	0.59	0.57	0.48	0.57	0.56	0.48
DME	0.05	0.10	0.08	0.16	0.11	0.07
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X _{MeOH}	37.91	37.27	33.50	34.98	34.22	33.61
X _{1C₄⁼}	38.45	37.58	33.79	35.05	34.49	33.91
R _{MTBE}	37.70	36.84	33.17	34.31	33.66	33.30
R _{TBA}	0.75	0.73	0.61	0.74	0.73	0.61
R _{DME}	0.11	0.21	0.17	0.34	0.23	0.15
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	97.77	97.49	97.70	96.97	97.26	97.75

Tabla 5.11 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{\text{HCl}}=0.6\text{N}$ $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{\text{HCl}}=0.6\text{N}$ $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 2.0 \text{ h}$ $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-56	Z-47	Z-48	Z-49	Z-50	Z-51
-------------	------	------	------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION						
Tiempo de reacción, θ (h)	12	14	16	18	20	24
Razón molar, n	1.20	1.21	1.20	1.23	1.19	1.18

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	29.17	28.70	29.01	29.47	28.82	28.82
IC_4^-	39.25	37.37	38.36	37.90	38.92	39.29
MTBE	31.03	33.33	32.04	32.05	31.70	31.24
TBA	0.49	0.54	0.56	0.52	0.48	0.56
DME	0.07	0.06	0.03	0.06	0.07	0.08
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	33.55	36.19	34.56	34.98	34.22	33.68
$X_{\text{IC}_4^-}$	33.89	36.66	35.17	35.43	34.55	34.08
R_{MTBE}	33.27	35.96	34.46	34.75	33.93	33.36
R_{TBA}	0.62	0.70	0.71	0.67	0.62	0.72
R_{DME}	0.14	0.11	0.05	0.11	0.14	0.16
$R_{\text{C}_8^-}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	97.76	97.80	97.83	97.79	97.80	97.44

Tabla 5.12
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ M/A = 2.0 h $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
-------------	-----	-----	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	1	3	5	8	11
Razón molar, n	1.21	1.24	1.19	1.23	1.23

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	32.24	30.85	29.82	30.89	31.11
$\text{IC}_4^=$	43.66	39.73	40.62	40.46	40.83
MTBE	23.48	28.94	29.02	28.31	27.78
TBA	0.30	0.18	0.23	0.06	0.04
DME	0.05	0.06	0.05	0.06	0.04
$\text{C}_8^=$	0.27	0.24	0.25	0.21	0.20

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	25.49	31.71	31.26	30.92	30.26
$X_{\text{IC}_4^=}$	26.13	32.12	31.75	31.12	30.49
R_{MTBE}	25.29	31.47	31.04	30.68	30.10
R_{TBA}	0.38	0.23	0.29	0.08	0.05
R_{DME}	0.10	0.12	0.11	0.12	0.08
$R_{\text{C}_8^=}$	0.23	0.21	0.21	0.19	0.17
S_{MTBE}	97.27	98.25	98.07	98.77	99.01

Tabla 5.12 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 2.0 \text{ h}$ $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10
-------------	-----	-----	-----	-----	------

VARIABLES DE OPERACION

Tiempo de reacción, θ (h)	14	17	20	23	26
Razón molar, n	1.24	1.24	1.29	1.26	1.24

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	31.80	31.96	33.47	32.87	32.57
$\text{IC}_4^=$	41.50	41.81	41.78	42.34	42.89
MTBE	26.42	25.96	24.48	24.49	24.23
TBA	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08
DME	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
$\text{C}_8^=$	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X_{MeOH}	28.89	28.39	27.22	27.03	26.56
$X_{\text{IC}_4^=}$	29.11	28.59	27.44	27.19	26.73
R_{MTBE}	28.73	28.23	27.06	26.81	26.34
R_{TBA}	0.08	0.08	0.08	0.10	0.11
R_{DME}	0.08	0.08	0.08	0.11	0.11
$R_{\text{C}_8^=}$	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14
S_{MTBE}	98.93	98.95	98.87	98.71	98.65

Tabla 5.13
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_i = 30^\circ C$ $t_i = 6h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 14h$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_i = 30^\circ C$ $t_i = 2.5h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 24h$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ C$ $M/A = 2.0 \text{ h}$ $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5
-------------	-----	-----	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	0.5	1	3	5	8
Razón molar, n	1.20	1.20	1.22	1.22	1.25

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	37.65	36.36	36.56	37.05	37.79
$iC_4^=$	53.96	51.73	50.98	51.83	51.52
MTBE	8.29	11.84	12.37	11.04	10.61
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.11	0.07	0.08	0.08	0.08

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	8.89	12.70	13.36	11.92	11.57
$X_{iC_4^=}$	9.07	12.82	13.50	12.06	11.71
R_{MTBE}	8.89	12.70	13.36	11.92	11.57
R_{TBA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.09	0.06	0.07	0.07	0.07
S_{MTBE}	99.80	99.53	99.48	99.41	99.40

Tabla 5.13 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita $Si/Al = 2.5$ $\bar{D}_p = 0.75 \mu m$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación $CHCl = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 6h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 HCl/g NaY$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 14h$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación $CHCl = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 2.5h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 HCl/g NaY$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 24h$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ C$ $M/A = 2.0 h$ $A_m = 0.85 g/h$

EXPERIMENTO	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10
-------------	-----	-----	-----	-----	------

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	14	17	20	23	26
Razón molar, n	1.27	1.18	1.25	1.23	1.22

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	38.86	37.19	38.69	38.42	38.26
$IC_4^=$	52.34	54.29	53.11	53.74	53.97
MTBE	8.72	8.45	8.13	7.81	7.69
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.07	0.07	0.06	0.03	0.07

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	9.58	9.00	8.87	8.46	8.31
$X_{IC_4^=}$	9.70	9.12	8.97	8.52	8.43
R_{MTBE}	9.58	9.00	8.87	8.46	8.31
R_{TBA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.06	0.06	0.05	0.03	0.06
S_{MTBE}	99.38	99.34	99.44	99.64	99.28

Tabla 5.14
EXPERIMENTOS PREVIOS
REGENERACION DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C M/A = 2.0 h A_m = 1.40 g/h

Condiciones de regeneración

T_{reg.} = 480°C t_{reg.} = 5 h

EXPERIMENTO	Z-36	Z-52	Z-53	Z-54	Z-55
-------------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION					
N° de regeneraciones	1	2	3	4	5
Razón molar, n	1.20	1.21	1.18	1.18	1.19

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	31.77	31.55	31.07	30.37	31.53
1C ₄ ⁼	43.88	42.88	43.63	42.73	44.11
MTBE	24.15	25.34	24.95	26.58	24.05
TBA	0.05	0.10	0.19	0.17	0.16
DME	0.15	0.14	0.16	0.15	0.14
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X _{MeOH}	26.52	27.86	27.24	28.91	26.28
X _{1C₄⁼}	25.99	27.43	26.86	28.52	25.92
R _{MTBE}	25.92	27.30	26.15	28.30	25.71
R _{TBA}	0.07	0.12	0.25	0.22	0.21
R _{DME}	0.30	0.28	0.31	0.30	0.29
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	98.59	98.54	97.93	98.19	98.09

Tabla 5.15

EXPERIMENTOS PREVIOS
REGENERACION DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita $Si/Al = 16$ $\bar{D}_p = 0.75 \mu m$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación $CHCl=0.6N$ $T_i=30^\circ C$ $t_i=6h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 HCl/g \text{ NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ C$ $t_c=14h$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación $CHCl=0.6N$ $T_i=30^\circ C$ $t_i=2.5h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 HCl/g \text{ NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ C$ $t_c=24h$

Condiciones de reacción

Condiciones de regeneración

 $T_r = 90^\circ C$ $M/A = 1.0 h$ $A_m = 1.40 g/h$ $T_{reg.} = 480^\circ C$ $t_{reg.} = 5 h$

EXPERIMENTO	M-11	M-12	M-13	M-14
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
N° de regeneraciones	1	2	3	4
Razón molar, n	1.20	1.19	1.20	1.18

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	33.76	32.99	33.82	33.68
$1C_4^=$	47.13	46.34	47.24	48.13
MTBE	18.78	20.48	18.74	17.99
TBA	0.06	0.03	0.03	0.04
DME	0.05	0.02	0.02	0.02
$C_8^=$	0.21	0.14	0.14	0.13

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	20.36	21.97	20.18	19.27
$X_{1C_4^=}$	20.58	22.17	20.38	19.44
R_{MTBE}	20.14	21.89	20.01	19.17
R_{TBA}	0.08	0.04	0.04	0.05
R_{DME}	0.11	0.04	0.04	0.05
$R_{C_8^=}$	0.18	0.12	0.12	0.11
S_{MTBE}	98.14	99.09	99.01	98.92

Tabla 5.16
EXPERIMENTOS PREVIOS
REGENERACION DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

Condiciones de regeneración

T_r = 90°C M/A = 1.0 h A_m = 1.40 g/h T_{reg.} = 480°C t_{reg.} = 5 h

EXPERIMENTO	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
N° de regeneraciones	1	2	3	4
Razón molar, n	1.17	1.21	1.20	1.21

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	37.81	38.53	38.24	38.81
1C ₄ ⁺	55.93	54.96	55.00	55.46
MTBE	6.16	6.42	6.65	5.65
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₈ ⁺	0.09	0.009	0.09	0.08

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	6.54	6.91	7.14	6.08
X _{1C₄⁺}	6.70	7.07	7.30	6.22
R _{MTBE}	6.54	6.91	7.14	6.08
R _{TBA}	0.00	0.00	0.00	0.00
R _{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00
R _{C₈⁺}	0.08	0.08	0.08	0.07
S _{MTBE}	98.78	98.85	98.89	98.86

Tabla 5.17
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_a=480^\circ\text{C}$ $t_a=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_a=480^\circ\text{C}$ $t_a=24\text{h}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ M/A = 1.0 h

EXPERIMENTO	Z-56	Z-57	Z-58	Z-59	Z-60
-------------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION					
Caudal de metanol, A_m (g/h)	0.85	1.40	1.92	2.50	3.89
Razón molar, n	1.21	1.20	1.18	1.20	1.17

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	32.45	32.09	31.74	32.22	31.36
$1\text{C}_4^=$	44.61	44.64	44.83	44.78	44.90
MTBE	22.74	23.07	23.21	22.78	23.54
TBA	0.05	0.06	0.08	0.06	0.06
DME	0.15	0.14	0.14	0.15	0.13
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	25.11	25.31	25.33	25.06	25.54
$X_{1\text{C}_4^=}$	24.56	24.82	24.86	24.53	25.08
R_{MTBE}	24.48	24.73	24.76	24.44	25.00
R_{TBA}	0.07	0.08	0.10	0.08	0.08
R_{DME}	0.31	0.29	0.28	0.31	0.27
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.47	98.52	98.49	98.43	98.62

Tabla 5.18
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_a=480^\circ\text{C}$ $t_a=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_a=480^\circ\text{C}$ $t_a=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 80^\circ\text{C}$ M/A = 1.0 h

EXPERIMENTO	M-15	M-16	M-17
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Caudal de metanol, A_m (g/h)	0.85	1.92	2.50
Razón molar, n	1.10	1.08	1.10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	28.42	28.00	29.03
$iC_4^=$	43.58	44.05	44.64
MTBE	27.76	27.70	26.11
TBA	0.06	0.06	0.06
DME	0.05	0.06	0.05
$C_8^=$	0.12	0.12	0.11

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	28.95	28.72	27.24
$X_{iC_4^=}$	29.05	28.78	27.32
R_{MTBE}	28.77	28.50	27.06
R_{TBA}	0.08	0.08	0.08
R_{DME}	0.09	0.11	0.09
$R_{C_8^=}$	0.10	0.10	0.09
S_{MTBE}	99.07	98.99	99.05

Tabla 5.19
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 6h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ $T_a = 480^\circ C$ $t_a = 14h$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 2.5h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaY}$ $T_a = 480^\circ C$ $t_a = 24h$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ C$ M/A = 1.0 h

EXPERIMENTO	Y-15	Y-16	Y-17
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Caudal de metanol, A_m (g/h)	0.85	1.92	2.50
Razón molar, n	1.10	1.10	1.11

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	35.08	34.96	35.13
iC_4^+	55.18	54.96	54.67
MTBE	9.63	9.97	10.08
TBA	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00
C_8^+	0.11	0.11	0.12

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	9.98	10.33	10.48
$X_{iC_4^+}$	10.16	10.51	10.68
R_{MTBE}	9.98	10.33	10.48
R_{TBA}	0.00	0.00	0.00
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^+}$	0.09	0.09	0.10
S_{MTBE}	99.10	99.14	99.05

Tabla 5.20
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15

Condiciones del 1^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h τ=15 cm³HCl/g NaZSM-5 T_a=480°C t_a=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h τ=15 cm³HCl/g NaZSM-5 T_a=480°C t_a=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C M/A = 1.0 h A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	Z-61	Z-62	Z-63	Z-64	Z-65
-------------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION					
Diámetro partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.62	0.75	0.92	1.20
Razón molar, n	1.21	1.20	1.27	1.22	1.21

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	32.43	32.06	33.44	32.71	32.00
1C ₄ ⁼	44.68	44.57	43.18	44.60	44.05
MTBE	22.68	23.16	23.18	22.48	23.75
TBA	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05
DME	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X _{MeOH}	25.02	25.42	26.03	24.88	26.11
X _{1C₄⁼}	24.47	24.93	25.53	24.36	25.60
R _{MTBE}	24.40	24.84	25.45	24.27	25.53
R _{TBA}	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07
R _{DME}	0.31	0.29	0.29	0.30	0.29
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	98.47	98.53	98.60	98.46	90.61

Tabla 5.21
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl}=0.6N$ $T_i=30^\circ C$ $t_i=6h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-11}$ $T_a=480^\circ C$ $t_a=14h$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl}=0.6N$ $T_i=30^\circ C$ $t_i=2.5h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-11}$ $T_a=480^\circ C$ $t_a=24h$

Condiciones de reacción

$T_r = 80^\circ C$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	M-18	M-19	M-20
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Diámetro partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.75	1.20
Razón molar, n	1.10	1.08	1.10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	28.98	27.67	28.17
IC_4	44.59	43.45	43.13
MTBE	26.17	28.66	28.47
TBA	0.07	0.06	0.06
DME	0.06	0.05	0.05
C_8	0.12	0.12	0.12

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	27.36	29.67	29.68
X_{IC_4}	27.41	29.76	29.78
R_{MTBE}	27.12	29.49	29.50
R_{TBA}	0.09	0.07	0.06
R_{DME}	0.09	0.08	0.08
R_{C_8}	0.10	0.10	0.10
S_{MTBE}	98.87	99.13	99.09

Tabla 5.22
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h τ=15 cm³HCl/g NaY T_a=480°C t_a=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h τ=15 cm³HCl/g NaY T_a=480°C t_a=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C M/A = 1.0 h A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	Y-18	Y-19	Y-20
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION

Diámetro partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.75	1.20
Razón molar, n	1.10	1.10	1.08

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	34.81	34.86	34.48
1C ₄ ⁼	54.70	54.78	55.32
MTBE	10.36	10.24	10.09
TBA	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00
C ₈ ⁼	0.12	0.12	0.11

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X _{MeOH}	10.74	10.61	10.38
X _{1C₄⁼}	10.94	10.81	10.56
R _{MTBE}	10.74	10.61	10.38
R _{TBA}	0.00	0.00	0.00
R _{DME}	0.00	0.00	0.00
R _{C₈⁼}	0.10	0.10	0.09
S _{MTBE}	99.07	99.06	99.14

Tabla 5.23

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de operación

 $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-66	Z-67	Z-68	Z-69	Z-70	Z-71
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Temperatura, T_r ($^\circ\text{C}$)	70	90	70	90	70	90
Tiempo espacial, M/A (h)	1.40	1.39	1.81	1.80	1.40	1.39
Razón molar, n	0.90	0.89	0.91	0.90	1.20	1.18

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	31.45	22.71	30.64	21.92	38.54	29.51
IC_4^-	62.60	46.94	60.26	45.40	56.34	40.81
MTBE	5.54	30.01	8.75	32.36	4.78	29.41
TBA	0.04	0.21	0.07	0.19	0.00	0.16
DME	0.36	0.13	0.28	0.12	0.33	0.10
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	7.41	32.81	10.44	35.24	6.46	31.79
$X_{\text{IC}_4^-}$	5.98	32.54	9.38	34.98	5.12	31.59
R_{MTBE}	5.93	32.27	9.29	34.74	5.12	31.38
R_{TBA}	0.05	0.27	0.09	0.24	0.00	0.21
R_{DME}	0.74	0.27	0.63	0.25	0.67	0.20
$R_{\text{C}_8^-}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	88.24	98.35	92.76	98.61	88.47	98.71

Tabla 5.23 (Cont.)

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de operación

 $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-72	Z-73	Z-74	Z-75	Z-76	Z-77
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Temperatura, T_r ($^\circ\text{C}$)	70	90	80	80	80	80
Tiempo espacial, M/A (h)	1.80	1.80	1.64	1.63	1.64	0.64
Razón molar, n	1.20	1.20	1.06	1.05	1.05	1.51

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	37.37	28.95	32.23	31.97	32.23	32.10
$\text{1C}_4^=$	54.16	38.72	53.18	53.67	53.59	53.49
MTBE	8.14	32.10	14.18	14.02	13.84	14.07
TBA	0.04	0.14	0.18	0.09	0.11	0.09
DME	0.29	0.09	0.23	0.25	0.23	0.25
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	9.89	34.84	15.36	15.21	15.00	15.29
$X_{\text{1C}_4^=}$	8.78	34.66	14.70	14.35	14.23	14.44
R_{MTBE}	8.73	34.48	14.48	14.24	14.02	14.33
R_{TBA}	0.05	0.18	0.22	0.11	0.13	0.20
R_{DME}	0.58	0.18	0.44	0.48	0.45	0.41
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	93.19	98.97	95.60	96.00	95.98	95.91

Tabla 5.24

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
ASCENSO POR LA ZONA DE MAXIMO RENDIMIENTO EN MTBE

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de operación

 $A_m = 1.4 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-78	Z-79	Z-80	Z-81
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T _r (°C)	100	95	90	90
Tiempo espacial, M/A (h)	1.81	1.80	1.81	1.80
Razón molar, n	0.90	0.89	0.80	0.70

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	24.22	23.78	20.27	17.81
iC ₄ ⁼	49.21	49.13	49.37	52.86
MTBE	26.14	26.68	30.06	29.01
TBA	0.25	0.25	0.19	0.16
DME	0.18	0.16	0.11	0.15
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	28.69	29.42	35.36	37.66
X _{iC₄⁼}	28.29	29.10	35.10	37.17
R _{MTBE}	27.97	28.78	34.84	36.92
R _{TBA}	0.31	0.32	0.26	0.25
R _{DME}	0.36	0.32	0.26	0.37
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	97.65	97.52	98.53	98.34

Tabla 5.24 (Cont.)

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
ASCENSO POR LA ZONA DE MAXIMO RENDIMIENTO EN MTBE

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de operación

 $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-82	Z-83	Z-84	Z-85
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T_r ($^\circ\text{C}$)	90	90	90	90
Tiempo espacial, M/A (h)	1.80	1.80	1.80	2.00
Razón molar, n	0.60	0.50	0.40	0.50

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	15.04	9.68	7.07	13.25
$\text{IC}_4^=$	56.33	56.03	61.41	62.36
MTBE	28.25	33.87	30.96	23.84
TBA	0.22	0.26	0.36	0.33
DME	0.16	0.16	0.19	0.21
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	41.07	56.43	61.95	40.33
$X_{\text{IC}_4^=}$	40.61	56.93	61.37	39.66
R_{MTBE}	40.23	55.43	60.53	39.01
R_{TBA}	0.38	0.50	0.84	0.65
R_{DME}	0.42	0.50	0.71	0.66
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.05	98.23	97.50	96.75

Tabla 5.25
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de operación

$A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-86	Z-87	Z-88	Z-89
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, Tr (°C)	100	100	80	80
Tiempo espacial, M/A (h)	1.61	2.01	1.60	2.00
Razón molar, n	0.51	0.51	0.50	0.50

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	15.25	14.56	11.80	10.48
1C ₄ ⁻	64.89	63.76	59.89	57.30
MTBE	19.28	21.23	27.88	31.81
TBA	0.36	0.24	0.23	0.25
DME	0.22	0.20	0.20	0.16
C ₈ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	32.39	35.45	46.88	52.94
X _{1C₄⁻}	31.77	34.68	46.06	52.44
R _{MTBE}	31.07	34.21	45.62	51.95
R _{TBA}	0.70	0.47	0.44	0.49
R _{DME}	0.66	0.62	0.63	0.49
R _{C₈⁻}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	95.80	96.91	97.71	98.14

Tabla 5.25 (Cont.)
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6 \text{ N}$ $T_i = 30^\circ \text{C}$ $t_i = 6 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ \text{C}$ $t_c = 14 \text{ h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6 \text{ N}$ $T_i = 30^\circ \text{C}$ $t_i = 2.5 \text{ h}$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ \text{C}$ $t_c = 24 \text{ h}$

Condiciones de operación

$A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-90	Z-91	Z-92
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Temperatura, T_r ($^\circ \text{C}$)	90	90	90
Tiempo espacial, M/A (h)	1.80	1.80	1.80
Razón molar, n	0.50	0.50	0.51

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	9.73	9.69	9.83
$\text{IC}_4^=$	56.17	56.07	55.36
MTBE	33.70	33.80	34.39
TBA	0.23	0.27	0.25
DME	0.17	0.17	0.16
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	56.19	56.37	56.43
$X_{\text{IC}_4^=}$	56.60	55.84	55.92
R_{MTBE}	55.15	55.31	55.43
R_{TBA}	0.45	0.53	0.49
R_{DME}	0.52	0.53	0.50
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.27	98.12	98.24

Tabla 5.26

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita $S1/Al = 15$ $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación $CHCl=0.6N$ $T_1=30^\circ C$ $t_1=6h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 HCl/g \text{ NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ C$ $t_c=14h$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación $CHCl=0.6N$ $T_1=30^\circ C$ $t_1=2.5h$ $\tau=15 \text{ cm}^3 HCl/g \text{ NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ C$ $t_c=24h$

Condiciones de operación

 $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Z-93	Z-94	Z-95	Z-85
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION

Temperatura, T_r ($^\circ C$)	100	80	90	90
Tiempo espacial, M/A (h)	1.81	1.80	1.61	2.00
Razón molar, n	0.50	0.50	0.51	0.50

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	14.66	8.18	12.26	13.25
$1C_4^+$	64.84	65.92	60.05	62.39
MTBE	19.93	25.58	27.21	23.84
TBA	0.34	0.19	0.29	0.30
DME	0.22	0.12	0.19	0.21
C_8^+	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X_{MeOH}	33.98	53.21	45.30	40.33
$X_{1C_4^+}$	33.28	53.74	44.70	39.59
R_{MTBE}	32.61	52.27	44.14	39.01
R_{TBA}	0.67	0.47	0.56	0.58
R_{DME}	0.68	0.47	0.58	0.66
$R_{C_8^+}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	96.02	98.23	97.48	96.92

Tabla 5.27
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r=90°C M/A = 1.8 h A_m = 0.85 g/h

EXPERIMENTO	Z-84	Z-83	Z-82	Z-81	Z-80	Z-96	Z-97
-------------	------	------	------	------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION							
Razón molar, n	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.20

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)							
MeOH	7.07	9.68	15.04	17.81	20.27	21.99	28.98
1C ₄ ⁺	61.41	56.03	56.33	52.86	49.37	45.27	38.98
MTBE	30.96	33.87	28.25	29.01	30.06	32.42	31.81
TBA	0.36	0.26	0.22	0.16	0.19	0.20	0.14
DME	0.19	0.16	0.16	0.15	0.11	0.12	0.09
C _B ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)							
X _{MeOH}	61.95	56.43	41.07	37.66	35.36	35.23	34.48
X _{1C₄⁺}	61.37	55.93	40.61	37.17	35.10	34.96	34.30
R _{MTBE}	60.53	55.43	40.23	36.92	34.84	34.71	34.12
R _{TBA}	0.84	0.50	0.38	0.25	0.26	0.25	0.18
R _{DME}	0.71	0.50	0.42	0.37	0.26	0.26	0.18
R _{C_B⁻}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	97.50	98.23	98.05	98.34	98.53	98.55	98.96

Tabla 5.28

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 80^\circ\text{C}$ M/A = 1.5 h $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	M-21	M-22	M-23	M-24
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Razón molar, n	0.69	0.89	1.08	1.31

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	13.96	17.23	22.01	28.06
1C_4^+	46.60	37.42	32.35	31.53
MTBE	39.16	45.09	45.41	40.34
TBA	0.05	0.06	0.07	0.02
DME	0.04	0.04	0.05	0.01
C_8^+	0.19	0.16	0.12	0.05

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	50.57	48.83	47.24	44.88
$X_{1\text{C}_4^+}$	50.84	49.02	47.32	44.94
R_{MTBE}	50.39	48.67	47.06	44.84
R_{TBA}	0.07	0.08	0.08	0.02
R_{DME}	0.09	0.09	0.09	0.04
$R_{\text{C}_8^+}$	0.19	0.14	0.09	0.04
S_{MTBE}	99.31	99.40	99.50	99.81

Tabla 5.29
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 100°C M/A = 1.5 h A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Razón molar, n	0.69	0.88	1.08	1.37

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	21.33	26.88	31.51	40.82
1C ₄ ⁼	59.42	54.74	49.94	50.77
MTBE	18.96	18.15	18.34	8.34
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.01	0.02
C ₈ ⁼	0.29	0.23	0.20	0.05

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	24.42	19.70	18.95	9.56
X _{1C₄⁼}	25.02	20.09	19.21	9.54
R _{MTBE}	24.42	19.70	18.89	9.45
R _{TBA}	0.00	0.00	0.00	0.00
R _{DME}	0.00	0.00	0.03	0.05
R _{C₈⁼}	0.30	0.19	0.16	0.04
S _{MTBE}	98.79	99.02	99.00	99.05

Tabla 5.30
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

M/A = 1.8 h n = 0.9 A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	Z-98	Z-99	Z-100	Z-79	Z-101
-------------	------	------	-------	------	-------

VARIABLES DE OPERACION					
Temperatura, Tr (°C)	70	80	90	95	100
Razón molar, n	0.91	0.84	0.90	0.89	0.90

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	30.59	21.37	21.99	23.78	24.21
1C ₄ ⁻	59.71	44.91	45.27	49.13	49.22
MTBE	9.51	33.44	32.42	26.68	26.12
TBA	0.07	0.15	0.20	0.25	0.27
DME	0.11	0.12	0.12	0.16	0.18
C ₈ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X _{MeOH}	10.57	36.57	35.23	29.42	28.69
X _{1C₄⁻}	10.20	36.26	34.96	29.10	28.32
R _{MTBE}	10.11	36.07	34.71	28.78	27.97
R _{TBA}	0.09	0.19	0.25	0.32	0.35
R _{DME}	0.23	0.25	0.26	0.32	0.36
R _{C₈⁻}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	96.93	98.79	98.55	97.82	97.52

Tabla 5.31
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

M/A = 1.5 h A_m = 1.40 g/h

EXPERIMENTO	M-25	M-21	M-26	M-27
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T _r (°C)	70	80	90	100
Razón molar, n	0.71	0.69	0.72	0.69

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	14.81	13.96	17.45	19.32
1C ₄ ⁼	46.63	46.60	49.98	53.88
MTBE	38.38	39.16	31.76	24.29
TBA	0.07	0.05	0.07	0.14
DME	0.07	0.05	0.07	0.11
C ₈ ⁼	0.03	0.19	0.66	2.26

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	48.68	50.57	40.01	31.74
X _{1C₄⁼}	48.49	50.84	41.10	35.95
R _{MTBE}	48.32	50.39	39.69	31.19
R _{TBA}	0.11	0.07	0.11	0.21
R _{DME}	0.18	0.09	0.16	0.28
R _{C₈⁼}	0.03	0.19	0.65	2.28
S _{MTBE}	99.34	99.31	97.74	91.85

Tabla 5.32

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$ Condiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

M/A = 1.5 h $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Y-25	Y-26	Y-27	Y-21	Y-28	Y-29
-------------	------	------	------	------	------	------

CONDICIONES DE OPERACION						
Temperatura, T_r ($^\circ\text{C}$)	70	80	90	100	110	120
Razón molar, n	0.69	0.69	0.70	0.69	0.70	0.70

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	27.92	27.13	24.87	21.33	22.76	24.31
IC_4^-	71.25	69.71	65.16	59.42	59.41	55.99
MTBE	0.83	3.12	9.87	18.96	16.05	11.90
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03
C_8^-	0.01	0.04	0.10	0.29	1.76	7.76

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	1.07	4.02	12.61	24.42	20.45	15.23
$X_{\text{IC}_4^-}$	1.09	4.10	12.80	25.02	23.91	30.53
R_{MTBE}	1.07	4.02	12.61	24.42	20.39	15.08
R_{TBA}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.07
$R_{\text{C}_8^-}$	0.01	0.04	0.10	0.30	1.76	4.72
S_{MTBE}	99.16	98.46	99.21	98.79	91.92	65.91

Tabla 5.33
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

70 % HZSM-5 , 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 90°C A_m = 0.85 g/h

EXPERIMENTO	Z-102	Z-103	Z-104	Z-105
-------------	-------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo espacial, M/A (h)	1.40	1.61	1.80	2.00
Razón molar, n	0.50	0.51	0.50	0.50

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	15.53	12.28	9.57	13.27
1C ₄ ⁺	66.39	59.68	55.83	62.39
MTBE	17.48	27.54	34.14	23.79
TBA	0.36	0.30	0.29	0.33
DME	0.24	0.19	0.17	0.21
C ₈ ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	30.09	45.54	56.91	40.25
X _{1C₄⁺}	29.31	44.96	56.44	39.58
R _{MTBE}	28.61	44.38	55.57	38.93
R _{TBA}	0.70	0.58	0.57	0.65
R _{DME}	0.74	0.58	0.52	0.66
R _{C₈⁺}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	95.21	97.45	98.08	96.74

Tabla 5.34
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

70 % HZSM-11, 30 % Montmorillonita Si/Al = 16 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-11}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 80^\circ\text{C}$ $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	M-21	M-28	M-29
VARIABLES DE OPERACION			
Tiempo espacial, M/A (h)	1.48	1.80	1.98
Razón molar, n	0.69	0.70	0.69
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	13.96	12.59	13.21
$\text{IC}_4^=$	46.60	43.08	46.22
MTBE	39.16	43.54	39.87
TBA	0.05	0.16	0.10
DME	0.05	0.10	0.07
$\text{C}_8^=$	0.19	0.53	0.46
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	50.57	55.91	52.46
$X_{\text{IC}_4^=}$	50.84	56.72	53.23
R_{MTBE}	50.39	55.42	52.13
R_{TBA}	0.07	0.24	0.16
R_{DME}	0.09	0.24	0.17
$R_{\text{C}_8^=}$	0.19	0.53	0.47
S_{MTBE}	99.31	98.21	98.48

* El experimento M-29 se realizó con un caudal de metanol $A_m = 0.85 \text{ g/h}$.

Tabla 5.35
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

70 % HY, 30 % Montmorillonita Si/Al = 2.5 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_1=30^\circ\text{C}$ $t_1=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaY}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $A_m = 0.85 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	Y-27	Y-30	Y-31
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Tiempo espacial, M/A (h)	1.49	1.81	2.01
Razón molar, n	0.70	0.71	0.70

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	24.87	24.09	23.96
$\text{IC}_4^=$	65.16	62.94	63.07
MTBE	39.87	12.89	12.90
TBA	0.00	0.00	0.00
DME	0.00	0.00	0.00
$\text{C}_8^=$	0.10	0.06	0.07

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	12.61	16.28	16.36
$X_{\text{IC}_4^=}$	12.81	16.40	16.50
R_{MTBE}	12.61	16.28	16.36
R_{TBA}	0.00	0.00	0.00
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{\text{C}_8^=}$	0.10	0.06	0.07
S_{MTBE}	99.21	99.62	99.58

* El experimento Y-27 se realizó con un caudal de metanol $A_m = 1.40 \text{ g/h}$.

Tabla 5.36
EXPERIMENTOS PREVIOS
REPRODUCIBILIDAD

Catalizador

Amberlita 15

 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-1	A-2	A-3
-------------	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION			
Razón molar, n	1.06	1.06	1.06

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	20.58	20.62	20.34
$1C_4^=$	22.70	23.19	22.64
MTBE	46.06	46.96	47.72
TBA	0.17	0.23	0.22
DME	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	9.48	9.00	9.08

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	48.11	48.01	48.79
$X_{1C_4^=}$	63.54	62.75	63.64
R_{MTBE}	48.11	48.01	48.79
R_{TBA}	0.21	0.28	0.27
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	7.61	7.23	7.29
S_{MTBE}	86.02	86.47	86.58

Tabla 5.37
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita 15 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.1 \text{ h}$ $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
-------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION						
Tiempo de reacción, θ (h)	1	2	3	5	8	11
Razón molar, n	1.27	1.28	1.29	1.30	1.25	1.28

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	22.82	24.43	24.90	25.12	24.77	25.55
$iC_4^=$	14.03	18.72	19.27	19.94	21.14	22.60
MTBE	52.84	48.87	48.10	48.00	46.34	45.80
TBA	0.14	0.31	0.33	0.33	0.35	0.27
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	10.17	7.67	7.39	6.59	7.39	5.77

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	58.04	53.88	53.82	53.28	50.60	50.50
$X_{iC_4^=}$	75.78	67.57	66.49	65.22	63.73	60.86
R_{MTBE}	58.04	53.88	53.21	53.28	50.60	50.50
R_{TBA}	0.18	0.41	0.44	0.44	0.45	0.36
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	8.78	6.64	6.42	5.75	6.34	5.00
S_{MTBE}	86.62	88.43	88.58	89.59	88.17	90.40

Tabla 5.37 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita 15

$\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$

$M/A = 1.1 \text{ h}$

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	13	16	19	22	26
Razón molar, n	1.09	1.10	1.09	1.10	1.08
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	19.78	20.17	18.67	18.45	20.46
$1C_4^=$	21.72	22.33	19.11	18.50	19.08
MTBE	51.06	50.56	54.03	55.30	48.59
TBA	0.18	0.33	0.61	0.28	0.32
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	7.24	6.60	7.57	7.46	11.56
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	52.76	52.44	55.88	57.35	50.04
$X_{1C_4^=}$	64.75	63.61	68.94	69.85	69.13
R_{MTBE}	52.76	52.44	55.88	57.35	50.04
R_{TBA}	0.23	0.41	0.76	0.34	0.39
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	5.88	5.38	6.15	6.08	9.35
S_{MTBE}	89.62	90.06	88.99	89.93	83.71

Tabla 5.38
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 70^\circ\text{C}$ $M/A = 2.0 \text{ h}$ $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
-------------	-----	-----	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	1	2	4	6	8
Razón molar, n	1.12	1.12	1.13	1.12	1.16

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	14.04	14.18	14.28	13.70	15.03
$1C_4^=$	12.53	13.66	13.63	13.07	12.88
MTBE	68.21	67.93	68.33	69.41	68.20
TBA	0.97	0.64	0.50	0.44	0.31
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	4.26	3.59	3.26	3.38	3.50

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	71.25	70.92	71.58	72.47	72.22
$X_{1C_4^=}$	79.44	77.60	77.56	78.56	78.58
R_{MTBE}	71.25	70.92	71.58	72.47	72.22
R_{TBA}	1.20	0.79	0.62	0.55	0.40
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	3.49	2.95	2.68	2.77	2.98
S_{MTBE}	93.82	94.99	95.59	95.62	95.53

Tabla 5.38 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$M/\Lambda = 2.0 \text{ h}$

$\Lambda_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10
-------------	-----	-----	-----	-----	------

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	11	14	17	23	29
Razón molar, n	1.16	1.20	1.17	1.15	1.13

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	14.98	16.31	14.61	14.65	13.86
$1C_4^=$	13.54	13.02	12.42	12.59	12.47
MTBE	68.66	66.70	69.94	68.42	69.99
TBA	0.24	0.22	0.24	0.27	0.21
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	3.58	3.76	2.79	4.07	3.47

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	72.82	71.47	74.31	72.08	73.46
$X_{1C_4^=}$	79.10	78.08	79.27	79.16	79.44
R_{MTBE}	72.82	71.47	74.38	72.08	73.46
R_{TBA}	0.30	0.28	0.30	0.34	0.26
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	2.99	3.16	2.33	3.37	2.86
S_{MTBE}	95.68	95.40	96.58	95.11	95.99

Tabla 5.39
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$N/A = 2.0 \text{ h}$

$A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
-------------	-----	-----	-----	-----	-----

VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	2	4	6	9	12
Razón molar, n	1.10	1.12	1.12	1.18	1.17

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	29.08	28.98	29.25	30.52	30.36
$1C_4^=$	44.85	43.34	43.80	42.59	43.20
MTBE	25.81	27.44	26.70	26.63	26.23
TBA	0.14	0.14	0.14	0.14	0.10
DME	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	27.22	29.06	28.32	28.83	28.21
$X_{1C_4^=}$	26.94	28.80	28.08	28.60	27.97
R_{MTBE}	26.77	28.68	27.91	28.42	27.84
R_{TBA}	0.17	0.18	0.17	0.18	0.14
R_{DME}	0.23	0.19	0.21	0.21	0.19
$R_{C_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.53	98.74	98.64	98.65	98.87

Tabla 5.39 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$M/A = 2.0 \text{ h}$

$A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10
VARIABLES DE OPERACION					
Tiempo de reacción, θ (h)	15	18	21	24	30
Razón molar, n	1.19	1.20	1.17	1.13	1.08
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	30.54	30.79	29.86	29.14	27.71
IC_4^-	42.23	42.44	42.43	43.09	43.82
MTBE	26.95	26.56	27.53	27.50	28.25
TBA	0.11	0.10	0.08	0.11	0.07
DME	0.16	0.10	0.09	0.10	0.15
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	29.52	28.86	29.56	29.30	29.64
$X_{\text{IC}_4^-}$	28.99	28.58	29.30	29.02	29.15
R_{MTBE}	28.85	28.45	29.20	28.89	29.07
R_{TBA}	0.14	0.13	0.10	0.13	0.08
R_{DME}	0.33	0.20	0.18	0.21	0.29
$R_{\text{C}_8^-}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.39	98.83	99.03	98.83	98.74

Tabla 5.40
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

Amberlita 15 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.5 \text{ h}$

EXPERIMENTO	A-15	A-16	A-17	A-18
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Caudal de metanol, A_m (g/h)	0.85	1.92	2.50	5.78
Razón molar, n	1.08	1.12	1.11	1.11

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	21.65	22.19	21.70	21.67
$1C_4^=$	29.51	27.22	26.75	26.91
MTBE	45.33	46.19	46.95	47.02
TBA	0.20	0.29	0.33	0.34
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	3.31	4.11	4.27	4.05

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	46.67	48.36	48.87	48.94
$X_{1C_4^=}$	52.27	53.25	56.26	55.99
R_{MTBE}	46.67	48.24	48.87	48.94
R_{TBA}	0.24	0.36	0.41	0.43
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	2.68	3.37	3.49	3.31
S_{MTBE}	94.11	92.83	92.61	92.90

Tabla 5.41
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	X-14	X-15	X-16
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Caudal metanol, A_m (g/h)	0.85	1.92	3.89
Razón molar, n	1.09	1.16	1.13

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	14.29	15.88	15.29
$1C_4^=$	17.56	16.77	17.72
MTBE	66.15	65.95	65.86
TBA	0.69	0.40	0.23
DME	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	1.31	0.99	0.90

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	68.49	69.91	69.06
$X_{1C_4^=}$	71.45	72.08	70.81
R_{MTBE}	68.48	69.91	69.05
R_{TBA}	0.85	0.51	0.29
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	1.06	0.83	0.74
S_{MTBE}	97.27	98.12	98.53

Tabla 5.42
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$

EXPERIMENTO	I-14	I-2	I-15	I-16
-------------	------	-----	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Caudal metanol, A_m (g/h)	0.85	1.92	2.50	3.89
Razón molar, n	1.01	1.11	1.13	1.12

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	30.33	32.60	33.64	33.37
$iC_4^=$	53.06	50.61	51.00	50.87
MTBE	16.37	16.30	15.03	15.48
TBA	0.06	0.32	0.16	0.13
DME	0.19	0.18	0.16	0.15
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	17.12	17.66	16.41	16.80
$X_{iC_4^=}$	16.47	17.33	15.97	16.36
R_{MTBE}	16.40	16.95	15.77	16.20
R_{TBA}	0.07	0.39	0.20	0.16
R_{DME}	0.36	0.36	0.32	0.30
$R_{C_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	97.44	95.79	96.78	97.24

Tabla 5.43
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

Amberlita 15

Condiciones de reacción

 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $A_m = 2.5 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-19	A-20	A-21
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION

Tamaño partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.92	1.20
Razón molar, n	1.11	1.18	1.07

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	24.17	26.19	23.29
$iC_4^=$	25.76	28.16	28.07
MTBE	40.08	38.58	40.20
TBA	0.55	0.41	0.27
DME	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	9.42	6.65	8.16

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X_{MeOH}	41.74	41.15	41.25
$X_{iC_4^=}$	57.84	52.81	54.74
R_{MTBE}	41.74	41.15	41.25
R_{TBA}	0.68	0.52	0.33
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	7.71	5.57	6.58
S_{MTBE}	83.26	87.11	85.65

Tabla 5.44
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

Amberlita XN-1010

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$M/A = 1.0 \text{ h}$

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-17	X-15	X-18
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Diámetro partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.62	0.92
Razón molar, n	1.09	1.16	1.15

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	14.63	15.88	15.88
$\text{IC}_4^=$	18.64	16.77	17.44
MTBE	66.14	65.95	65.26
TBA	0.37	0.40	0.40
DME	0.00	0.00	0.00
$\text{C}_8^=$	1.01	0.99	1.02

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	67.30	69.91	68.88
$X_{\text{IC}_4^=}$	69.41	72.08	71.08
R_{MTBE}	67.30	69.91	68.88
R_{TBA}	0.46	0.51	0.50
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{\text{C}_8^=}$	0.82	0.83	0.85
S_{MTBE}	98.13	98.12	98.08

Tabla 5.45
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION INTERNA

Catalizador

Amberlita IR-120

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$M/A = 1.0 \text{ h}$

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-17	I-18	I-2	I-19
-------------	------	------	-----	------

VARIABLES DE OPERACION				
Diámetro partícula, \bar{D}_p (mm)	0.33	0.62	0.75	0.92
Razón molar, n	1.12	1.13	1.11	1.15

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	33.23	33.27	32.60	33.59
1C_4^-	50.78	50.45	50.61	49.97
MTBE	15.59	15.72	16.30	15.87
TBA	0.24	0.40	0.32	0.42
DME	0.16	0.16	0.18	0.17
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	16.94	17.11	17.66	17.43
$X_{1\text{C}_4^-}$	16.59	16.97	17.33	17.23
R_{MTBE}	16.30	16.46	16.95	16.73
R_{TBA}	0.29	0.50	0.39	0.50
R_{DME}	0.32	0.33	0.36	0.35
$R_{\text{C}_8^-}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	96.38	95.19	95.79	95.18

Tabla 5.46
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

Amberlita XN-1010

$\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-19	X-20	X-21	X-22	X-23	X-24
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Temperatura, T_r (°C)	65	45	65	45	65	45
Tiempo espacial, M/A (h)	2.01	2.00	1.00	1.01	2.01	2.00
Razón molar, n	1.41	1.40	1.42	1.41	1.01	1.00

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	20.12	25.11	22.68	26.67	13.64	8.84
$1C_4^=$	11.60	21.11	16.17	23.85	21.21	13.48
MTBE	67.46	52.80	60.75	49.32	62.94	75.56
TBA	0.32	0.47	0.14	0.06	0.28	0.44
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.50	0.51	0.25	0.09	1.93	1.67

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	77.67	60.46	70.05	56.68	63.18	75.64
$X_{1C_4^=}$	79.01	62.03	70.70	56.93	66.55	78.79
R_{MTBE}	77.67	60.46	70.05	56.68	63.18	75.64
R_{TBA}	0.44	0.64	0.19	0.09	0.33	0.53
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.45	0.46	0.23	0.08	1.52	1.31
S_{MTBE}	98.87	98.21	99.40	99.70	97.15	97.62

Tabla 5.46 (Cont.)
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
PRIMER DISEÑO FACTORIAL

Catalizador

Amberlita XN-1010

$$\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$$

Condiciones de reacción

$$A_m = 1.92 \text{ g/h}$$

EXPERIMENTO	X-25	X-26	X-27	X-30	X-31	X-32
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Temperatura, T_r (°C)	65	45	55	55	55	55
Tiempo espacial, M/A (h)	1.01	1.08	1.49	1.50	1.51	1.48
Razón molar, n	1.01	1.12	1.19	1.20	1.22	1.18

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	14.82	18.12	14.28	13.51	13.53	12.39
$1C_4^=$	23.73	23.74	13.51	11.56	10.16	10.54
MTBE	59.55	57.63	71.86	74.50	75.67	76.49
TBA	0.36	0.26	0.04	0.07	0.14	0.12
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	1.54	0.25	0.30	0.36	0.50	0.46

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	59.74	60.26	76.75	79.85	81.74	80.45
$X_{1C_4^=}$	62.60	61.00	77.33	80.54	82.76	81.37
R_{MTBE}	59.74	60.26	76.75	79.85	81.74	80.45
R_{TBA}	0.43	0.33	0.06	0.09	0.18	0.15
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	1.21	0.21	0.26	0.30	0.42	0.38
S_{MTBE}	97.33	98.76	99.59	99.52	99.27	99.35

Tabla 5.47
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-33	X-34	X-35	X-36	X-37	X-38
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Temperatura, T_r ($^{\circ}\text{C}$)	67	43	55	55	55	55
Tiempo espacial, M/A (h)	1.50	1.52	2.10	0.89	1.51	1.52
Razón molar, n	1.00	1.02	1.19	1.19	1.45	0.97

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	9.75	14.21	12.31	15.10	18.80	11.14
$\text{IC}_4^=$	16.21	23.88	9.64	15.58	7.76	22.03
MTBE	72.99	61.90	77.51	68.59	73.32	66.05
TBA	0.35	0.01	0.14	0.36	0.06	0.20
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{C}_8^=$	0.70	0.00	0.39	0.37	0.06	0.57

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	73.13	62.67	82.97	73.50	85.57	68.30
$X_{\text{IC}_4^=}$	74.65	62.26	83.79	74.57	85.77	69.47
R_{MTBE}	73.13	62.26	82.95	73.50	85.57	68.30
R_{TBA}	0.41	0.01	0.18	0.46	0.09	0.25
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{\text{C}_8^=}$	0.55	0.00	0.33	0.31	0.06	0.46
S_{MTBE}	98.70	99.99	99.38	98.97	99.83	98.97

Tabla 5.48
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

Amberlita 15

$\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 40^\circ\text{C}$

$M/A = 2.0 \text{ h}$

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-22	A-23	A-24
VARIABLES DE OPERACION			
Razón molar, n	0.91	1.12	1.48
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	8.19	10.91	21.27
$1C_4^=$	15.04	7.44	8.68
MTBE	71.23	76.90	66.87
TBA	1.30	1.58	2.01
DME	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	4.22	3.17	1.15
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	75.96	80.56	78.93
$X_{1C_4^=}$	84.69	87.75	83.90
R_{MTBE}	75.96	80.56	78.93
R_{TBA}	1.65	1.97	2.83
R_{DME}	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	3.54	2.61	1.07
S_{MTBE}	93.60	94.62	95.29

Tabla 5.49
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 70^\circ\text{C}$

$M/A = 2.0$

$A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-39	X-40	X-41	X-42
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Razón molar, n	0.81	1.01	1.41	1.81

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	14.65	13.64	20.12	26.96
$1C_4^=$	34.21	21.21	11.60	7.29
MTBE	46.62	62.94	67.46	65.65
TBA	0.39	0.28	0.32	0.02
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	4.12	1.93	0.50	0.08

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	53.62	63.18	77.67	84.99
$X_{1C_4^=}$	61.61	66.55	79.01	85.18
R_{MTBE}	53.62	63.18	77.67	84.99
R_{TBA}	0.54	0.33	0.44	0.03
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.02
$R_{C_8^=}$	3.72	1.52	0.45	0.08
S_{MTBE}	92.64	97.15	98.87	99.87

Tabla 5.50
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 60^\circ\text{C}$ $M/A = 1.8 \text{ h}$ $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-24	I-25	I-26	I-21	I-27	I-28
-------------	------	------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION						
Razón molar, n	0.90	1.12	1.21	1.36	1.57	1.80

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)						
MeOH	26.39	29.31	31.61	33.33	37.20	40.07
iC_4^+	52.45	43.88	42.64	38.04	35.33	33.95
MTBE	20.57	26.59	25.42	28.43	27.24	25.64
TBA	0.49	0.19	0.25	0.11	0.12	0.30
DME	0.09	0.02	0.08	0.09	0.10	0.04
C_8^+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)						
X_{MeOH}	22.37	27.87	27.75	32.55	33.32	32.49
$X_{iC_4^+}$	22.61	28.01	27.73	32.33	33.04	32.77
R_{MTBE}	21.99	27.77	27.42	32.18	32.86	32.31
R_{TBA}	0.62	0.24	0.32	0.15	0.17	0.46
R_{DME}	0.19	0.05	0.17	0.19	0.23	0.09
$R_{C_8^+}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	96.43	98.97	98.27	98.97	98.79	98.33

* Los experimentos I-21 e I-25, se realizaron con un caudal de metanol A_m de 1.92 g/h.

Tabla 5.51
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

Amberlita 15

 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

M/A = 1.5 h

 $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-25	A-26	A-27	A-28
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T_r ($^{\circ}\text{C}$)	45	55	65	90
Razón molar, n	1.11	1.12	1.14	1.10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	7.15	9.14	13.25	27.91
IC_4^{\pm}	1.25	6.14	12.71	29.87
MTBE	86.95	81.83	71.93	29.14
TBA	0.40	1.25	0.35	0.84
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
C_8^{\pm}	4.24	1.63	1.75	12.23

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	90.52	85.66	75.66	30.26
$X_{\text{IC}_4^{\pm}}$	97.62	89.90	79.00	51.26
R_{MTBE}	90.52	85.66	75.66	30.26
R_{TBA}	0.50	1.56	0.44	1.04
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{\text{C}_8^{\pm}}$	3.47	1.34	1.45	9.98
S_{MTBE}	95.80	96.72	97.56	73.30

Tabla 5.52
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

M/A = 2.0 h $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-43	X-44	X-45	X-46	X-47
VARIABLES DE OPERACION					
Temperatura, Tr (°C)	45	55	65	70	75
Razón molar, n	1.39	1.19	1.41	1.40	1.36
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)					
MeOH	23.10	12.83	20.12	22.12	22.87
$1C_4^=$	21.11	10.56	11.60	14.18	17.45
MTBE	52.80	76.08	67.46	61.24	57.45
TBA	0.47	0.14	0.32	0.99	0.39
DME	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.51	0.38	0.50	1.47	1.84
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)					
X_{MeOH}	60.46	81.43	77.67	70.39	65.12
$X_{1C_4^=}$	62.02	82.24	79.01	74.40	68.93
R_{MTBE}	60.46	81.43	77.67	70.39	65.12
R_{TBA}	0.64	0.18	0.44	1.36	0.53
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.46	0.32	0.45	1.32	1.64
S_{MTBE}	98.21	99.39	98.87	96.33	96.78

Tabla 5.53
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

M/A = 1.0 (h) $A_m = 1.40 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-20	I-21	I-22	I-23
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T_r (°C)	55	60	65	70
Razón molar, n	1.31	1.36	1.32	1.32

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	32.92	33.33	33.83	33.36
$iC_4^=$	40.06	38.04	41.09	40.53
MTBE	26.73	28.43	24.64	25.20
TBA	0.22	0.11	0.37	0.11
DME	0.07	0.09	0.06	0.10
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	30.00	32.55	27.75	29.32
$X_{iC_4^=}$	30.01	32.33	27.98	29.02
R_{MTBE}	29.72	32.18	27.84	28.87
R_{TBA}	0.29	0.15	0.50	0.14
R_{DME}	0.14	0.19	0.13	0.22
$R_{C_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	98.56	98.97	97.76	98.76

* Los experimentos I-21 e I-23, se realizaron con un caudal de metanol A_m de 1.92 g/h.

Tabla 5.54
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

Amberlita 15

 $\bar{D}_p = 0.92 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 45^\circ\text{C}$ $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	A-29	A-30	A-31	A-32
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo espacial, M/A (h)	0.10	1.00	1.51	2.00
Razón molar, n	1.14	1.12	1.11	1.12

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	27.98	15.11	7.15	10.91
$1C_4^=$	39.63	15.50	1.24	7.44
MTBE	31.49	65.68	86.95	76.90
TBA	0.05	0.19	0.40	1.58
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.85	3.51	4.24	3.17

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	33.10	68.58	90.52	80.56
$X_{1C_4^=}$	34.56	74.58	97.96	87.75
R_{MTBE}	33.10	68.58	90.52	80.56
R_{TBA}	0.06	0.24	0.50	1.97
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.70	2.88	3.47	2.61
S_{MTBE}	97.75	95.65	95.80	94.62

Tabla 5.55
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

Amberlita XN-1010 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 55^\circ\text{C}$ $A_m = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	X-28	X-29	X-30	X-31
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo espacial, M/A (h)	0.89	1.51	1.80	2.10
Razón molar, n	0.81	1.01	1.41	1.80

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	17.31	13.53	10.64	12.83
$1C_4^=$	18.18	10.16	6.19	10.56
MTBE	63.82	75.67	75.67	76.08
TBA	0.33	0.14	0.24	0.14
DME	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_8^=$	0.34	0.50	0.53	0.38

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	68.39	81.74	88.37	81.93
$X_{1C_4^=}$	69.39	82.76	89.58	82.25
R_{MTBE}	68.39	81.74	88.37	81.43
R_{TBA}	0.43	0.18	0.31	0.18
R_{DME}	0.00	0.00	0.00	0.00
$R_{C_8^=}$	0.29	0.42	0.45	0.32
S_{MTBE}	98.97	99.27	99.15	99.39

Tabla 5.56
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

Amberlita IR-120 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 60^\circ\text{C}$ $A_n = 1.92 \text{ g/h}$

EXPERIMENTO	I-28	I-21	I-30	I-31
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo espacial, M/A (h)	1.21	1.85	2.01	2.20
Razón molar, n	1.32	1.36	1.31	1.30

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	32.25	33.23	30.79	31.42
$iC_4^=$	45.20	38.04	35.46	37.62
MTBE	18.21	28.43	33.00	30.80
TBA	0.18	0.11	0.73	0.10
DME	0.15	0.09	0.03	0.05
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	21.02	32.55	36.95	34.42
$X_{iC_4^=}$	20.60	32.33	37.81	34.34
R_{MTBE}	20.36	32.18	36.84	34.21
R_{TBA}	0.24	0.15	0.97	0.13
R_{DME}	0.33	0.19	0.06	0.10
$R_{C_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	97.29	98.97	97.28	99.32

Tabla 5.57
EXPERIMENTOS PREVIOS
REPRODUCIBILIDAD

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 95°C n = 0.9 M/A = 0.5 h P_r = 25.5 bar

EXPERIMENTO	ZL-1	ZL-2	ZL-3
-------------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION			
Caudal de metanol, A _m (g/h)	9.98	9.99	9.99

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	16.13	15.78	16.97
iC ₄ ⁼	34.98	34.29	36.39
MTBE	48.64	49.80	46.49
TBA	0.14	0.08	0.09
DME	0.10	0.05	0.06
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X _{MeOH}	52.48	53.52	50.02
X _{iC₄⁼}	52.56	53.42	49.90
R _{MTBE}	52.08	53.32	49.78
R _{TBA}	0.18	0.10	0.12
R _{DME}	0.20	0.10	0.12
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	99.27	99.62	99.52

Tabla 5.58

EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 105°C n = 1.1 M/A = 0.3 h P_r = 25.5 bar

EXPERIMENTO	ZL-4	ZL-5	ZL-6	ZL-7
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo de reacción, θ (h)	2	4	8	14
Caudal de metanol, A _m (g/h)	12.87	12.87	12.87	12.87

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	14.27	14.28	13.73	15.51
1C ₄ ⁼	17.35	17.70	17.65	20.84
MTBE	66.33	66.38	67.94	63.21
TBA	2.04	1.62	0.60	0.39
DME	0.01	0.02	0.08	0.05
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	69.10	69.12	70.81	65.74
X _{1C₄⁼}	71.61	71.07	73.23	66.04
R _{MTBE}	69.08	69.06	70.49	65.56
R _{TBA}	2.53	2.01	0.74	0.48
R _{DME}	0.01	0.03	0.16	0.09
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	96.45	97.13	98.74	99.14

Tabla 5.58 (Cont.)
 EXPERIMENTOS PREVIOS
 VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14h

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 105°C n = 1.1 M/A = 0.3 h P_r = 25.5 bar

EXPERIMENTO	ZL-8	ZL-9	ZL-10	ZL-11
-------------	------	------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo de reacción, θ (h)	20	30	40	50
Caudal de metanol, A _m (g/h)	12.87	12.87	12.87	12.87

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	15.25	15.37	17.41	16.54
1C ₄ ⁼	20.41	20.64	24.17	22.60
MTBE	63.93	63.61	57.96	60.34
TBA	0.36	0.33	0.40	0.46
DME	0.04	0.05	0.05	0.05
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X _{MeOH}	66.48	66.14	60.30	62.78
X _{1C₄⁼}	66.75	66.37	60.61	63.17
R _{MTBE}	66.30	65.96	60.12	62.60
R _{TBA}	0.45	0.41	0.49	0.57
R _{DME}	0.09	0.09	0.09	0.09
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	99.19	99.25	99.04	98.96

Tabla 5.59
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 55^\circ\text{C}$ $n = 1.1$ $M/A = 0.5 \text{ h}$ $P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-4	XL-5	XL-6	XL-7
-------------	------	------	------	------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo de reacción, θ (h)	2	4	8	14
Caudal de metanol, A_m (g/h)	19.14	19.14	19.14	19.14

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	3.76	3.84	3.99	3.92
$1C_4^=$	0.13	0.43	0.67	0.54
MTBE	95.21	95.10	94.81	95.02
TBA	0.55	0.39	0.37	0.35
DME	0.13	0.11	0.08	0.07
$C_8^=$	0.22	0.12	0.09	0.10

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	99.26	99.05	98.61	98.83
$X_{1C_4^=}$	99.79	99.29	98.81	99.13
R_{MTBE}	98.75	98.61	98.31	98.53
R_{TBA}	0.67	0.48	0.45	0.44
R_{DME}	0.25	0.22	0.15	0.15
$R_{C_8^=}$	0.18	0.10	0.07	0.08
S_{MTBE}	98.89	99.12	99.32	99.33

Tabla 5.59 (Cont.)
EXPERIMENTOS PREVIOS
VIDA DEL CATALIZADOR

Catalizador

Amberlita XN-1010

$\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

$T_r = 55^\circ\text{C}$

$n = 1.1$

$M/A = 0.5 \text{ h}$

$P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-8	XL-9	XL-10	XL-11
VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo de reacción, θ (h)	20	30	40	50
Caudal de metanol, A_m (g/h)	19.14	19.14	19.14	19.14
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	4.08	4.28	3.96	4.09
$1C_4^=$	0.85	1.19	0.77	0.85
MTBE	94.54	94.02	94.92	94.54
TBA	0.35	0.34	0.17	0.36
DME	0.09	0.08	0.08	0.07
$C_8^=$	0.09	0.08	0.09	0.09
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	98.37	97.80	98.70	98.33
$X_{1C_4^=}$	98.61	98.05	98.74	98.62
R_{MTBE}	98.03	97.49	98.38	98.04
R_{TBA}	0.44	0.42	0.21	0.44
R_{DME}	0.17	0.15	0.16	0.15
$R_{C_8^=}$	0.07	0.07	0.07	0.07
S_{MTBE}	99.32	99.34	99.55	99.33

Tabla 5.60
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónC_{HCl}=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 95°C n = 1.0 M/A = 0.3 h P_r = 25.5 bar

EXPERIMENTO	ZL-12	ZL-13	ZL-14
-------------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION

Caudal de metanol, A _m (g/h)	8.63	17.83	25.90
---	------	-------	-------

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	22.01	22.03	22.36
1C ₄ ⁼	38.64	38.58	39.37
MTBE	39.13	39.22	37.95
TBA	0.13	0.13	0.17
DME	0.08	0.04	0.14
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X _{MeOH}	39.43	39.37	38.49
X _{1C₄⁼}	39.28	39.38	38.15
R _{MTBE}	39.13	39.23	37.95
R _{TBA}	0.15	0.15	0.20
R _{DME}	0.15	0.07	0.27
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	99.24	99.44	98.77

Tabla 5.61
EXPERIMENTOS PREVIOS
DIFUSION EXTERNA

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 55^\circ\text{C}$ $n = 1.1$ $M/A = 0.5 \text{ h}$ $P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-12	XL-13	XL-14
VARIABLES DE OPERACION			
Caudal de metanol, A_m (g/h)	9.26	19.14	28.16
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	4.04	3.94	3.79
$1C_4^=$	0.84	0.62	0.32
MTBE	94.56	94.94	95.31
TBA	0.40	0.35	0.44
DME	0.10	0.07	0.08
$C_8^=$	0.06	0.06	0.06
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	98.45	98.75	99.18
$X_{1C_4^=}$	98.63	98.98	99.48
R_{MTBE}	98.05	98.45	98.84
R_{TBA}	0.49	0.43	0.54
R_{DME}	0.20	0.15	0.17
$R_{C_8^=}$	0.04	0.05	0.05
S_{MTBE}	99.25	99.36	99.24

Tabla 5.62

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \mu\text{m}$ Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=6h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=14hCondiciones del 2^o intercambio iónico y activaciónCHCl=0.6N T_i=30°C t_i=2.5h $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ T_c=480°C t_c=24h

Condiciones de reacción

T_r = 105°C M/A = 0.5 h P_r = 25.5 bar

EXPERIMENTO	ZL-19	ZL-20	ZL-21	ZL-22
-------------	-------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION

Razón molar, n	0.70	0.90	1.10	1.30
Caudal de metanol, A _m (g/h)	9.52	11.32	12.88	14.20

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)

MeOH	4.18	6.96	13.84	19.55
1C ₄ ⁼	28.77	18.80	18.14	17.70
MTBE	67.03	74.23	67.92	62.69
TBA	0.00	0.00	0.06	0.06
DME	0.01	0.00	0.04	0.00
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)

X _{MeOH}	85.34	79.48	70.53	69.96
X _{1C₄⁼}	85.32	79.48	70.46	70.02
R _{MTBE}	85.32	79.48	70.39	70.01
R _{TBA}	0.00	0.00	0.07	0.08
R _{DME}	0.01	0.00	0.07	0.00
R _{C₈⁼}	0.00	0.00	0.00	0.00
S _{MTBE}	99.99	100.00	99.80	99.87

Tabla 5.63
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 55^\circ\text{C}$ $M/A = 0.5 \text{ h}$ $P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-19	XL-20	XL-21	XL-22
VARIABLES DE OPERACION				
Razón molar, n	0.70	0.83	1.10	1.30
Caudal de metanol, A_m (g/h)	14.17	16.83	19.14	28.47
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	0.80	0.63	3.94	10.20
$1C_4^=$	22.16	12.07	0.62	0.56
MTBE	76.14	86.54	94.94	88.83
TBA	0.61	0.56	0.35	0.28
DME	0.04	0.06	0.07	0.08
$C_8^=$	0.26	0.13	0.06	0.06
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	97.21	98.02	98.75	98.87
$X_{1C_4^=}$	98.47	98.76	98.98	99.02
R_{MTBE}	97.03	97.77	98.45	98.55
R_{TBA}	0.93	0.75	0.43	0.36
R_{DME}	0.09	0.12	0.15	0.16
$R_{C_8^=}$	0.26	0.12	0.05	0.05
S_{MTBE}	98.70	98.99	99.36	99.42

Tabla 5.64
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=6\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=14\text{h}$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

CHCl=0.6N $T_i=30^\circ\text{C}$ $t_i=2.5\text{h}$ $\tau=15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$ $T_c=480^\circ\text{C}$ $t_c=24\text{h}$

Condiciones de reacción

$n = 1.1$ M/A = 0.3 h $P_r = 29.4 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-15	XL-16	XL-17	XL-18
-------------	-------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T_r ($^\circ\text{C}$)	85	95	105	115
Caudal de metanol, A_m (g/h)	12.86	12.86	12.86	12.86

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	28.49	23.00	14.06	9.64
$\text{IC}_4^=$	44.12	34.26	18.53	10.75
MTBE	27.02	42.46	67.28	79.60
TBA	0.16	0.17	0.08	0.00
DME	0.20	0.10	0.04	0.00
$\text{C}_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	28.79	44.41	69.89	82.50
$X_{\text{IC}_4^=}$	28.19	44.22	69.83	82.50
R_{MTBE}	27.99	44.01	69.73	82.50
R_{TBA}	0.20	0.21	0.10	0.00
R_{DME}	0.40	0.20	0.08	0.00
$R_{\text{C}_8^=}$	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	97.91	99.08	99.74	100.00

Tabla 5.65
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $n = 1.09$ $M/A = 0.5 \text{ h}$ $P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-15	XL-16	XL-17	XL-18
VARIABLES DE OPERACION				
Temperatura, T_r ($^{\circ}\text{C}$)	55	65	75	85
Caudal de metanol, A_m (g/h)	19.14	19.14	19.14	19.14
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	3.91	4.19	4.00	4.18
$iC_4^=$	0.57	0.59	0.80	1.16
MTBE	94.36	93.71	94.15	93.59
TBA	0.83	1.28	0.84	0.80
DME	0.07	0.01	0.06	0.08
$C_8^=$	0.25	0.23	0.15	0.18
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	97.92	97.10	97.65	97.15
$X_{iC_4^=}$	99.06	99.05	98.64	98.11
R_{MTBE}	97.63	97.09	97.42	96.83
R_{TBA}	1.02	1.58	1.03	0.99
R_{DME}	0.14	0.01	0.12	0.16
$R_{C_8^=}$	0.20	0.19	0.12	0.15
S_{MTBE}	98.61	98.21	98.71	98.68

Tabla 5.66
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 6h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 14h$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_1 = 30^\circ C$ $t_1 = 2.5h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 24h$

Condiciones de reacción

$T_r = 105^\circ C$ $n = 1.1$ $P_r = 25.5 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	ZL-21	ZL-23	ZL-24
-------------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION			
Tiempo espacial, M/A (h)	0.30	0.50	0.70
Caudal de metanol, A_m (g/h)	12.86	11.57	8.28

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	13.84	8.82	6.55
$1C_4^-$	18.14	9.32	5.34
MTBE	67.92	81.86	88.11
TBA	0.06	0.00	0.00
DME	0.04	0.01	0.00
C_8^-	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	70.53	84.84	91.31
$X_{1C_4^-}$	70.46	84.83	91.31
R_{MTBE}	70.39	84.83	91.31
R_{TBA}	0.07	0.00	0.00
R_{DME}	0.07	0.01	0.00
$R_{C_8^-}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	99.80	99.99	100.00

Tabla 5.67
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 55^\circ\text{C}$ $n = 1.1$ $P_r = 14.7 \text{ bar}$

EXPERIMENTO	XL-23	XL-21	XL-24	XL-25
-------------	-------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION				
Tiempo espacial, M/A (h)	0.30	0.50	0.70	0.90
Caudal de metanol, A_m (g/h)	31.89	19.14	13.67	10.63

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)				
MeOH	3.95	3.94	3.91	3.91
$iC_4^=$	0.59	0.62	0.60	0.51
MTBE	94.99	94.94	95.13	95.06
TBA	0.33	0.35	0.25	0.39
DME	0.06	0.07	0.05	0.07
$C_8^=$	0.07	0.06	0.05	0.06

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)				
X_{MeOH}	98.73	98.75	98.83	98.85
$X_{iC_4^=}$	99.04	98.98	99.02	99.17
R_{MTBE}	98.51	98.45	98.63	98.59
R_{TBA}	0.41	0.43	0.31	0.48
R_{DME}	0.11	0.15	0.10	0.13
$R_{C_8^=}$	0.06	0.05	0.04	0.05
S_{MTBE}	99.41	99.36	99.54	99.33

Tabla 5.68
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA PRESION

Catalizador

70 % HZSM-5, 30 % Montmorillonita Si/Al = 15 $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$

Condiciones del 1^{er} intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_i = 30^\circ C$ $t_i = 6h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 14h$

Condiciones del 2^o intercambio iónico y activación

$C_{HCl} = 0.6N$ $T_i = 30^\circ C$ $t_i = 2.5h$ $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{ HCl/g NaZSM-5}$ $T_c = 480^\circ C$ $t_c = 24h$

Condiciones de reacción

$T_r = 105^\circ C$ $n = 1.1$ $M/A = 0.3 \text{ h}$

EXPERIMENTO	XL-25	XL-26	XL-17
-------------	-------	-------	-------

VARIABLES DE OPERACION			
Presión, P_r (bar)	21.58	25.59	29.43
Caudal de metanol, A_m (g/h)	12.86	12.86	12.86

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	14.31	13.78	14.07
$1C_4^+$	18.96	18.05	18.53
MTBE	66.58	68.02	67.28
TBA	0.10	0.10	0.08
DME	0.05	0.06	0.04
C_8^+	0.00	0.00	0.00

CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	69.19	70.71	69.89
$X_{1C_4^+}$	69.13	70.61	69.83
R_{MTBE}	69.01	70.49	69.73
R_{TBA}	0.12	0.12	0.10
R_{DME}	0.09	0.11	0.08
$R_{C_8^+}$	0.00	0.00	0.00
S_{MTBE}	99.70	99.67	99.74

Tabla 5.69
ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACION
INFLUENCIA DE LA PRESION

Catalizador

Amberlita XN-1010

 $\bar{D}_p = 0.62 \text{ mm}$

Condiciones de reacción

 $T_r = 55^\circ\text{C}$ $n = 1.1$ $M/A = 0.5 \text{ h}$

EXPERIMENTO	XL-21	XL-26	XL-27
VARIABLES DE OPERACION			
Presión, P_r (bar)	14.71	16.67	19.62
Caudal de metanol, A_m (g/h)	9.26	19.14	28.16
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% Peso)			
MeOH	3.94	3.94	4.02
$1C_4^=$	0.62	0.67	0.70
MTBE	94.94	95.01	94.80
TBA	0.35	0.20	0.28
DME	0.07	0.07	0.06
$C_8^=$	0.06	0.10	0.14
CONVERSION, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD (%)			
X_{MeOH}	98.75	98.76	98.56
$X_{1C_4^=}$	98.98	98.91	98.86
R_{MTBE}	98.45	98.49	98.29
R_{TBA}	0.43	0.25	0.34
R_{DME}	0.15	0.13	0.12
$R_{C_8^=}$	0.05	0.08	0.11
S_{MTBE}	99.36	99.53	99.41

DISCUSION DE
RESULTADOS

6

6

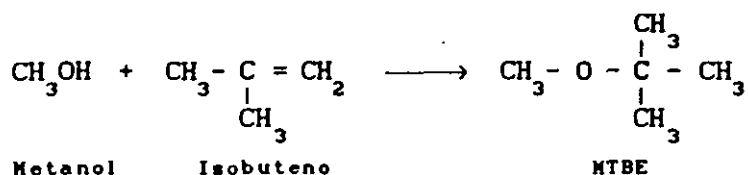
DISCUSION DE RESULTADOS

Se ha estudiado la síntesis de metil *terc*-butil éter (MTBE) por adición simple de metanol a isobuteno utilizando diferentes catalizadores:

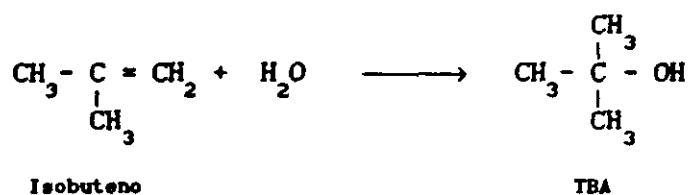
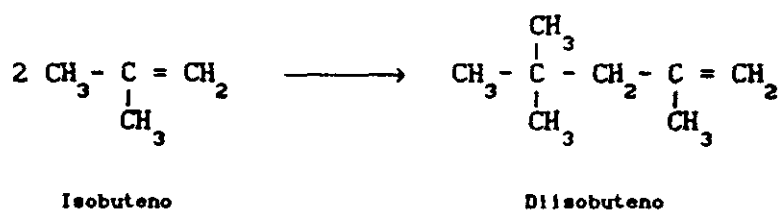
- a) Tipo zeolita, aluminosilicatos de estructura cristalina, como HZSM-5, HZSM-11 y HY.
- b) Tipo resinas de intercambio iónico, copolímeros de estireno y divinilbenceno sulfonados, como Amberlita XN-1010, Amberlita 15 y Amberlita IR-120.

De la observación de la distribución de productos de reacción de los diferentes experimentos realizados utilizando los diversos catalizadores, se deduce que la reacción principal entre metanol e isobuteno, va acompañada de varias reacciones secundarias que impiden que la selectividad global hacia MTBE alcance el 100%. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

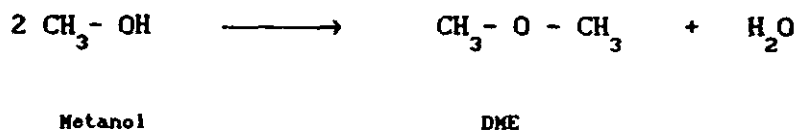
- a) Formación de metil *terc*-butil éter (MTBE)



b) Formación de terc-butil alcohol (TBA)

c) Dimerización de isobuteno (C_8^*)

d) Formación de dimetil éter (DME)



6.1 SINTESIS DE MTBE EN FASE GAS CON ZEOLITAS

Entre las diferentes zeolitas sintéticas se han seleccionado para este estudio tres zeolitas: dos de tamaño de poro intermedio, pertenecientes al grupo de zeolitas denominadas pentasil, HZSM-5 y HZSM-11, y una de tamaño de poro grande, HY. Sus características y propiedades se han resumido en el apartado 2.6 de la introducción y se detallan en el apartado 9.1.1. del apéndice.

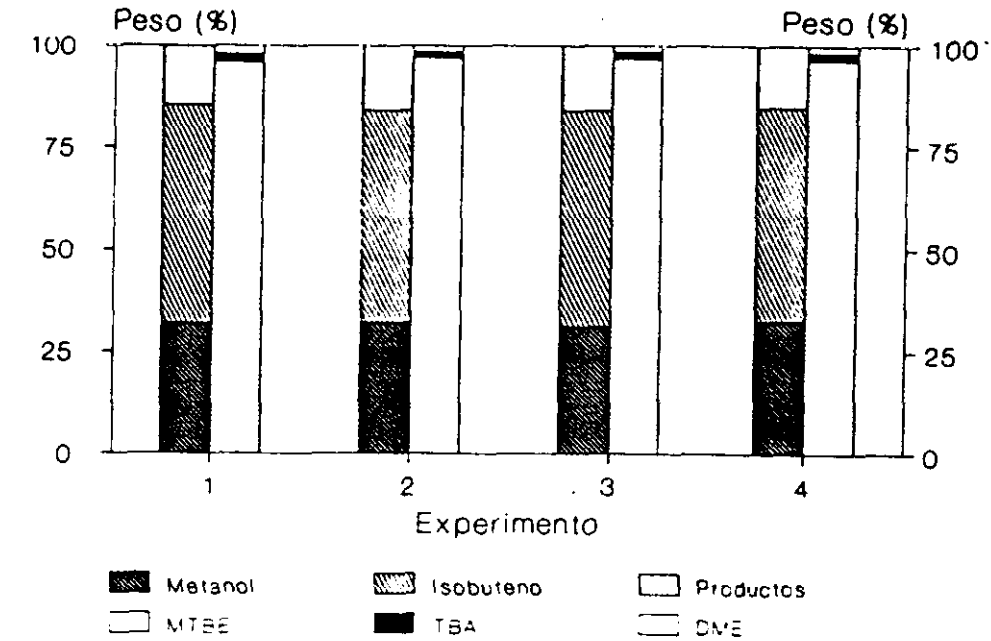
6.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objeto fundamental de los experimentos previos fue seleccionar las condiciones de preparación de los catalizadores y estudiar su influencia sobre la distribución de productos y parámetros característicos de reacción. Para ello, se consideró conveniente estudiar la relación Si/Al, condiciones de intercambio iónico, calcinación, aglomeración y actividad catalítica con el tiempo.

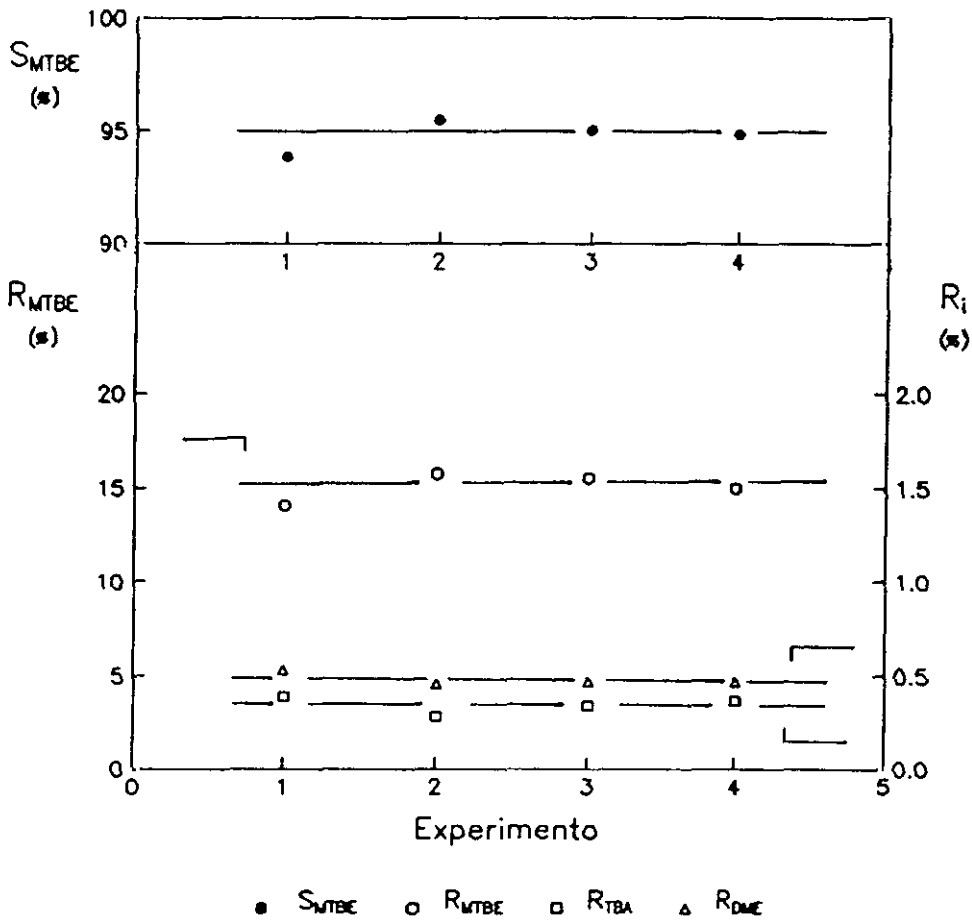
Asimismo se determinó el intervalo de las condiciones de operación que permitiera la obtención de resultados reproducibles y se comprobó el buen funcionamiento de la instalación, determinándose el error del procedimiento experimental utilizado.

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

A fin de comprobar el grado de reproducibilidad del método experimental se realizaron cuatro experimentos comparativos en las mismas condiciones de reacción, utilizando zeolita HZSM-5. En la figura 6.1 se representan los resultados obtenidos para estos experimentos (tabla 5.1). En la tabla 6.1 se resumen los valores obtenidos al aplicar las pruebas de confianza t-Student a cada uno de los parámetros de reacción.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.1

Experimentos previos. Reproducibilidad de resultados.

$T_r = 90^\circ C$ $M/A = 1 h$ $n = 1.05$

Tabla 6.1

Experimentos previos. Reproducibilidad de resultados.
Prueba de confianza t-Student para los parámetros de reacción.

Variable	Desviación típica de la media (s) $\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Error estándar de la media (c _m) $\frac{s}{\sqrt{n}}$	Parámetro t-Student (t) $\frac{(x_i - \bar{x})/n}{c_m}$	Probabilidad
R _{MTBE}	0.377	0.189	2.903	> 95
R _{TBA}	0.026	0.013	2.711	> 95
R _{DME}	0.018	0.008	2.765	> 95
S _{MTBE}	0.389	0.195	2.542	> 95

Donde x_i representa el valor de la variable x en el experimento i, \bar{x} el valor medio de la variable x, y n el número de experimentos.

De los valores obtenidos se deduce que cada uno de los parámetros de reacción tiene una probabilidad superior al 95% de encontrarse dentro del intervalo definido por su desviación típica. Por lo tanto, considerando además el margen de error propio del método de análisis utilizado, el test t-Student pone de manifiesto la buena reproducibilidad de los resultados obtenida con la instalación y el procedimiento experimental empleados en la presente investigación.

11) PREPARACION DEL CATALIZADOR

Con el fin de determinar las condiciones de preparación de los catalizadores se procedió a estudiar la influencia de la relación Si/Al de la zeolita y su activación catalítica, optimizando las etapas de intercambio iónico, calcinación y aglomeración. Se eligió como catalizador base para dicho estudio la zeolita ZSM-5 sintetizada en su forma sódica.

a) Relación Si/Al

La actividad catalítica de una zeolita está determinada por el número de átomos de aluminio tetraédrico existentes en la red cristalina. La sustitución isomórfica de un átomo de silicio por un átomo de aluminio genera un exceso de carga negativa compensado por un catión que en el caso de catalizadores ácidos suele ser un protón.

Otro factor a tener en cuenta es que no todos los centros ácidos existentes en una zeolita se pueden considerar como centros activos para el desarrollo de una reacción química en cuestión, sino que solo una parte de los mismos tendrá fuerza ácida suficiente para catalizar esa reacción. La fuerza de un centro ácido asociado a un átomo de aluminio de la red depende del entorno químico que le rodea y, en general, se admite que la carga positiva sobre el protón y, por tanto la acidez, aumentan cuanto menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en las proximidades de ese centro, es decir, cuanto mayor es la relación Si/Al de la zeolita. (Barthoménf y col., 1973; Senchenya y col., 1986).

Recientemente diferentes autores han señalado que la interacción entre diferentes tipos de centros ácidos de la zeolita ZSM-5 genera centros superácidos con una elevada actividad específica.

Meshram y col. (1986) han observado que la disminución de la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5 va acompañada de un incremento de la fuerza de los centros ácidos y que la relación entre la concentración de centros ácidos y la concentración de átomos de aluminio es netamente inferior a la unidad. Estos fenómenos se han atribuido a la existencia de especies de aluminio fuera de la red cristalina ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$) que interaccionan con los centros ácidos de Brönsted y originan un nuevo tipo de centros con una acidez elevada.

De igual forma Sendoda y col. (1988) han confirmado la existencia de especies de aluminio fuera de la estructura de la zeolita ZSM-5 que se generan durante los procesos de activación de la misma (intercambio iónico, desaluminización, calcinación, etc.).

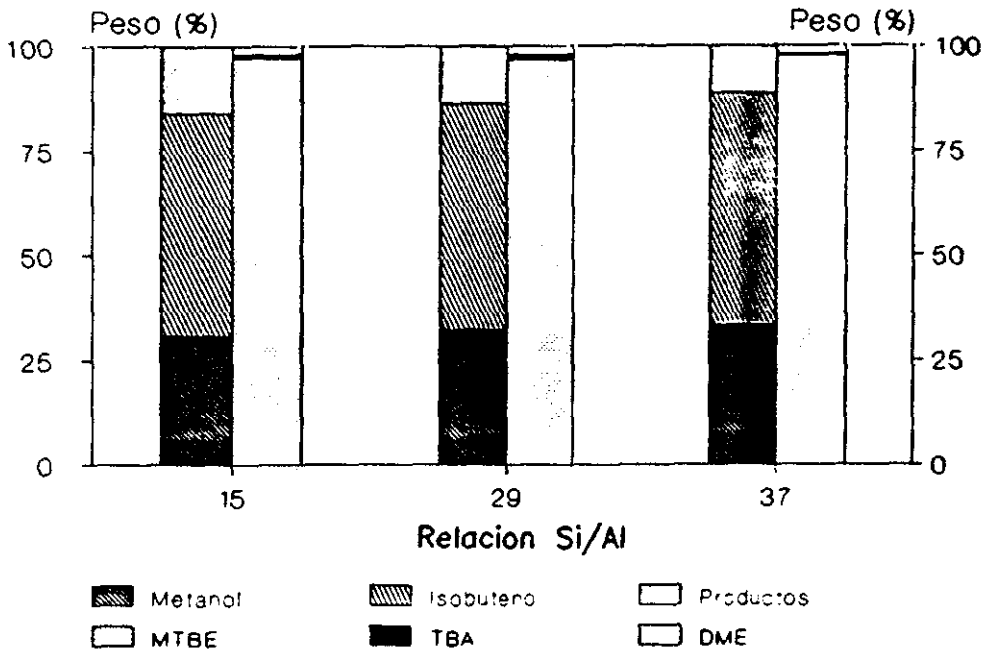
Para estudiar la influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 sobre la síntesis de MTBE se utilizaron tres zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al obtenidas en nuestros laboratorios variando las condiciones de síntesis. La activación de las mismas se han realizado por intercambio iónico con ácido clorhídrico y posterior calcinación (Apéndice 9.1). En la figura 6.2 se presentan los resultados obtenidos en la reacción para cada relación Si/Al (tabla 5.2).

Puede apreciarse que, al disminuir el contenido de aluminio, desciende el rendimiento en MTBE debido a una menor concentración de centros ácidos asociados a los átomos de aluminio. También se observa que el rendimiento en DME decrece sensiblemente al disminuir la relación Si/Al. Por último se detecta TBA cuyo rendimiento desciende apreciablemente para una relación Si/Al igual a 37.

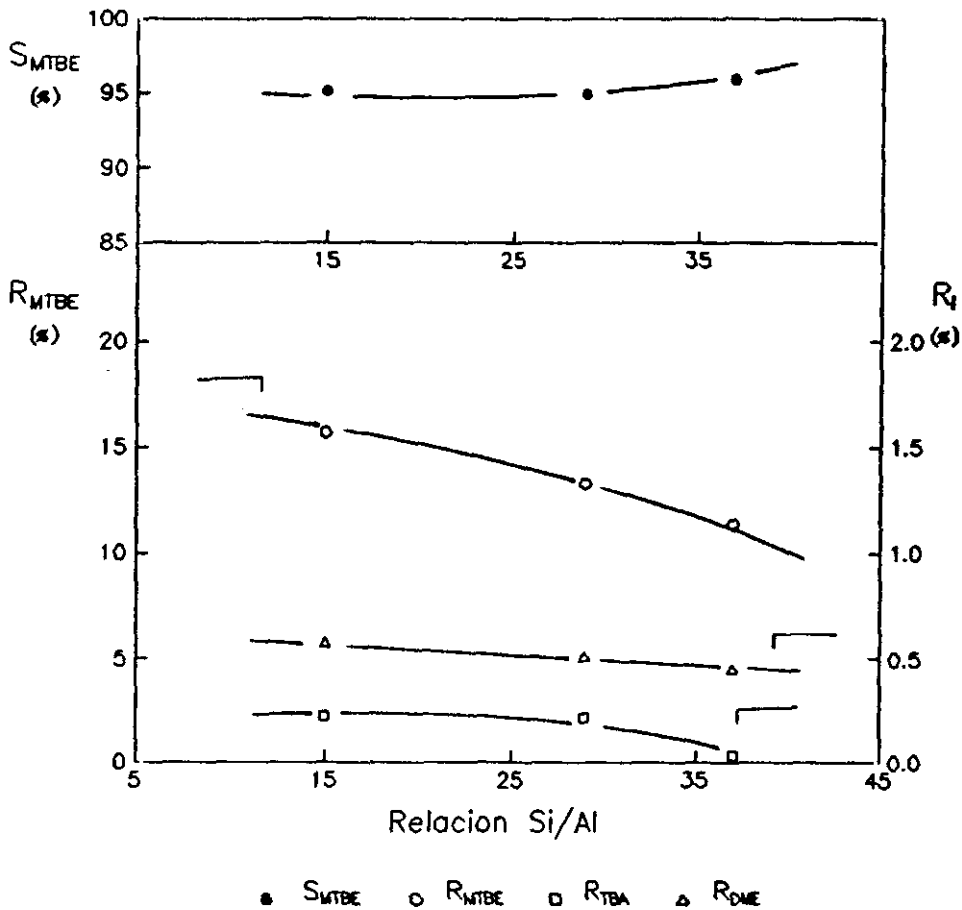
La formación de TBA se produce por la presencia de agua en los poros de la zeolita. La procedencia de las moléculas de agua puede ser doble. Por un lado, se obtiene como producto de la reacción de deshidratación del metanol y por otro, de la propia humedad de la zeolita.

La zeolita HZSM-5 se caracteriza por ser hidrófoba. Sus propiedades hidrofóbicas fueron descritas por Chen (1976) concluyendo que el grado de hidrofobicidad depende de la relación Si/Al. Olsen y col. (1980) informaron de la dependencia lineal de la adsorción de agua de la HZSM-5 según su contenido en aluminio.

Diversos autores (Flaniga y col., 1978; Van Mao y col., 1980; Nakamoto y col., 1982) han confirmado el comportamiento hidrófobo de la familia ZSM-5 dependiente de su relación Si/Al. Cuanto mayor contenido en Al mayor cantidad de agua adsorbida por la zeolita.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.2

Experimentos previos. Influencia de la relación Si/Al.

Tr = 90°C M/A = 1 h n = 1.04

El rendimiento en TBA desciende apreciablemente al utilizar la zeolita HZSM-5 de relación Si/Al mayor (37), demostrándose que la cantidad de agua y por tanto de TBA, decrece al disminuir el contenido de aluminio. El agua de hidratación de la HZSM-5 puede ser eliminada sometiendo a la zeolita a temperatura elevada (200 a 300°C) con un gas de purga (N_2), (Kerr, 1981). A fin de seleccionar la temperatura necesaria para intentar eliminar el agua adsorbida por las zeolitas se procedió a un estudio termogravimétrico de las tres zeolitas HZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al. Las condiciones de operación de los análisis termogravimétricos se detallan en el apartado 9.1.3. del apéndice.

En las figuras 6.3 a 6.5 se presentan los análisis termogravimétricos de las zeolitas HZSM-5 de relación Si/Al 15, 29 y 37, respectivamente. Se puede observar que sobrepasados los 240°C las pérdidas de peso provocadas por la eliminación de agua se hacen prácticamente constantes, por lo que se puede confirmar que secando en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 200 ml/min y una temperatura superior a 240°C obtenemos zeolita HZSM-5 anhidra.

No obstante, experimentalmente se observó la imposibilidad de eliminar el agua adsorbida por la zeolita y por tanto reducir la formación de TBA. Las causas fundamentales fueron la existencia de agua procedente de la continua deshidratación del metanol para formar DME e impurezas de agua en las corrientes de N_2 y metanol alimentados.

A la vista de los resultados se seleccionó una zeolita HZSM-5 de relación Si/Al = 15 que permitió conseguir el mayor rendimiento en MTBE con una selectividad a MTBE superior al 95 %.

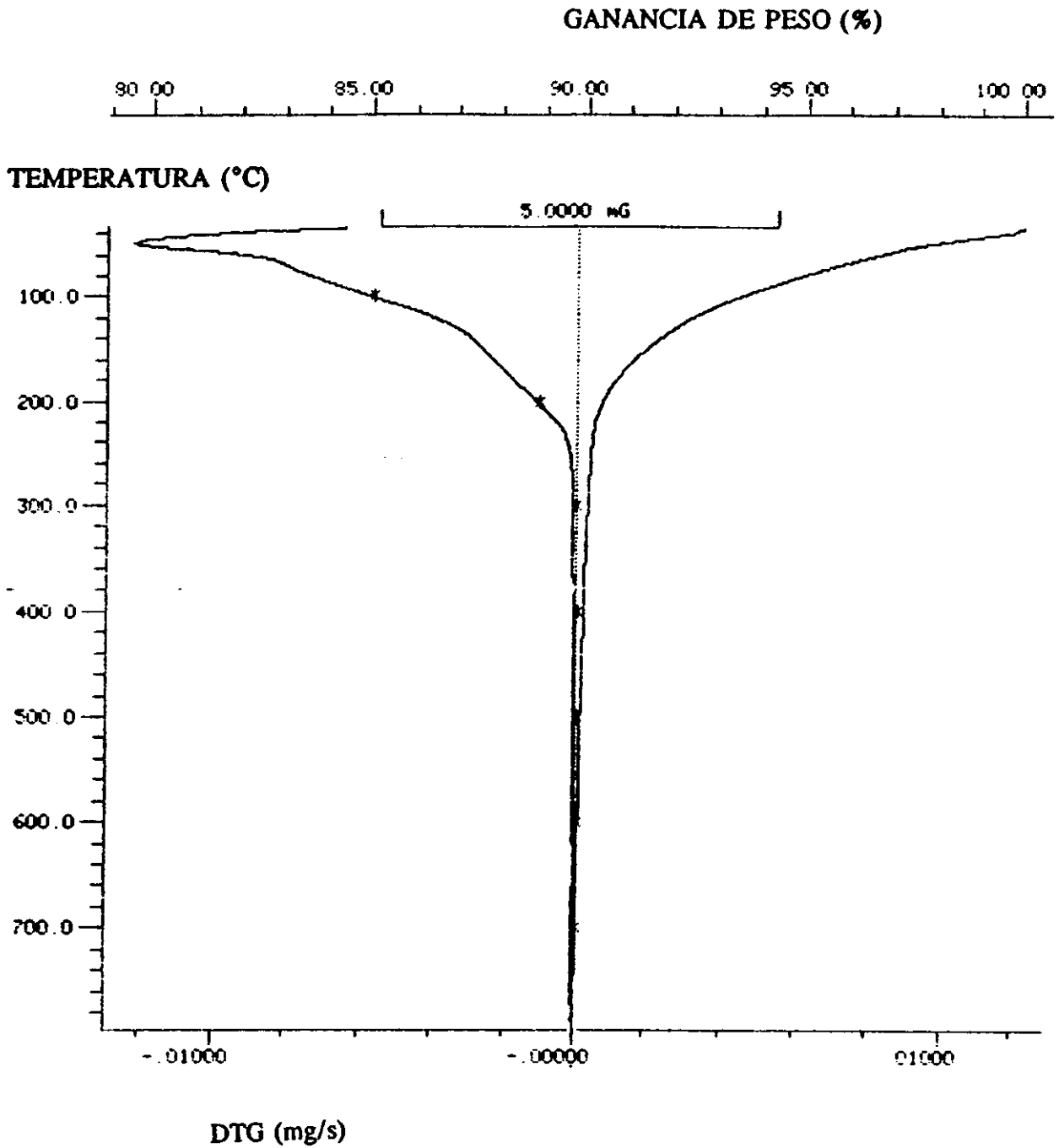


Figura 6.3

Experimentos previos. Influencia de la relación Si/Al.
Análisis termogravimétrico de la zeolita HZSM-5 (Si/Al = 15).

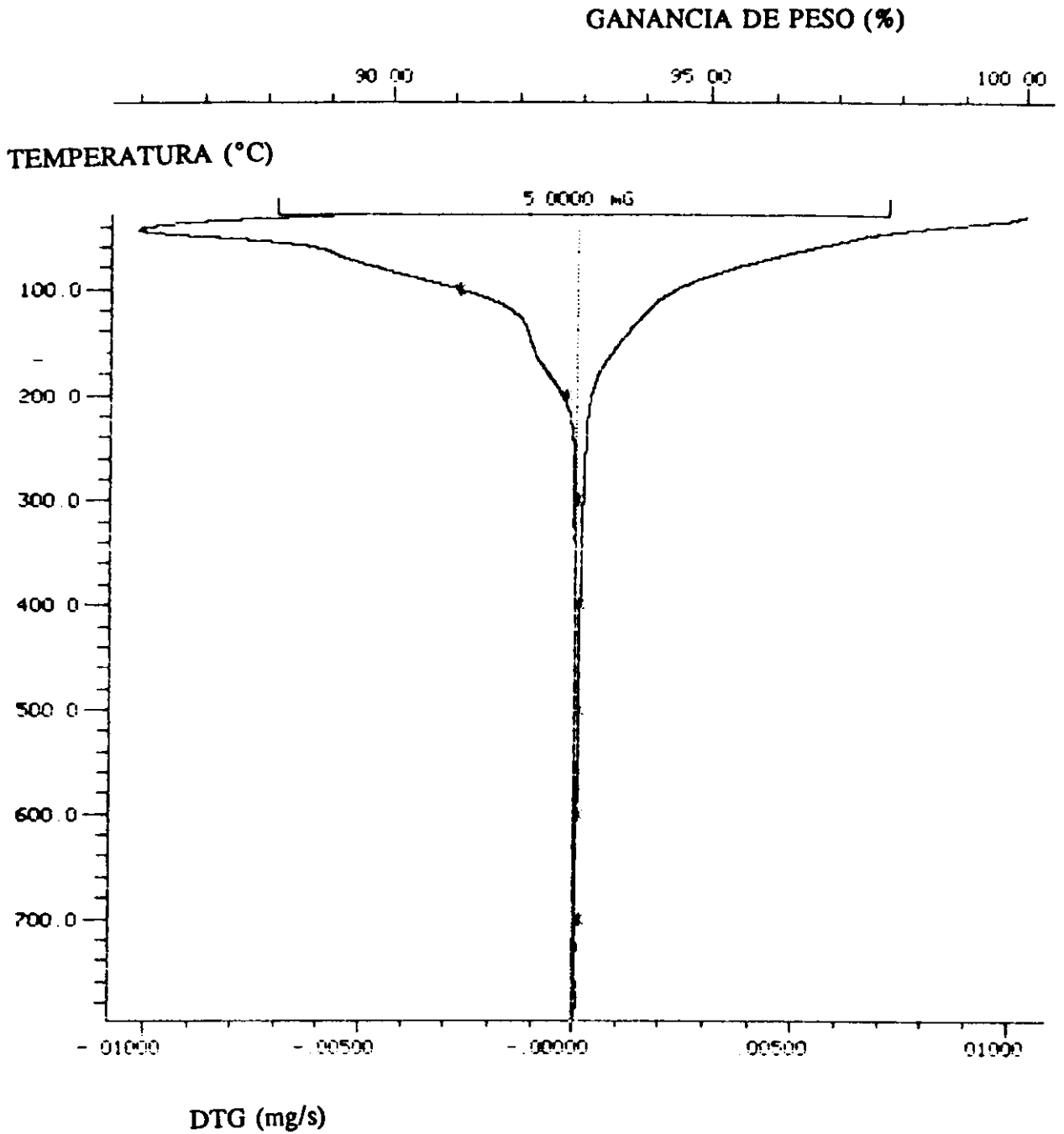


Figura 6.4

Experimentos previos. Influencia de la relación Si/Al.
Análisis termogravimétrico de la zeolita HZSM-5 (Si/Al = 29).

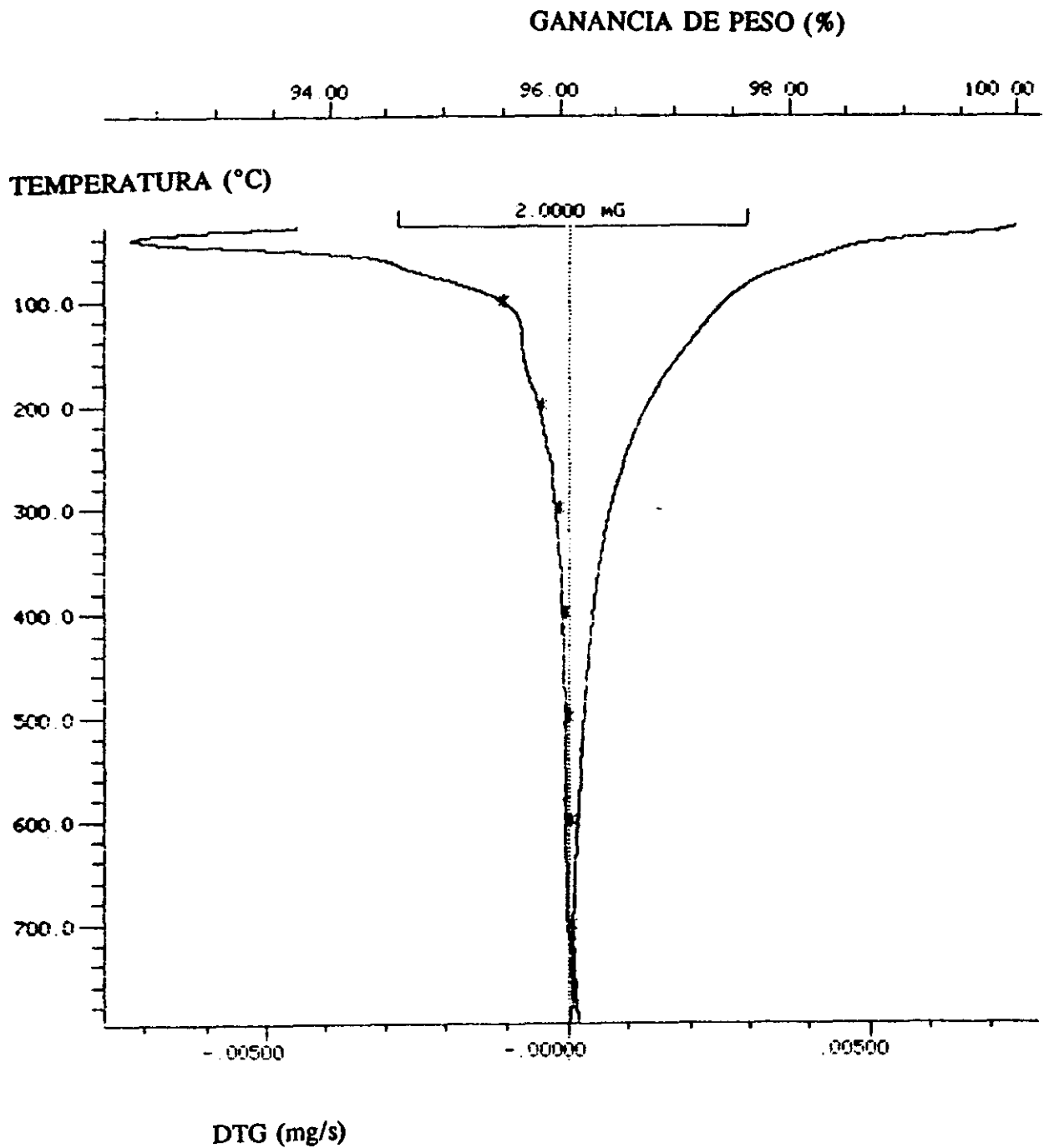


Figura 6.5

Experimentos previos. Influencia de la relación Si/Al.

Análisis termogravimétrico de la zeolita HZSM-5 (Si/Al = 37).

b) Intercambio iónico

La zeolita ZSM-5, sintetizada en su forma sódica, carece de actividad catalítica para la síntesis de MTBE como se dedujo de un experimento realizado con catalizador NaZSM-5. La falta de actividad catalítica de la zeolita sódica se debe a la carencia de centros activos ácidos. Por lo tanto se hizo necesario someter a la zeolita a un proceso de activación, transformándola en su forma ácida HZSM-5, con múltiples y conocidas aplicaciones como catalizador en reacciones de síntesis y conversión de hidrocarburos.

La activación de la zeolita puede constar de hasta tres tipos de operaciones diferentes:

- Tratamiento térmico previo en el que se eliminan los cationes cuaternarios y los materiales orgánicos procedentes del gel de síntesis ocluidos en los canales de la zeolita, como tetrapropilamonio, utilizado habitualmente de precursor (Chu y col., 1982). En el presente trabajo se ha utilizado zeolita sintetizada con etanol como precursor, compuesto fácilmente eliminable, por lo que no se ha considerado necesario llevar a cabo una operación de pretratamiento de la misma.
- Intercambio iónico a fin de transformar la forma sódica en la ácida. En la bibliografía se recogen diferentes métodos de intercambio iónico que van desde el tratamiento directo de la zeolita con diversos ácidos diluidos hasta la transformación de la forma sódica en amónica y calcinación posterior para obtener la forma ácida (Anderson y col., 1980).
- Calcinación de la zeolita a temperatura elevada, a fin de conseguir un catalizador térmicamente estable. El posible desarrollo de cambios en la composición química, estructura, acidez, etc. en un catalizador sometido a altas temperaturas, obliga a realizar la calcinación a una temperatura al menos igual a la máxima temperatura de reacción.

Por otra parte, y debido a la estructura cristalina de las zeolitas y a la particular distribución de cargas en ellas, su comportamiento con respecto al intercambio iónico, va a depender de los siguientes factores (Breck, 1974):

- Naturaleza de las especies catiónicas a intercambiar, tamaño del catión y carga.
- Naturaleza del disolvente.
- Naturaleza de las especies asociadas con cationes.
- Concentración de las especies en disolución.
- Temperatura de intercambio.
- Características estructurales de la zeolita en cuestión.

La selectividad del intercambio iónico de la zeolita no sigue las reglas típicas a las que se ajustan los intercambiadores inorgánicos y orgánicos, ya que la estructura de las zeolitas les confiere propiedades únicas en lo que a intercambio se refiere. Ya que el intercambio catiónico en zeolitas produce grandes modificaciones en su estabilidad, comportamiento y selectividad para la adsorción y actividad catalítica, fue necesario un estudio detallado del proceso.

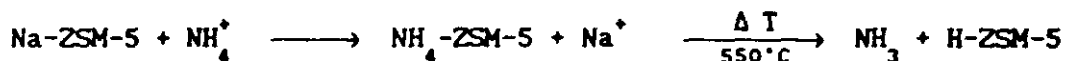
Con objeto de obtener el método óptimo de intercambio iónico de la zeolita ZSM-5 a su forma protónica se consideró oportuno realizar el estudio de las siguientes variables:

- *Concentración de HCl.*
- *Temperatura.*
- *Razón volumen HCl/peso de NaZSM-5.*
- *Tiempo de contacto.*

- *Influencia de la concentración de HCl*

Los diferentes métodos de intercambio iónico que se recogen en bibliografía pueden clasificarse en tres grupos:

- Transformación en primer lugar de la forma sódica en amónica y posterior calcinación de ésta para obtener la forma ácida.



La eliminación del sodio se consigue por intercambio iónico con disoluciones acuosas de diferentes sales de amonio (NH_4Cl , NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...). Aunque en principio no se modifica el contenido de aluminio de la zeolita, plantea el inconveniente de trabajar con elevadas concentraciones de sal y de repetir la operación sucesivas veces a fin de obtener un alto grado de intercambio.

- Transformación directa de la forma sódica de la zeolita en la forma ácida por intercambio iónico con ácidos diluidos (HCl , HNO_3 , etc.). Dado que el tratamiento con ácidos es uno de los métodos de desaluminización de las zeolitas, existe la posibilidad que el intercambio iónico vaya acompañado de una extracción de parte de los átomos de aluminio, aumentando la relación Si/Al de las mismas. Si bien esto es cierto para las zeolitas de menor relación Si/Al, el bajo contenido en aluminio de la ZSM-5 le confiere una elevada estabilidad química.
- Transformación de la zeolita en su forma protónica utilizando una corriente de gases clorados (HCl , 1,2-dicloroetano).

Dada las posibles ventajas en el proceso de intercambio que presenta la transformación directa con ácidos diluidos en comparación con el método tradicional del amonio, se eligió este método de intercambio. Se seleccionó como agente protonador el ácido clorhídrico.

Con objeto de determinar la posible influencia de la concentración de HCl en el proceso de intercambio iónico se realizaron una serie de experimentos variando la concentración de la disolución entre 0.1 N y 1 N. De igual forma se realizó un experimento comparativo utilizando NH_4Cl 1 N como agente protonador, según el método descrito en el apartado 9.1.1. del apéndice. En la figura 6.6 se presentan los

parámetros característicos de reacción así como la distribución de productos en función de la concentración de HCl (tabla 5.3).

Se observa claramente que la curva de rendimiento en MTBE presenta una zona máxima para una concentración 0.6 N de HCl. Con concentraciones inferiores a 0.6 N de HCl no se ha completado el intercambio de Na^+ por H^+ y en consecuencia se dispondría de menor cantidad de centros ácidos y por tanto menor actividad catalítica con una lógica disminución del rendimiento en MTBE. Por otro lado para normalidades superiores a 0.6 también se observa un claro descenso del rendimiento en MTBE, ocasionado por la desaluminización de la zeolita.

Si comparamos con el resultado obtenido al utilizar el método tradicional de protonación con NH_4Cl 1 N, se puede observar en la figura 6.6 que el rendimiento en MTBE es siempre inferior al obtenido al utilizar como agente protonador HCl en concentraciones superiores a 0.3 N.

Al utilizar disoluciones diluidas de ácido clorhídrico, el intercambio de los iones Na^+ por H^+ fue superior al conseguido intercambiando la zeolita en sucesivas ocasiones con una disolución de NH_4Cl 1 N. Además la fuerza y distribución de los centros ácidos generados, parecen adaptarse más favorablemente a este tipo de reacciones que necesitan centros ácidos fuertes.

También se puede observar que el rendimiento en DME presenta una zona mínima que corresponde a una concentración 0.6 N. Por otro lado el rendimiento en TBA experimenta un aumento para normalidades superiores a 0.6 N de HCl. La selectividad en MTBE presenta un máximo para una concentración de HCl 0.6 N.

A la vista de los resultados obtenidos se fijó una concentración de ácido clorhídrico de 0.6 N para realizar el intercambio iónico de la zeolita ZSM-5.

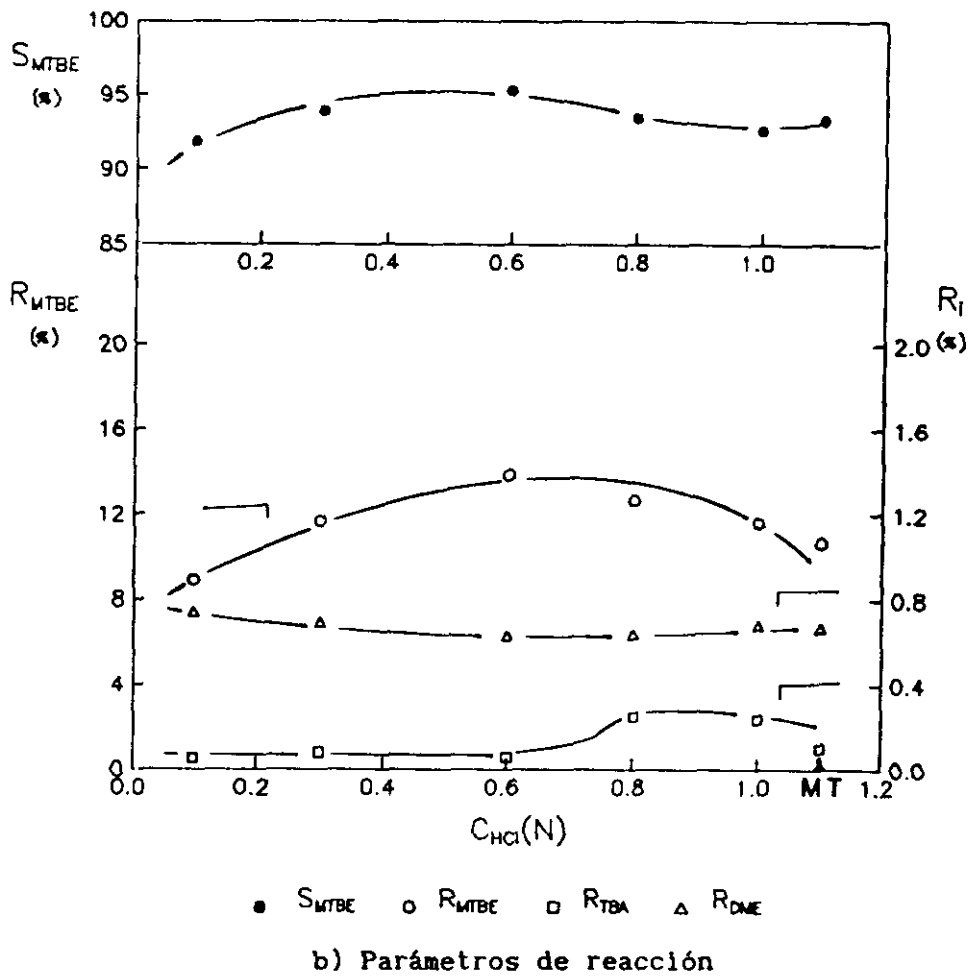
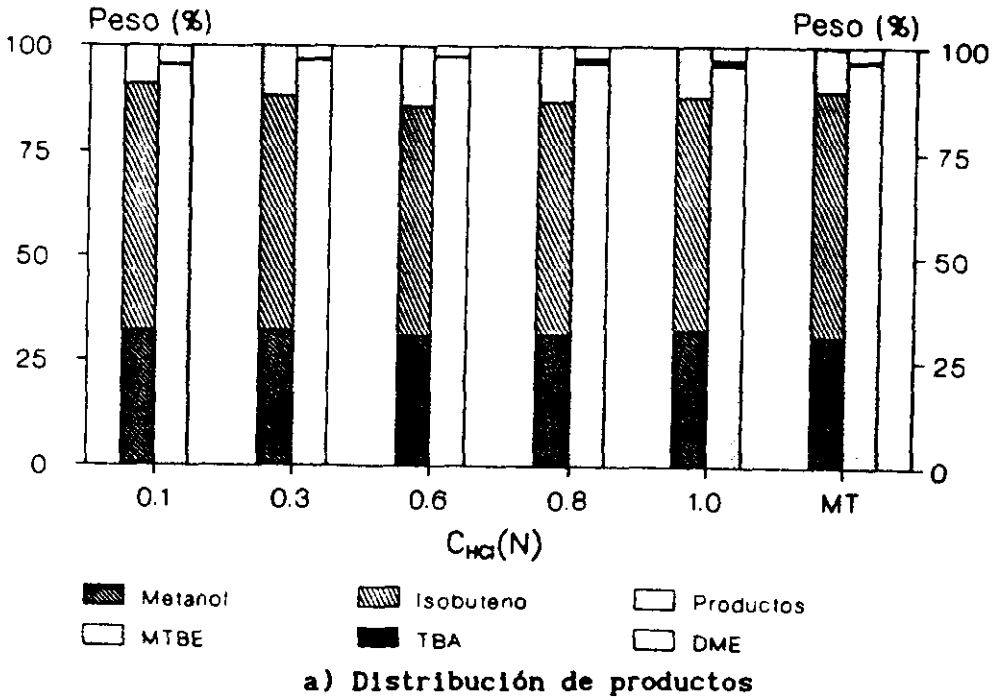


Figura 6.6

Experimentos previos. Intercambio iónico: Concentración de HCl.

$T_r = 90^{\circ}C$ $M/A = 0.7$ h $n = 1.04$

- Influencia de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el intercambio iónico se realizaron tres experimentos a distintas temperaturas entre 20 y 50°C.

En la figura 6.7 se han representado los valores de los parámetros característicos de reacción, así como la distribución de productos en función de la temperatura de intercambio iónico (tabla 5.4).

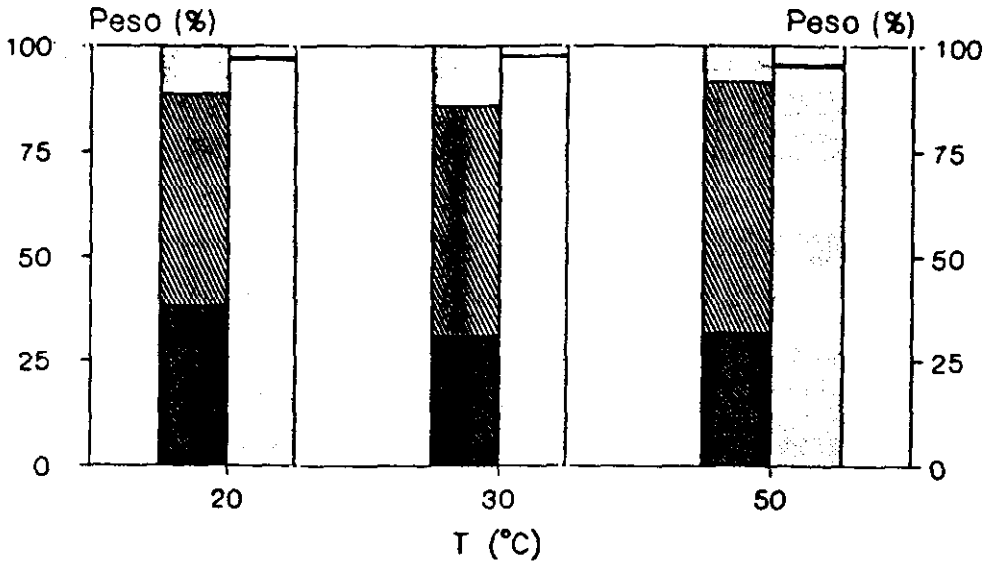
Se observa que el rendimiento en MTBE disminuye claramente al aumentar la temperatura, siendo máximo para una temperatura de intercambio de 30°C.

A temperatura superior a 30°C disminuye la selectividad de los iones H_3O^+ por la NaZSM-5. Este hecho simplifica el proceso de intercambio catiónico pues se elimina la necesidad de calentamiento de la disolución intercambiadora. Este efecto negativo de la temperatura ha sido notificado por Chu y col. (1982).

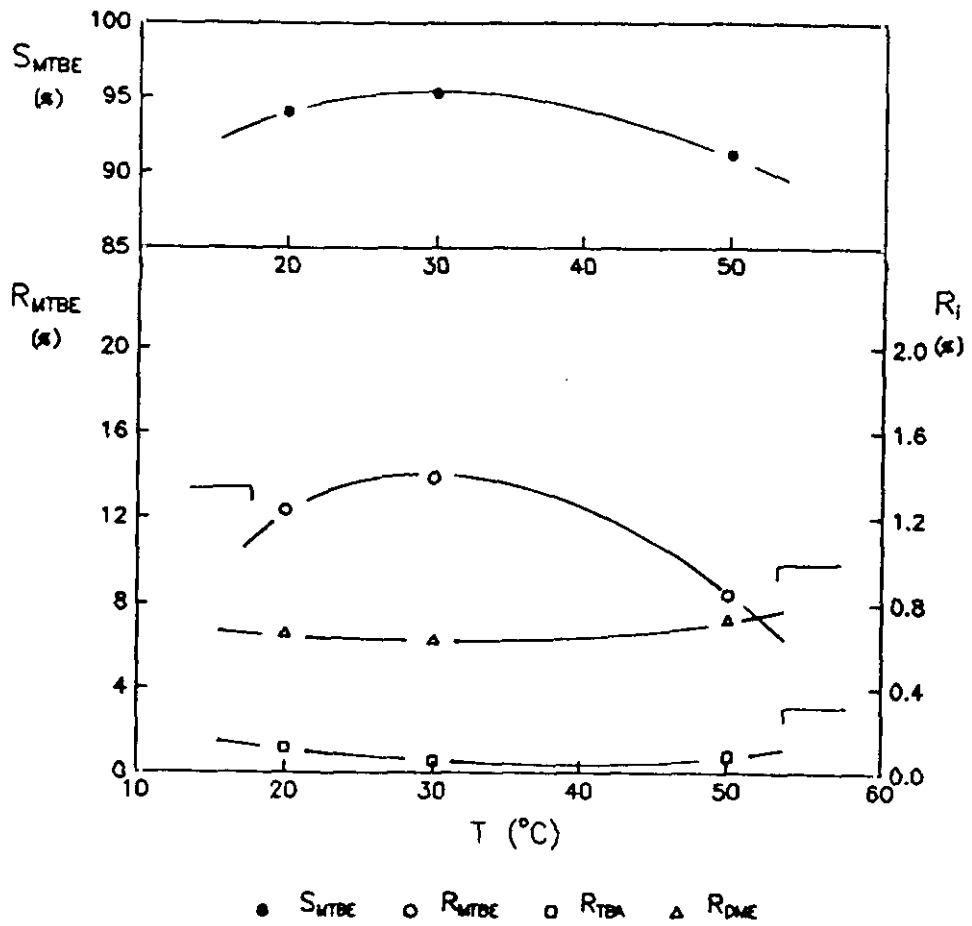
También se puede observar que el rendimiento en DME aumenta con la temperatura, siendo prácticamente constante el rendimiento en TBA. En consecuencia la selectividad a MTBE presenta una clara disminución al aumentar la temperatura de intercambio. Por lo tanto se eligió como temperatura de intercambio iónico 30°C, que proporciona el mayor rendimiento y selectividad a MTBE.

- Influencia de la relación volumen de HCl/peso NaZSM-5

Dada la pequeña capacidad de intercambio iónico de la zeolita NaZSM-5 (0.57 meq/g zeolita, determinado mediante cambios de pH producidos en el intercambio iónico) se hizo necesario estudiar la influencia de la relación τ (volumen de disolución intercambiadora HCl/peso de zeolita) para asegurar un total intercambio de los iones Na^+ . A tal fin se realizaron una serie de experimentos variando la razón τ entre 10 y 20 ml HCl/g NaZSM-5.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.7

Experimentos previos. Intercambio iónico: temperatura.

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.7 \text{ h}$ $n = 1.04$

La distribución de productos y valores de los parámetros de reacción se presentan en la figura 6.8 en función de τ (tabla 5.5). Se puede observar que para una relación volumen de HCl/peso de NaZSM-5 de 15 ml/g el rendimiento en MTBE es máximo. Para un valor de τ de 20 ml HCl/g NaZSM-5 se detecta una disminución en el rendimiento provocado por una posible desaluminización. Para valores de τ inferiores a 15 ml/g el rendimiento en MTBE disminuye como consecuencia del incompleto intercambio iónico de la NaZSM-5.

Por otro lado el rendimiento en DME se mantiene constante independientemente de la razón τ , no ocurriendo lo mismo con el rendimiento en TBA que aumenta ligeramente al incrementar la relación volumen de HCl/peso de ZSM-5.

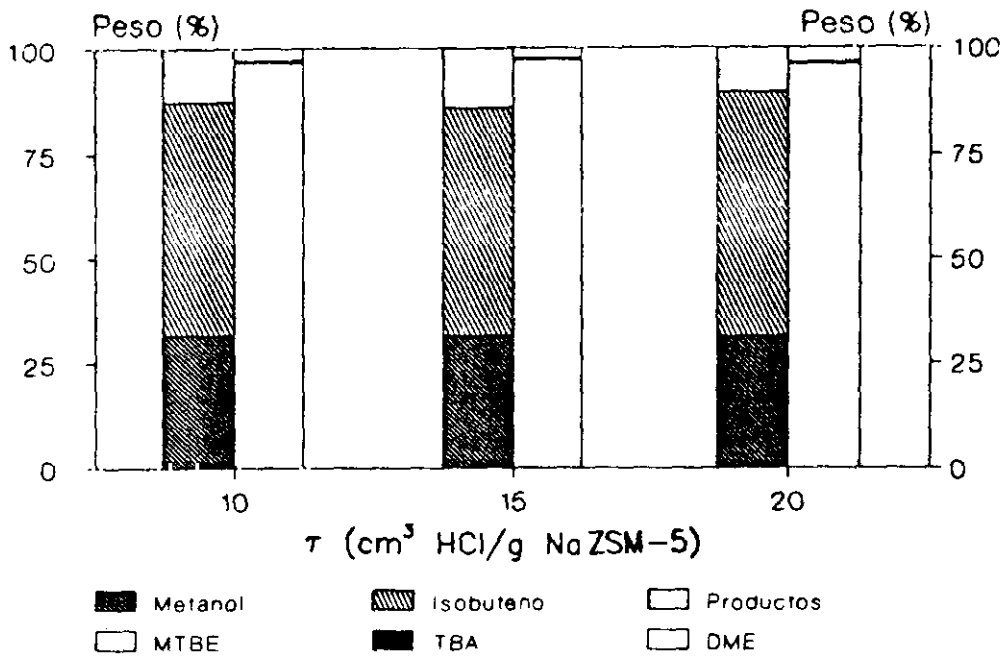
Como consecuencia de los resultados obtenidos se fijó una relación τ (volumen de HCl/peso de NaZSM-5) de 15 ml/g.

- Influencia del tiempo de contacto

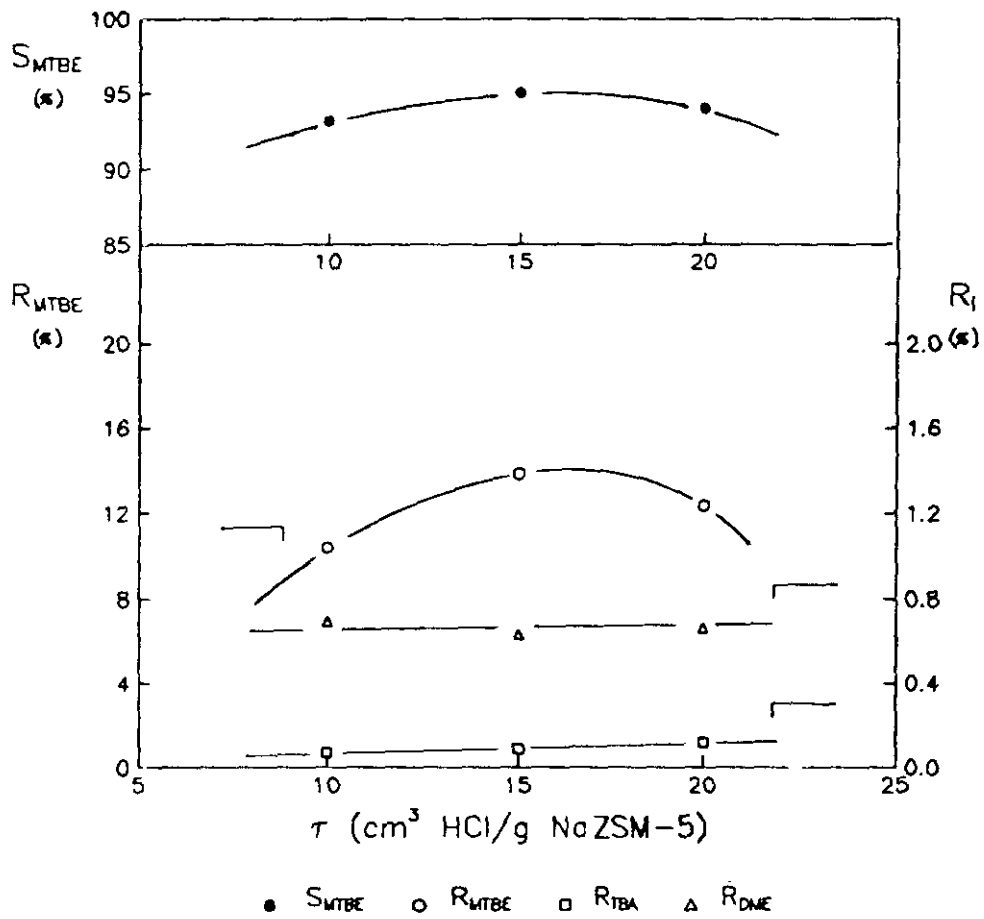
Con objeto de estudiar el efecto del tiempo de contacto entre la disolución de HCl 0.6 N y la zeolita se realizaron una serie de experimentos variando dicho tiempo entre 2.5 y 24 horas.

En la figura 6.9 se representa la distribución de productos y los valores de los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de contacto entre la disolución de HCl y la zeolita en el proceso de intercambio iónico (tabla 5.6).

Se puede observar que el rendimiento en MTBE disminuye bruscamente para tiempos de contacto superiores a 10 h. Este hecho vuelve a confirmar la existencia de desaluminización de la zeolita en el proceso de intercambio iónico. Para tiempos comprendidos entre 5 y 10 h se obtienen los mayores rendimientos en MTBE. El rendimiento en TBA inicialmente presenta un progresivo aumento hasta tiempos de contacto de 8 h y a continuación disminuye estabilizándose. Por el contrario el rendimiento en DME tiene una ligera tendencia a aumentar al incrementar el tiempo de contacto.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.8

Experimentos previos. Intercambio iónico: Volumen HCl/peso NaZSM-5.

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.7 \text{ h}$ $n = 1.00$

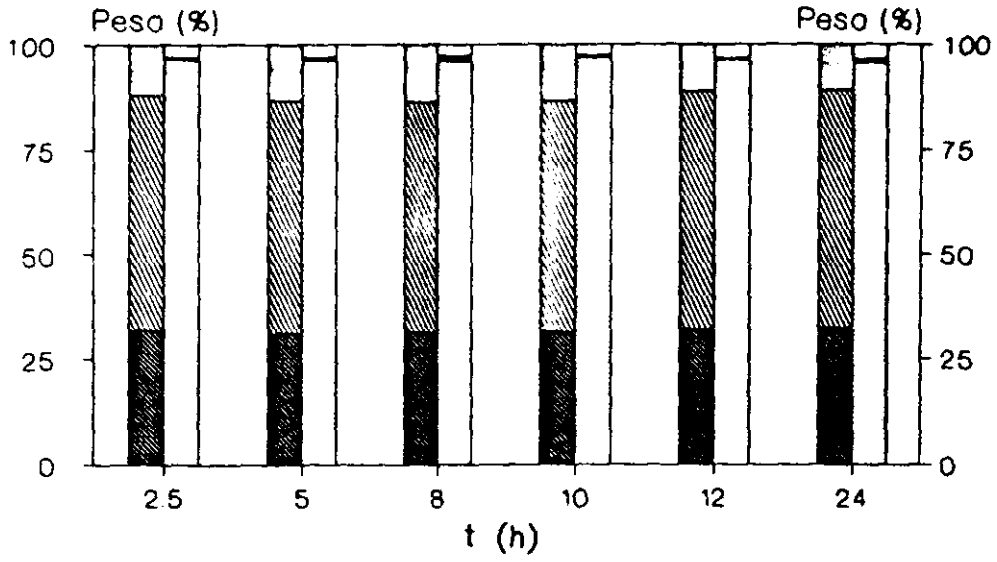
Por último, independientemente del aumento en el rendimiento en TBA obtenido en el intervalo de tiempos de contacto entre 5 y 8 h, la selectividad obtenida permanece constante hasta las 10 h de tiempo de contacto.

Teniendo en cuenta que el rendimiento en MTBE permanece prácticamente constante para tiempos de contacto comprendidos entre 5 y 10 h al igual que el rendimiento en DME y la selectividad en MTBE, y la necesidad de reducir al máximo el tiempo total del proceso de intercambio iónico, se eligió un tiempo de contacto de 6 h donde parece obtenerse un mayor rendimiento en MTBE.

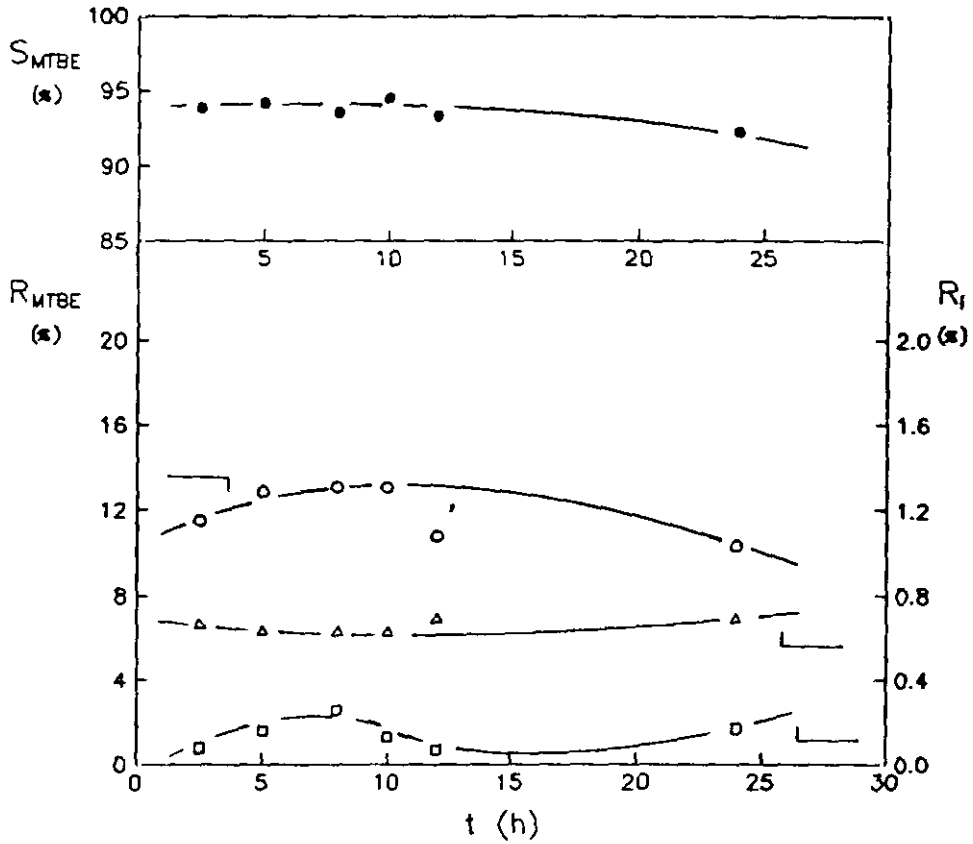
Después del estudio realizado para seleccionar las condiciones óptimas de intercambio iónico se llegó a los siguientes valores de las variables:

- * Concentración de la disolución de ácido clorhídrico, $C_{HCl} = 0.6 \text{ N}$.
- * Temperatura del intercambio iónico, $T_i = 30^\circ\text{C}$.
- * Relación entre el volumen de HCl/peso de NaZSM-5, $\tau = 15 \text{ ml/g}$.
- * Tiempo de contacto, $t_i = 6 \text{ h}$.

Con el fin de comprobar que las condiciones de intercambio iónico seleccionadas son las adecuadas para que éste se produzca de forma completa, se realizó un análisis elemental de la zeolita ZSM-5 intercambiada en las condiciones previamente seleccionadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TME) (apartado 9.1.3. del apéndice). Observándose que los únicos elementos existentes en la zeolita son Si, Al y O, por lo tanto quedó demostrado que se consigue el total intercambio de los iones Na^+ en las condiciones seleccionadas de intercambio iónico.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción

Figura 6.9

Experimentos previos. Intercambio iónico:Tiempo de contacto.

$T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 0.7 \text{ h}$ $n = 1.01$

c) Calcinación.

Es conocido que la estructura superficial de las zeolitas ácidas tiene la forma mostrada en la figura 6.10.

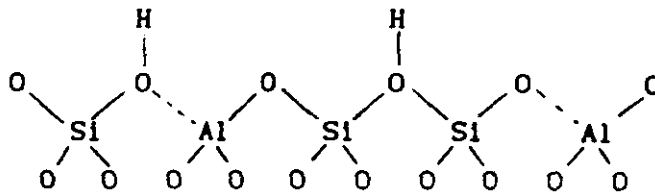


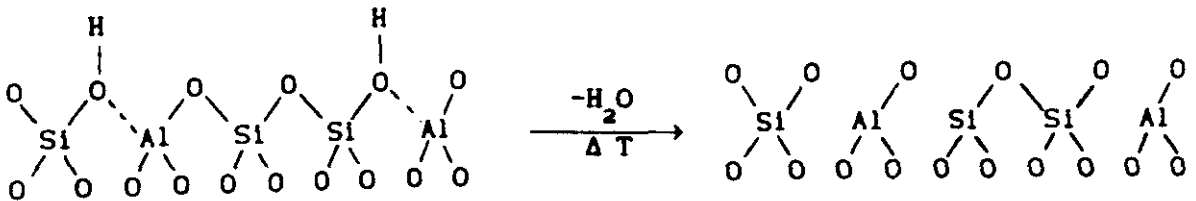
Figura 6.10

Estructura superficial de las zeolitas ácidas.

Las reglas de enlaces electrostáticos determinan que esta estructura tiene una acidez comparable al ácido perclórico. El grupo silanol por sí mismo no posee acidez, como ocurre con el silanol en la gel de sílice. Sin embargo, la presencia de un átomo de aluminio atrae electrones del oxígeno del silanol, introduciendo una fuerte acidez al átomo de hidrógeno del silanol (Kerr, 1981). Este tipo de centros ácidos se denomina centros ácidos de Brönsted y por lo tanto se caracterizan por donar protones a los reactantes. La fuerza ácida se incrementa con la fuerza del enlace entre el oxígeno del grupo silanol y el átomo de aluminio (enlace discontinuo de la figura 6.10) (Hashimoto, 1988). Por otro lado según Caro y Col. (1988), la localización preferente de estos centros ácidos de Brönsted en la zeolita HZSM-5 parece situarse en las intersecciones de los canales.

Sin embargo el tratamiento de la zeolita a temperatura elevada provoca una deshidroxilación de parte de los centros ácidos, originándose una estructura con átomos de aluminio tricoordinados que actúan como ácidos de Lewis. Este aluminio es inestable y puede ser deslocalizado de la red de la zeolita y permanecer en las cavidades de

la misma como especie catiónica, pudiendo interaccionar sobre grupos hidroxilos para formar centros ácidos fuertes. (Sendoda, 1988).



Este tipo de centros se le denominan centros ácidos de Lewis y se caracterizan por la aceptación de electrones de los reactantes.

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

La calcinación no sólo afecta al número de centros, sino también a la distribución de la fuerza ácida. La zeolita sin calcinar tiene un mayor número de centros Brönsted de acidez intermedia ($400 < T_a < 500^\circ\text{C}$) que la zeolita calcinada, pero la proporción de centros ácidos fuertes ($T_a > 500^\circ\text{C}$) es notablemente inferior (Serrano, 1990). Igualmente Védrine y col. (1979) detectaron que el número de centros de Brönsted prácticamente se duplica al pasar la temperatura de activación de 100 a 500°C mientras que por encima de 550°C disminuye bruscamente dicha concentración, atribuyéndolo a la deshidroxilación de gran parte de los centros ácidos.

Puesta de manifiesto la importancia de la etapa de calcinación para completar la activación de la zeolita, se ha considerado necesario estudiar la influencia de las variables más significativas de esta operación:

- Temperatura de calcinación, T_c
- Tiempo de calcinación, t_c

- Temperatura de calcinación

Con el objeto de determinar la influencia de la temperatura de calcinación se realizaron una serie de experimentos en las mismas condiciones de operación, variando la temperatura de calcinación entre 400 y 600°C y con un tiempo de calcinación de 9 h.

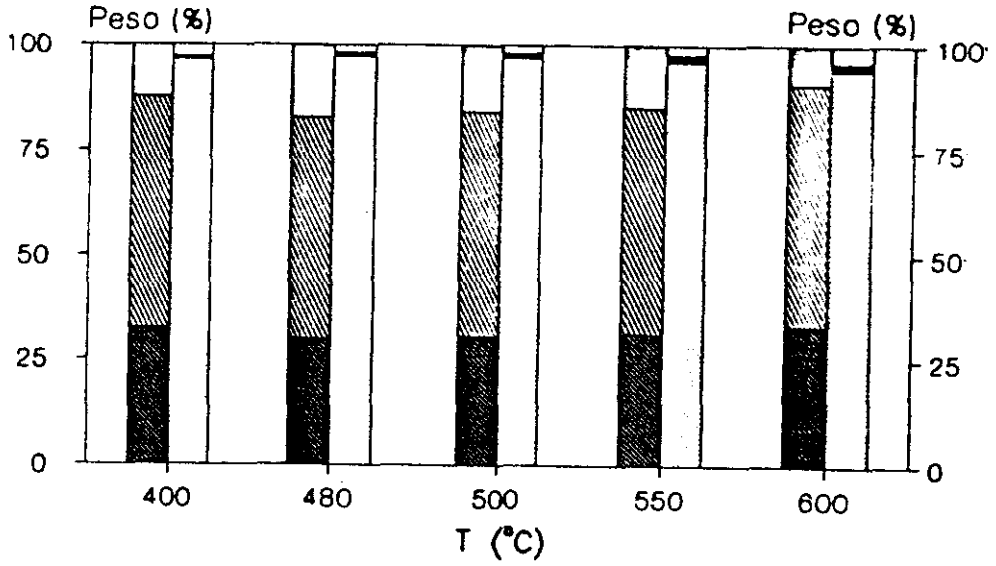
En la figura 6.11 se ha representado la distribución de productos así como los parámetros característicos de reacción en función de la temperatura de calcinación (tabla 5.7).

Se observa que el rendimiento en MTBE presenta un máximo para una temperatura de calcinación entre 470°C y 490°C dada la existencia de dos fenómenos contrapuestos: aumento inicial del número de centros ácidos de Brönsted fuertes y deshidroxilación progresiva de los mismos, formándose centros ácidos de Lewis. A bajas temperaturas de activación predomina el primero, mientras que a temperaturas próximas a 600°C la clara disminución del R_{MTBE} indica la gran extensión del proceso de deshidroxilación.

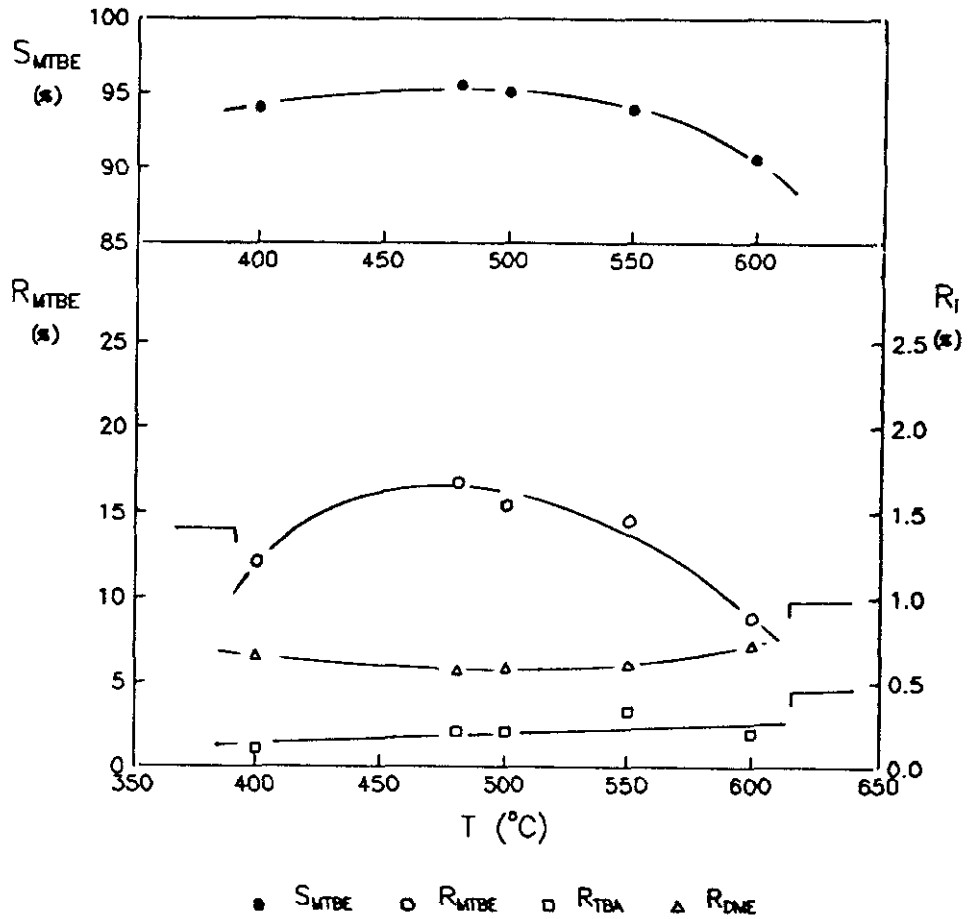
En cuanto al rendimiento en DME se observa que aumenta progresivamente a partir de temperaturas de activación superiores a 480°C. Respecto al rendimiento en TBA, se detecta un aumento hasta temperaturas próximas a 550°C. Esto se debe probablemente a que la deshidroxilación no afecta a los centros de Brönsted más fuertes, responsables de estas reacciones.

La selectividad a MTBE presenta un máximo que coincide con el del rendimiento en MTBE para un intervalo de temperatura de activación entre 470°C y 490°C. Por encima de éste, la selectividad disminuye progresivamente.

De los resultados obtenidos se fijó una temperatura de calcinación de 480°C ya que proporciona el mayor rendimiento y selectividad a MTBE.



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción.

Figura 6.11

Experimentos previos. Calcinación HZSM-5: Influencia temperatura.

Zeolita HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.02$, $t_c = 9$ h

- *Tiempo de calcinación*

Para estudiar el efecto del tiempo de calcinación se realizó una serie de experimentos variando el tiempo de calcinación entre 2 y 16 h para una temperatura de calcinación fija de 480°C. La distribución de productos y los parámetros de reacción se representan en la figura 6.12 en función del tiempo de calcinación (tabla 5.8).

Se puede observar como el rendimiento en MTBE y rendimiento en DME permanecen prácticamente constantes con el tiempo de calcinación. Por el contrario el rendimiento en TBA disminuye al aumentar el tiempo de calcinación, indicando que los fenómenos que tienen lugar en la zeolita durante esta operación, no han alcanzado el equilibrio durante las primeras horas.

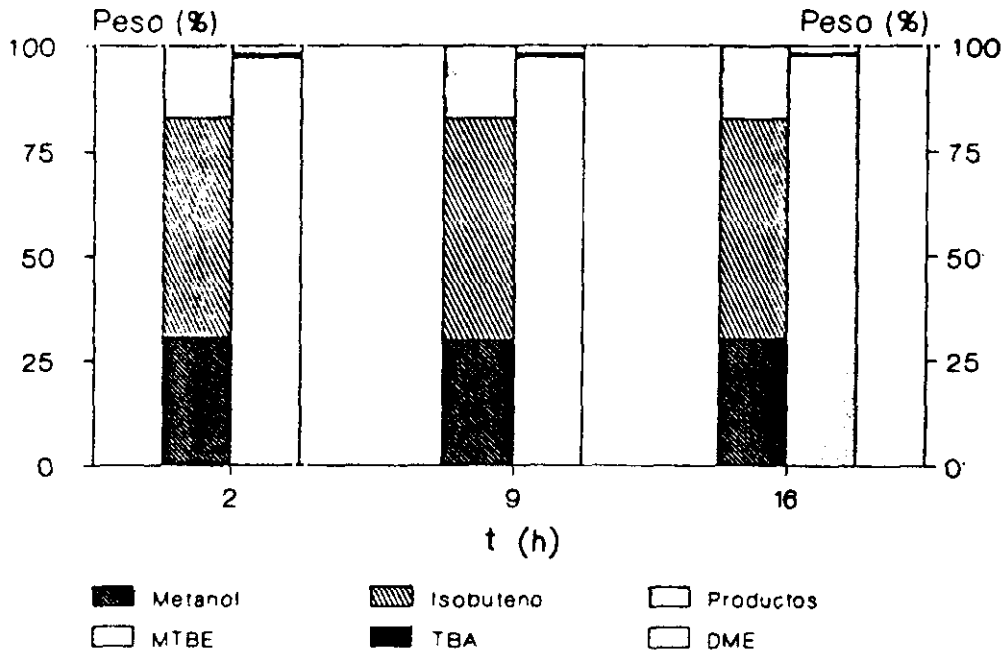
En consecuencia, la selectividad a MTBE aumenta al incrementarse el tiempo de activación.

A la vista de los resultados se fijó un tiempo de calcinación de 14 h, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en los fenómenos que tienen lugar en el catalizador durante la operación de calcinación.

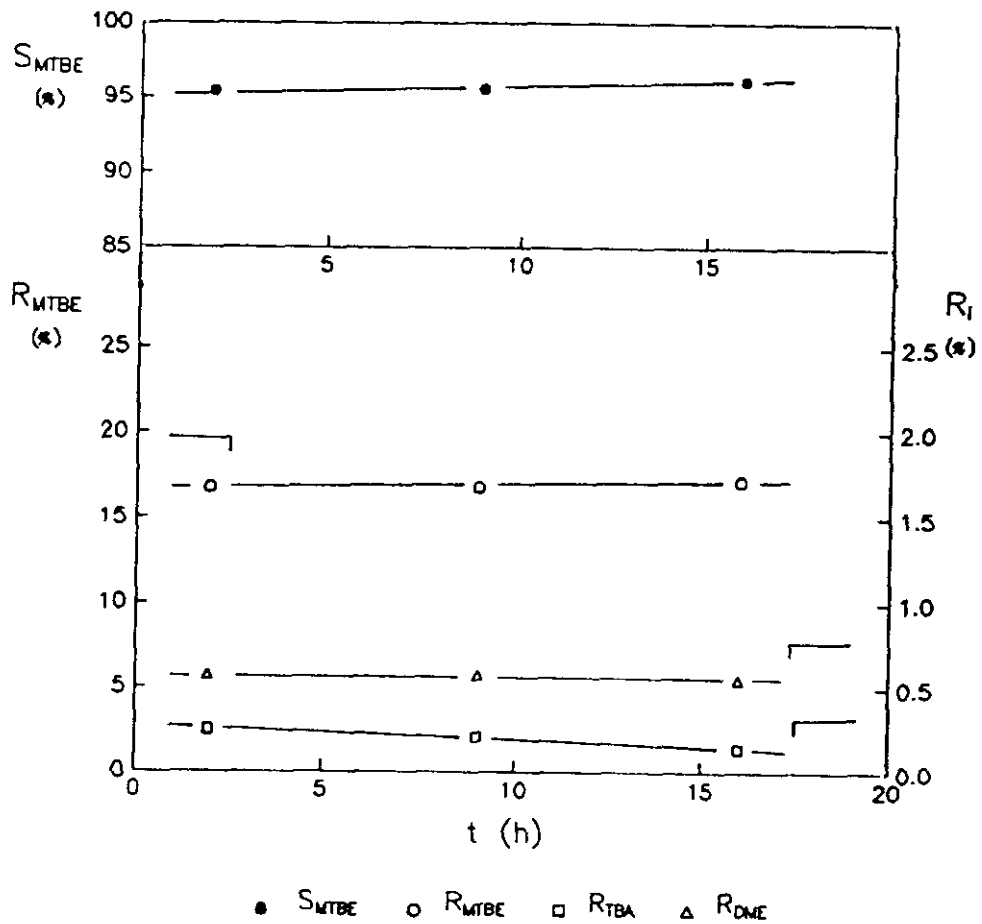
En definitiva se deduce que la actividad catalítica y selectividad de la zeolita HZSM-5 en la reacción de síntesis de MTBE depende del número de centros ácidos de Brönsted y de la distribución de la fuerza ácida.

En conclusión y después del estudio realizado, se fijaron los siguientes valores de las variables analizadas en la etapa de calcinación:

- * Temperatura de calcinación, $T_c = 480^\circ\text{C}$
- * Tiempo de calcinación, $t_c = 14 \text{ h}$



a) Distribución de productos



b) Parámetros de reacción.

Figura 6.12

Experimentos previos. Calcínación HZSM-5: Influencia tiempo.
 Zeolita HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.02$, $T_c = 480^\circ\text{C}$

d) Aglomeración

Los catalizadores de zeolitas, y en general cualquier catalizador, para su utilización industrial precisan una etapa de conformado bien mediante extrusión, pastillado, granulado o cualquier otro procedimiento convencional. Durante esta operación resulta fundamental el empleo de un aglomerante con buenas propiedades plásticas, que permitan el conformado del catalizador proporcionándole una adecuada resistencia mecánica y facilitando la difusión de los reactivos y productos por el interior de las partículas aglomeradas.

Los aglomerantes más utilizados en la industria química están constituidos por mezclas de diferentes arcillas, entre las que destacan sepiolitas, caolinitas y montmorillonitas. También pueden llevar incorporado sílice o alúmina en diferentes proporciones (Ruthven, 1984). Dado su bajo coste y fácil disponibilidad en España, se ha utilizado como aglomerante de la zeolita ZSM-5 en estudio una arcilla tipo montmorillonita en forma sódica, suministrada por Minas de Gador (Almería).

Químicamente, la montmorillonita se describe como un silicato de aluminio hidratado que contiene pequeñas cantidades de metales alcalinos y alcalinotérreos. Estructuralmente, la montmorillonita está formada por dos bloques básicos, capas de grupos octaédricos de aluminio y capas de grupos tetraédricos de silicio. La celdilla unidad de la montmorillonita está constituida por dos capas de grupos tetraédricos de silicio, entre las que se encuentra una capa de grupos octaédricos de aluminio y magnesio, tal como se muestra en la figura 6.13.

La longitud y anchura de las láminas de montmorillonita suele ser de 10 a 100 veces su espesor (Clem y col., 1961). La montmorillonita posee carga negativa, debida a las siguientes causas:

- Sustitución del aluminio octaédrico por un catión de menor valencia, casi siempre magnesio.
- Sustitución del silicio tetraédrico por un catión de menor valencia, casi exclusivamente aluminio.
- El número de posiciones octaédricas ocupadas puede ser distinto del que corresponde a los minerales octaédricos.

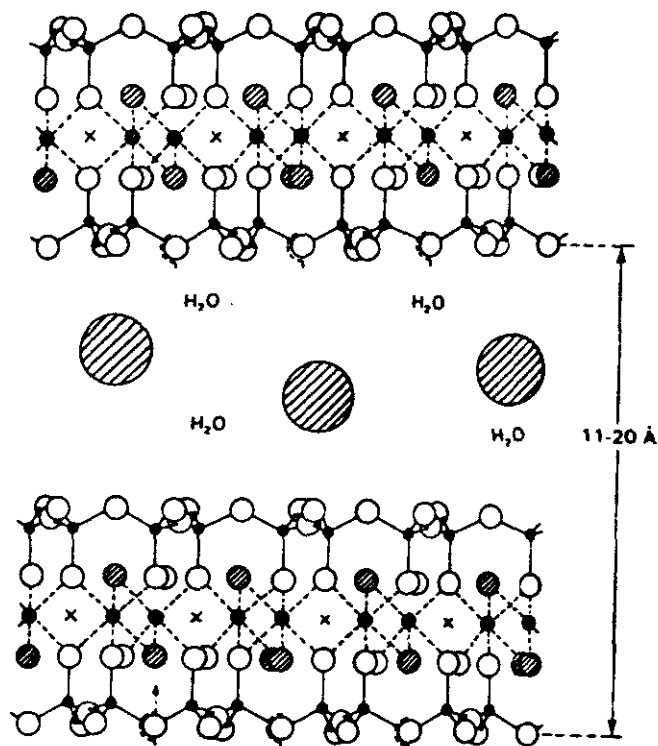
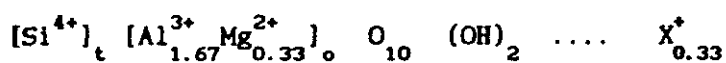


Figura 6.13

Experimentos previos. Aglomeración.

Estructura de la montmorillonita.

El exceso de carga negativa de esta estructura está compensado por cationes unidos a la superficie de las láminas, que son susceptibles de ser intercambiados. Los cationes intercambiables más comunes encontrados en la naturaleza son sodio y calcio. La fórmula química de la celdilla unidad de la montmorillonita es la siguiente:



representando t y o, posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente y X^{*} el catión externo en caso de ser alcalino.

La montmorillonita tiene una capacidad de intercambio iónico de 0.8 a 1.5 meq/g de arcilla. El tipo y la cantidad de catión intercambiable son los principales responsables de las propiedades físicas de la arcilla.

La utilización de estas arcillas como aglomerante se basa en el efecto dispersante que se provoca al ponerlas en contacto con agua. Las moléculas de agua penetran entre las láminas, produciendo un aumento del espacio basal y el hinchamiento de la arcilla, lo que da lugar a la formación de suspensiones coloidales. La facilidad de dispersión en agua depende de la naturaleza de los cationes externos. Los cationes de baja carga y elevado radio hidratado (Na^+) producen efectos dispersantes, mientras que los de alta carga (Ca^{2+}) efecto coagulante.

La hidratación de la montmorillonita parece seguir los siguientes pasos: las primeras moléculas de agua se disponen alrededor de los cationes situados entre las capas, la toma subsiguiente de agua llena los espacios y finalmente las nuevas moléculas de agua hacen que las capas se separen. Según Mering (1946) el papel de los cationes de cambio en la hidratación es doble; por una parte, intervienen por su propia afinidad a las moléculas de agua y por otra, crean entre las capas y partículas fuerzas que hacen que las moléculas de agua entren con más facilidad. Al adicionar una sustancia sólida a esta suspensión, las partículas de la misma quedan rodeadas por láminas de arcilla, de forma que por eliminación posterior del agua se origina una fase sólida en la que las partículas del material pulverulento han quedado cementadas por aquella.

Calentando la arcilla a temperaturas no superiores a 300°C se puede eliminar el agua adsorbida (agua de hidratación). Si se sobrepasa la temperatura de 400°C , experimenta una nueva pérdida de agua, procedente de los grupos hidroxilos de la red, denominada agua reticular.

Diversos autores (Mackenzie, 1950; Mielenz y col., 1954; Martin, 1962) han estudiado el efecto térmico sobre montmorillonita hidratada mediante análisis termogravimétrico. En general, el proceso de deshidroxilación comienza desde temperaturas de 400°C prolongándose hasta temperaturas de 600°C , dependiendo tanto del tipo de catión intercambiable como de la clase de montmorillonita utilizada en la investigación.

Esta pérdida estructural de grupos hidroxilos provoca un aumento notable de la resistencia mecánica, de forma que las partículas deshidroxiladas no se disgregan ni forman suspensiones al ponerlas en contacto con el agua, en definitiva no se rehidratan. Esto se debe en parte a la destrucción del material y en parte a la soldadura de láminas por los cationes deshidratados. Incluso si el tratamiento térmico tiene lugar a temperaturas inferiores a las de eliminación de los grupo hidroxilos de la red cristalina, la deshidratación puede ser irreversible. Esto es característico de muestras con cationes de cambio de campo electrostático intenso y gran capacidad de polarización. Llegando ha hacerse efectivas las uniones interlaminares incluso antes de que los cationes de cambio se encuentren deshidratados.

- Metodo de preparación del catalizador

El procedimiento de aglomeración de la zeolita ZSM-5 utilizado en este trabajo se describe con detalle en el apartado 9.1.1. del apéndice.

Previamente a la preparación de los catalizadores de zeolita ZSM-5, aglomerada con montmorillonita sódica, se consideró de interés determinar el intervalo de temperatura de la deshidroxilación de la arcilla utilizada. A tal fin se realizó un análisis termogravimétrico de la montmorillonita sódica. En la figura 6.14 se presenta el termograma obtenido. Se observa una pérdida inicial de agua entre 30 y 100°C procedente del agua de hidratación retenida entre las láminas. Por encima de 380°C comienza de nuevo a perder agua, como consecuencia de la pérdida de grupos hidroxilo, hasta 620°C, resultados concordantes con los obtenidos por otros autores. Según el termograma realizado la temperatura más correcta para destruir totalmente la estructura cristalina de la montmorillonita por fijación de sus láminas sería 610°C.

La temperatura de 610°C, óptima en la deshidroxilación, resulta poco aconsejable para la mezcla zeolita-montmorillonita ya que como se estudió anteriormente, temperaturas de calcinación superiores a 480°C ocasionan una pérdida de actividad importante en la zeolita HZSM-5.

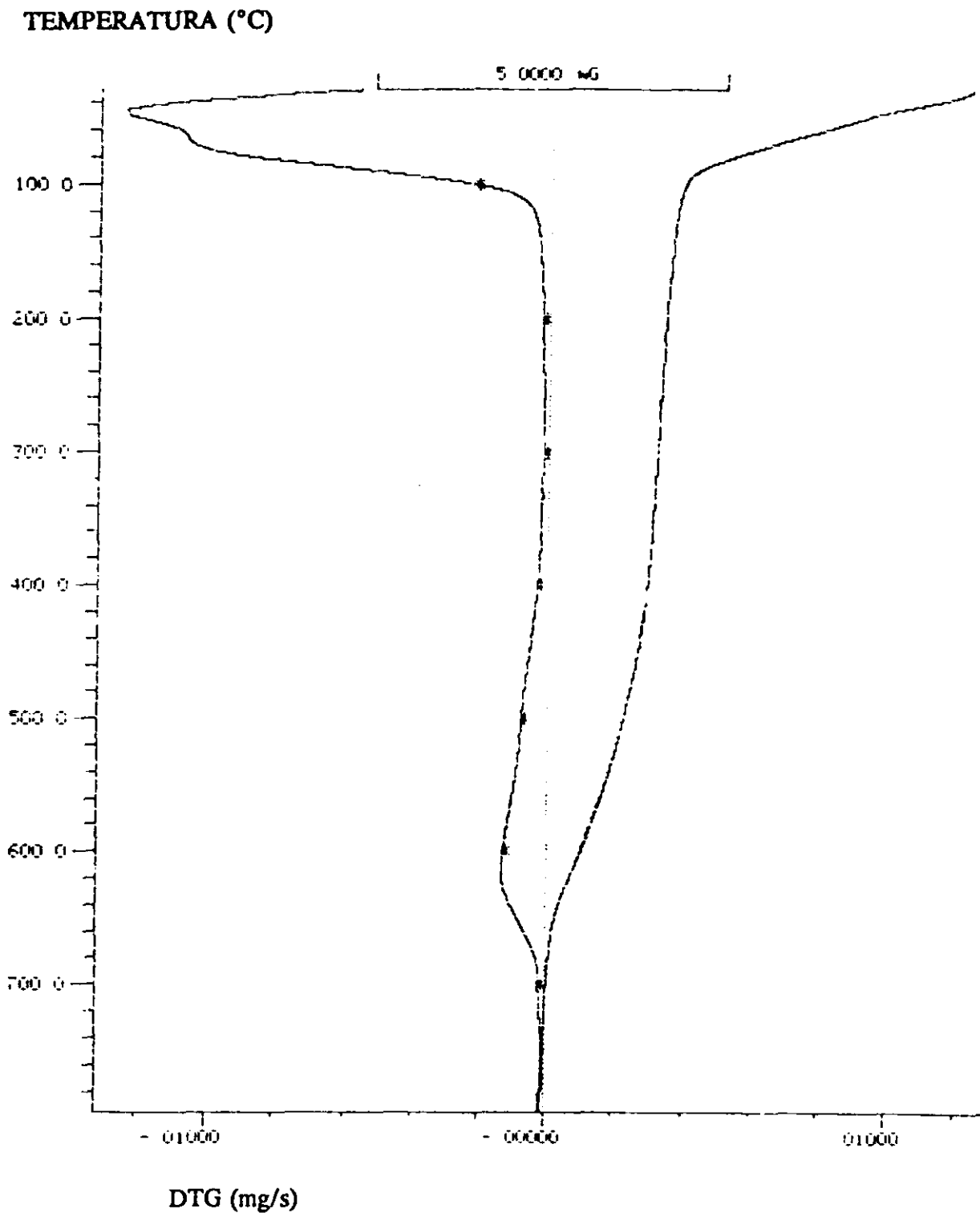


Figura 6.14

Experimentos previos. Aglomeración.

Análisis termogravimétrico de la montmorillonita sódica.

Considerando la temperatura de calcinación como variable fundamental en el proceso de activación, se consideró 480°C (temperatura obtenida en la optimización de las variables de calcinación) como la temperatura de activación de la mezcla. Así mismo, comprobando que para dicha temperatura el proceso de deshidroxilación no es completo y por tanto la destrucción de la red cristalina que dota a la mezcla de resistencia mecánica no es la suficiente, se optó por aumentar el tiempo de activación hasta 24 h, asegurándose la deshidratación irreversible.

En la tabla 6.2 se resumen los diferentes métodos de preparación y activación del catalizador ZSM-5. En la figura 6.15 se ha representado la distribución de productos y los parámetros de reacción (tabla 5.9) en función de los distintos métodos de preparación estudiados.

Tabla 6.2

Experimentos previos. Aglomeración.
Metodos de aglomeración y activación del catalizador.

Método	Catalizador	Tratamiento*
M-1	HZSM-5	Calcinación A
M-2	HZSM-5	Agglomeración, secado, tamizado, calcinación B
M-3	HZSM-5	Agglomeración, secado, tamizado, calcinación A intercambio iónico, secado, calcinación B
M-4	NaZSM-5	Agglomeración, secado, tamizado, calcinación A intercambio iónico, secado, calcinación B

* Las condiciones de cada tratamiento de la zeolita fueron los siguientes:

Calcinación A: aire estático en horno de mufla; $T_c = 480^\circ\text{C}$; $t_c = 14$ h

Agglomeración: 30 % de montmorillonita sódica.

Secado: $T_s = 120^\circ\text{C}$ $t_s = 12$ h

Tamizado: $0.5 \text{ mm} < D_p < 1 \text{ mm}$

Calcinación B: aire estático en horno de mufla; $T_c = 480^\circ\text{C}$; $t_c = 24$ h

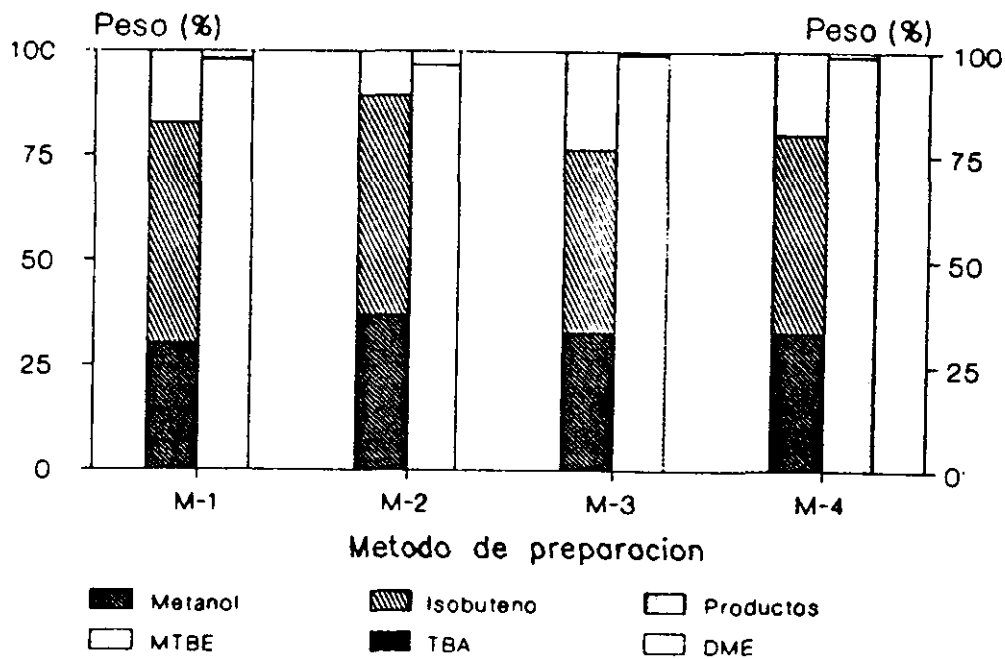
Intercambio iónico; $T_i = 30^\circ\text{C}$; $t_i = 2.5$ h; $\text{CHCl} = 0.6 \text{ N}$; $\tau = 15 \text{ cm}^3 \text{HCl/g}$
NaZSM-5

Inicialmente se preparó un catalizador, según el método M-2, aglomerando la zeolita previamente intercambiada y secada, con montmorillonita sódica según el procedimiento descrito en el apartado 9.1.1. del apéndice. Tamizado al tamaño de partícula deseado, se calcinó en horno de mufla según las condiciones óptimas de estudios previos ($T_c = 480^\circ\text{C}$, $t_c = 24 \text{ h}$).

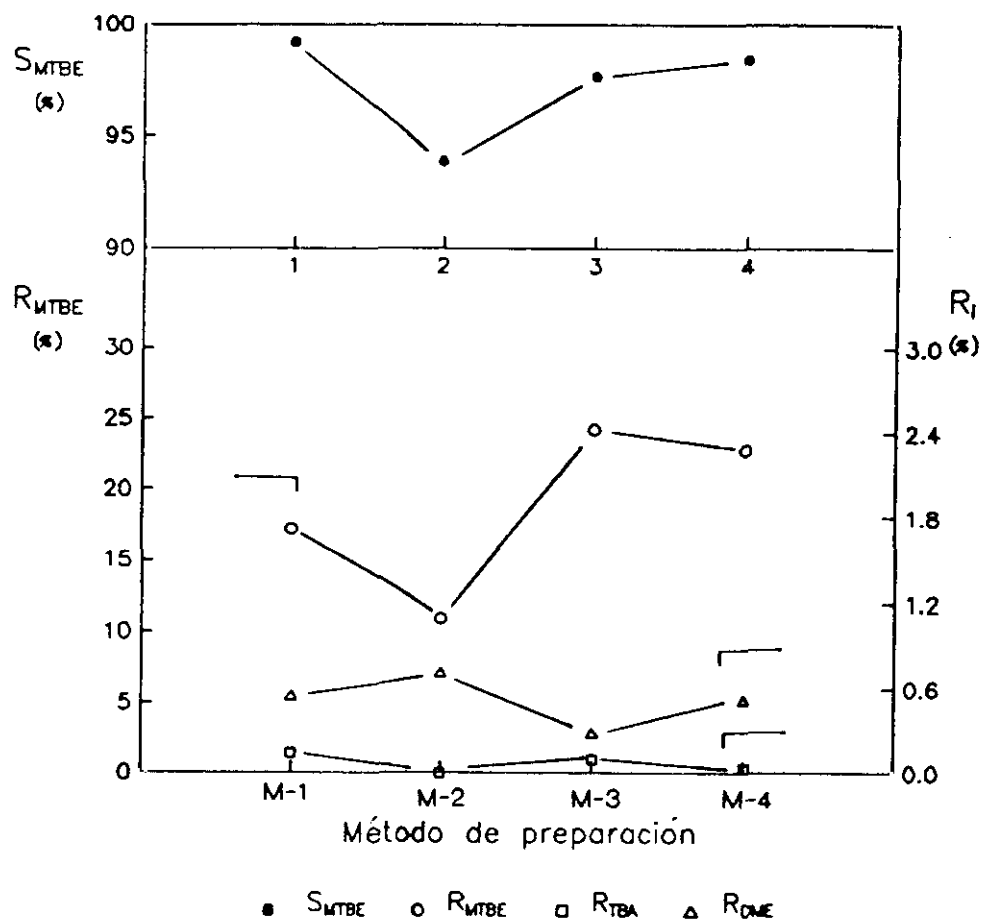
Comparando los resultados obtenidos en el método M-2 con los del M-1 (sin aglomerar), se observa una ostensible disminución del rendimiento y selectividad a MTBE. No se produce TBA y por el contrario aumenta el rendimiento en DME. En definitiva, se observa una caída de la actividad del catalizador. Esta reducción del rendimiento puede atribuirse, en principio, a diferentes fenómenos:

- Bloqueo o desactivación de los centros ácidos situados en la superficie de los cristales de la zeolita por deposición de las láminas de arcilla.
- Taponamiento de las entradas al sistema de canales de la zeolita.
- Intercambio iónico entre el catión externo de la montmorillonita (Na^+) y los protones asociados a los centros ácidos de Brønsted de la zeolita, con la consiguiente pérdida de centros activos.

Con el fin de dilucidar la importancia relativa de los fenómenos descritos anteriormente, se preparó un nuevo catalizador (método M-3) al que se le sometió a una segunda operación de activación (intercambio iónico y calcinación). Los resultados obtenidos con este método en la reacción de síntesis se muestran igualmente en la figura 6.15. El incremento tan importante en el rendimiento en MTBE en el catalizador del método M-3, indica claramente que la disminución de actividad observada en el experimento anterior está provocada por la pérdida de centros activos de la zeolita al sustituirse parcialmente los protones por cationes Na^+ procedentes de la arcilla durante el proceso de aglomeración.



a) distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.15

Experimentos previos. Aglomeración: Método de preparación.

HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.2$

La formación de una suspensión de arcilla en agua por penetración de esta última entre las láminas, provoca la ruptura de los enlaces que mantienen ligados los cationes de cambio en la estructura. La suspensión está constituida por una serie de micelas de arcilla cargadas negativamente, rodeadas de la disolución con cationes de cambio, lo que explica su paso a la zeolita ZSM-5. Hay que tener en cuenta que, si bien la selectividad de la zeolita hacia los protones es mayor que hacia los iones Na^+ , la capacidad de cambio de la montmorillonita es aproximadamente el doble que la de la zeolita.

Se observa que el rendimiento en MTBE no solo aumenta respecto al catalizador preparado mediante el método M-2, sino que también supera los rendimientos en MTBE obtenidos con el catalizador activado y sin aglomerante, método M-1. Este aumento de rendimiento debe ser provocado por la existencia de nuevos centros activos incorporados al catalizador en la nueva fase (montmorillonita).

A fin de comprobar la posible actividad catalítica de la montmorillonita se realizó un nuevo experimento preparando un catalizador de montmorillonita en forma ácida. Para ello, se sometió a la montmorillonita sódica a un proceso de activación en las mismas condiciones que para la zeolita ZSM-5:

- Intercambio iónico: $C_{\text{HCl}} = 0.6 \text{ N}$, $T_1 = 30^\circ\text{C}$, $t_1 = 6 \text{ h}$,
 $\tau = 15 \text{ ml HCl/g montmorillonita sódica}$.
- Calcinación: $T_c = 480^\circ\text{C}$, $t_c = 14 \text{ h}$.

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 6.3. Se puede observar como la montmorillonita ácida cataliza la síntesis de MTBE. Esto demuestra el aumento de actividad del catalizador mezcla de montmorillonita y zeolita que proporciona mayores rendimientos que los obtenidos con los métodos M-1 y M-2. También se puede observar la existencia de $\text{C}_8^=$ dado que la estructura laminar propia de la montmorillonita favorece la difusión de este tipo de subproductos formados en las reacciones de oligomerización del isobuteno. Todo lo contrario a lo observado con la zeolita ZSM-5, en la que el sistema de canales sinusoidales dificulta la formación de estos compuestos.

Tabla 6.3

Experimentos previos. Aglomeración.

Parámetros característicos de reacción.

Catalizador, H-montmorillonita $\bar{D}_p = 0.75 \text{ mm}$
 $T_r = 90^\circ\text{C}$ $M/A = 1.0 \text{ h}$ $n = 1.21$

X_{MeOH}	$X_{1-\text{C}_4}$	R_{MTBE}	R_{TBA}	R_{DME}	R_{C_8}
8.36	8.39	8.35	0.00	0.00	0.02

Para evitar la doble etapa de intercambio iónico se ensayó otro método de preparación M-4 (tabla 6.2). Aglomeración de la zeolita en forma sódica, intercambio iónico y última calcinación. Los resultados obtenidos (tabla 5.9) se presentan de nuevo en la figura 6.15. El rendimiento en MTBE disminuye con respecto al obtenido con el método M-3. Probablemente no se haya conseguido un catalizador con suficiente acidez. Las variaciones de rendimiento en DME y TBA son poco concluyentes y significativas pues los valores de los resultados obtenidos son magnitudes inferiores en algunos casos al propio error experimental.

Aunque la diferencia de rendimiento en MTBE, entre los catalizadores M-3 y M-4, no es muy elevada, en el presente trabajo se ha elegido el método de aglomeración de la zeolita en forma ácida y posterior reactivación (método M-3).

- Porcentaje de aglomerante

Para determinar la influencia del contenido de aglomerante sobre los parámetros característicos de reacción y la distribución de productos se prepararon cinco catalizadores con diferentes proporciones de montmorillonita.

En la figura 6.16 se ha representado los resultados obtenidos (tabla 5.10), realizándose los experimentos con diferentes pesos de catalizador a fin de mantener constante el tiempo espacial. Se observa un rendimiento en MTBE máximo para un 30% de aglomerante. Estos resultados destacan la importancia de la fase montmorillonita en la actividad del catalizador final, para un 25% de montmorillonita el rendimiento en MTBE obtenido es semejante al que se obtenía cuando utilizábamos un catalizador sin aglomerar (M-1).

Para porcentajes de aglomerante superiores al 30% el rendimiento en MTBE disminuye un 8%. Esta pérdida de actividad puede ser provocada por los efectos de bloqueo o taponamiento, anteriormente expuestos, debido a que el catalizador mezcla de dos fases zeolita-montmorillonita aumenta en la fase menos activa (montmorillonita).

Por otro lado, para porcentajes superiores a 30%, el rendimiento en TBA no sufre ninguna variación y el de DME tiene tendencia a aumentar. La selectividad se mantiene constante a partir de un 30% en aglomerante.

Dado que para un 30% de montmorillonita se obtiene un catalizador con suficiente resistencia mecánica, se eligió dicho porcentaje para aglomerar el catalizador.

Del estudio realizado para la zeolita ZSM-5 se deducen las siguientes condiciones de preparación del catalizador:

1. Relación Si/Al = 15
2. Intercambio iónico: $\text{CHCl} = 0.6 \text{ N}$, $T_i = 30^\circ\text{C}$, $t_i = 6 \text{ h}$,
 $\tau = 15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$.
3. Calcinaación: $T_c = 480^\circ\text{C}$, $t_c = 14 \text{ h}$.
4. Aglomeración: 30% de montmorillonita sódica.
5. Molienda y tamizado: $0.5 \text{ mm} < D_p < 1.0 \text{ mm}$.
6. Intercambio iónico: $\text{CHCl} = 0.6 \text{ N}$, $T_i = 30^\circ\text{C}$, $t_i = 2.5 \text{ h}$,
 $\tau = 15 \text{ cm}^3\text{HCl/g NaZSM-5}$.
7. Calcinaación: $T_c = 480^\circ\text{C}$, $t_c = 24 \text{ h}$.

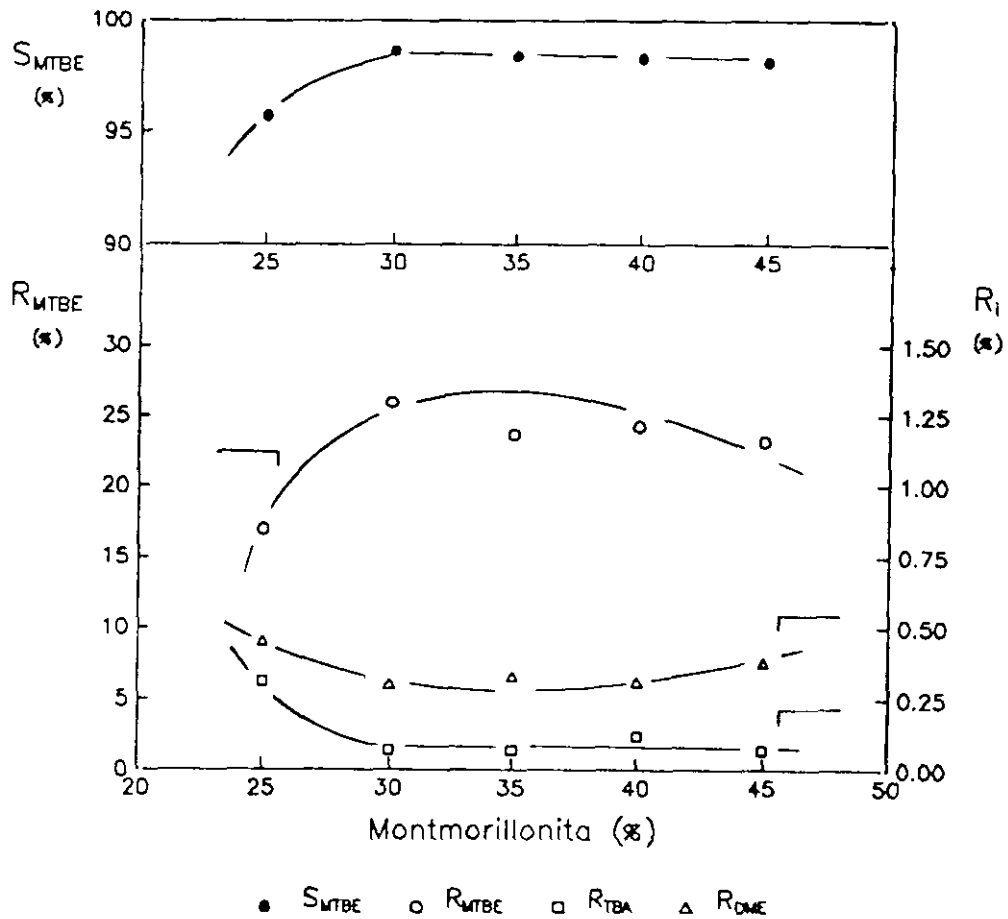
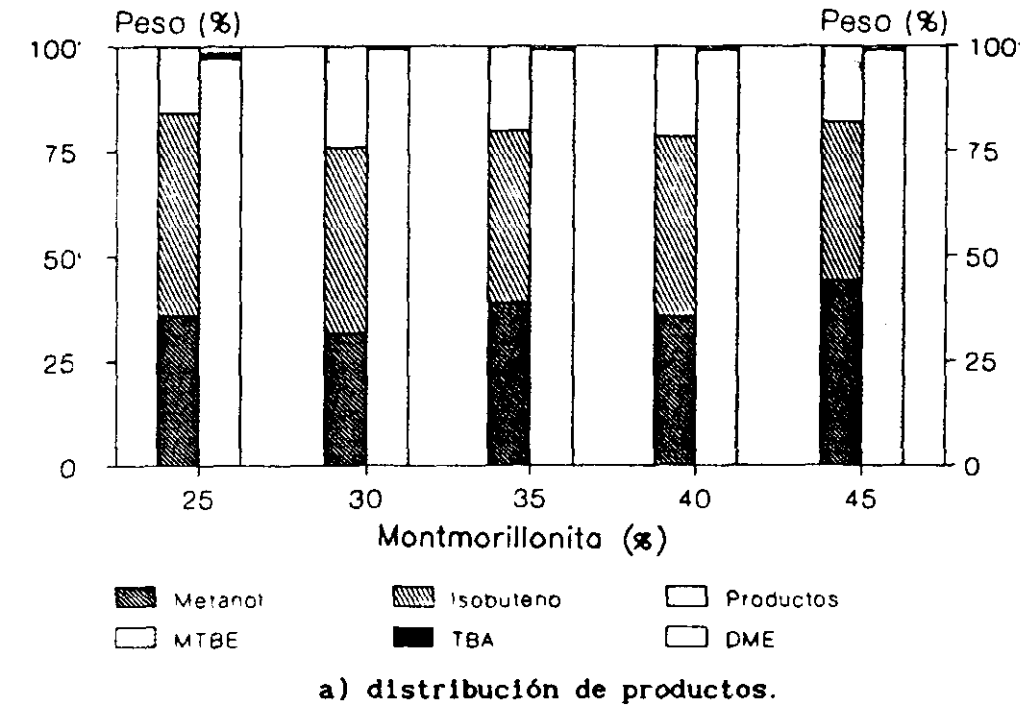


Figura 6.16

Experimentos previos. Aglomeración: Porcentaje de aglomerante.

HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.2$

Con objeto de determinar las condiciones de preparación del resto de catalizadores tipo zeolita seleccionados (ZSM-11, Y) se consideró oportuno probar en primer lugar ambos catalizadores en las condiciones de preparación optimizadas para la zeolita ZSM-5.

En la tabla 6.4 se presentan las condiciones y los parámetros de reacción obtenidos utilizando como catalizadores las zeolitas HZSM-11 y HY preparadas con el método seleccionado para la zeolita ZSM-5.

Tabla 6.4

Experimentos previos. Comparación de catalizadores.
Condiciones y parámetros característicos de reacción.

$T_r = 90^\circ\text{C}$

$M/A = 1.5 \text{ h}$

$A_m = 1.40 \text{ g/h}$

Catalizador	n	X_{MeOH}	$X_{1-\text{C}_4}$	R_{MTBE}	R_{TBA}	R_{DME}	R_{C_8}	S_{MTBE}
HZSM-11	0.72	39.96	41.09	39.64	0.11	0.16	0.67	97.69
HY	0.69	12.60	12.82	12.60	0.00	0.00	0.11	99.13
HZSM-5	0.70	37.58	37.44	36.98	0.46	0.30	0.00	97.98

Comparando los catalizadores HZSM-11 y HY, se puede observar que el rendimiento en MTBE es muy superior con ZSM-11. Además se producen reacciones secundarias, dimerización del isobuteno (C_8^-) para ambos catalizadores y formación de TBA y DME para la zeolita ZSM-11.

De los valores obtenidos se deduce la mayor actividad catalítica de la ZSM-11 sobre la zeolita Y para la reacción de síntesis de MTBE, no solo por el mayor rendimiento en MTBE observado sino además por la mayor cantidad de subproductos formados.

Comparando los resultados con los obtenidos utilizando ZSM-5 como catalizador, se puede observar lo siguiente: aunque alcanzando semejantes actividades en R_{MTBE} con la ZSM-11 y muy superior al obtenido con la zeolita Y, existe una diferencia esencial: la no formación de C_8^{\pm} , por dimerización del isobuteno.

La formación de C_8^{\pm} está favorecida en la zeolita Y, dado su tamaño de poro (7.4 Å), suficiente para permitir las reacciones de oligomerización de isobuteno. De igual manera, la estructura cristalina de la ZSM-11, formada por un sistema de canales rectos entrecruzados de diámetro medio de 5.5 x 5.1 Å posibilitan la dimerización del isobuteno, fenómeno que no se observa en la ZSM-5 ocasionado por un sistema de canales sinusoidales que dificultan la formación de dichos subproductos.

En consecuencia, independientemente de las condiciones de preparación del catalizador, parece inevitable la formación de C_8^{\pm} en el caso de utilizar ZSM-11 o Y. Por lo tanto, se consideró innecesario realizar un estudio detallado, semejante al efectuado para la ZSM-5, de las condiciones de preparación de ambos catalizadores dada la existencia de C_8^{\pm} , subproducto no deseable.

Para el resto de la presente investigación, todos los catalizadores tipo zeolita se prepararon en las condiciones previamente seleccionadas para la zeolita ZSM-5.

111) VIDA Y REGENERACION DEL CATALIZADOR

La pérdida de actividad de un catalizador puede deberse, por una parte, al taponamiento de sus canales por productos de reacción o a la disposición de materia carbonosa procedente de la degradación de moléculas de los reaccionantes y por otra parte, a la pérdida irreversible de su estructura cristalina o de los centros activos del catalizador ya sean ácidos ó metálicos, debido a las condiciones de trabajo y de regeneración.

A fin de determinar la vida de los catalizadores, se ha investigado la influencia del tiempo de operación sobre la actividad de los mismos. Se han realizado reacciones de larga duración para cada uno de los catalizadores manteniéndose constantes las condiciones de operación.

En la figura 6.17 se representan los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de reacción para la zeolita HZSM-5 (tabla 5.11).

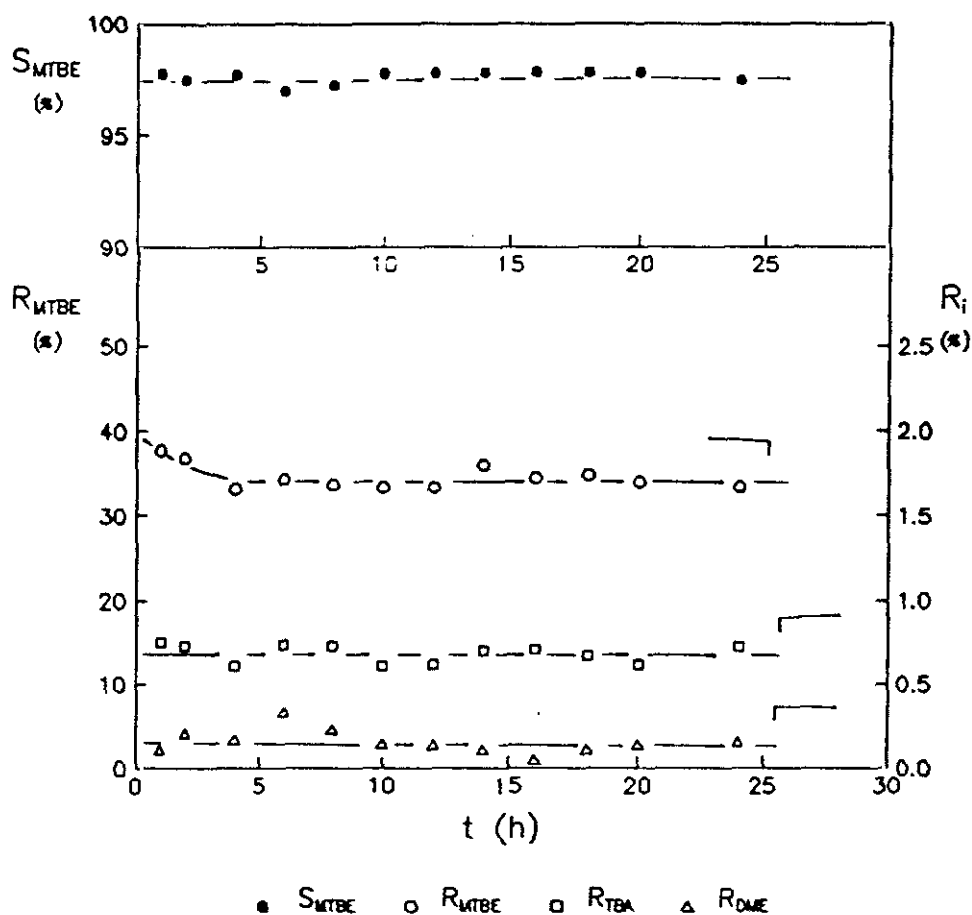


Figura 6.17

Experimentos previos. Vida del catalizador.

HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 2.0$ h, $n = 1.20$.

Se puede observar que transcurridas las dos primeras horas, necesarias para alcanzar el estado estacionario, el rendimiento en MTBE permanece prácticamente constante. Semejantes resultados se obtienen para los rendimientos en subproductos, rendimiento en TBA y rendimiento en DME.

Esto demuestra que en el intervalo de tiempo estudiado no se detecta ninguna pérdida de actividad en el catalizador.

Por otro lado, el rendimiento en TBA es superior al obtenido para el DME. Dado que el TBA se forma por hidratación del isobuteno y teniendo en cuenta que la zeolita se encuentra exenta de agua como consecuencia de la etapa de secado previa, la existencia de agua en el interior de la HZSM-5 puede ser debida al agua procedente de la deshidratación del metanol. En principio al ser una reacción equimolecular el rendimiento en TBA debería corresponder como máximo al de DME. Como se obtienen más moles de TBA que de DME, se supuso que el agua proviene no solamente de la reacción de deshidratación del metanol sino también como impureza en el metanol alimentado.

Por tanto se consideró necesario eliminar el agua que impurificaba el metanol. Para ello, se trató el metanol con tamiz molecular 5A en agitación durante un tiempo no inferior a 24 h, filtrándose antes de su utilización.

A continuación se estudió la actividad catalítica de la zeolita HZSM-11 en función del tiempo de reacción. En la figura 6.18 se representan los parámetros característicos de reacción obtenidos durante un experimento de 26 h de duración (tabla 5.13).

Se puede observar que el rendimiento en MTBE disminuye un 16% aproximadamente, hecho significativo de la progresiva desactivación del catalizador. Esta pérdida de actividad de la zeolita HZSM-11 se puede atribuir a la deposición de residuos carbonosos procedentes de la degradación molecular de productos. La oligomerización del isobuteno provoca la formación de dímeros, trímeros, etc., que pueden taponar los canales de la zeolita o sus centros activos originando un descenso de actividad.

El rendimiento en $C_8^=$ disminuye durante las primeras 14 h, estabilizándose posteriormente. Por otro lado, el rendimiento en DME permanece prácticamente constante, al igual que el rendimiento en TBA, pasadas las

primeras 5 h. Se puede observar que el valor del rendimiento en TBA es inferior o igual al de DME, salvo las horas iniciales en las que el rendimiento en TBA es tres veces superior al de DME. Esto se deberá probablemente a una incompleta etapa de secado de la zeolita. De todas formas queda demostrado que el exceso de TBA formado en el caso de la zeolita HZSM-5 procedía, como se supuso, del agua que impurificaba el metanol y que se eliminó al tratarlo con tamiz molecular 5A. En todos los casos la selectividad fue superior al 98%.

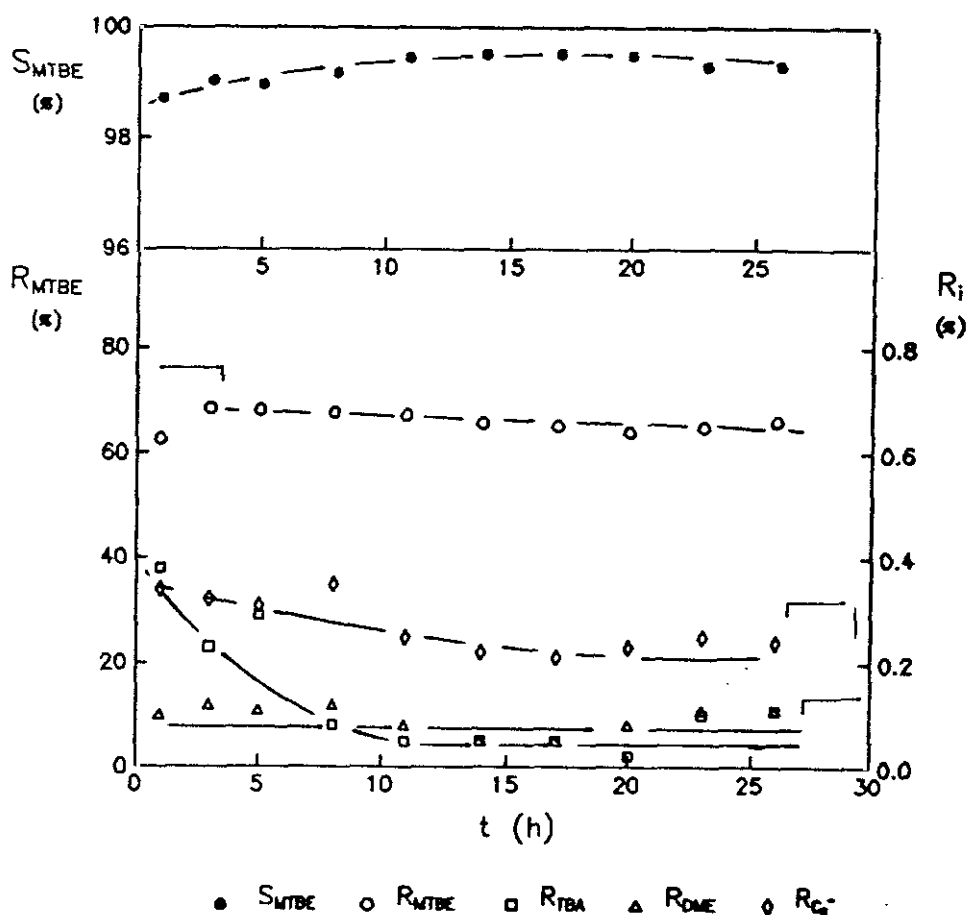


Figura 6.18

Experimentos previos. Vida del catalizador.

HZSM-11. Tr = 90°C, M/A = 2.0 h, n = 1.20.

Por último, en la figura 6.19 se representan los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de reacción para la zeolita HY (tabla 5.13). Con respecto a la actividad del catalizador, se obtiene resultados semejantes a los obtenidos con la zeolita HZSM-11. Existe un descenso del 37% en el rendimiento en MTBE, siendo prácticamente constante la formación de C_8^* .

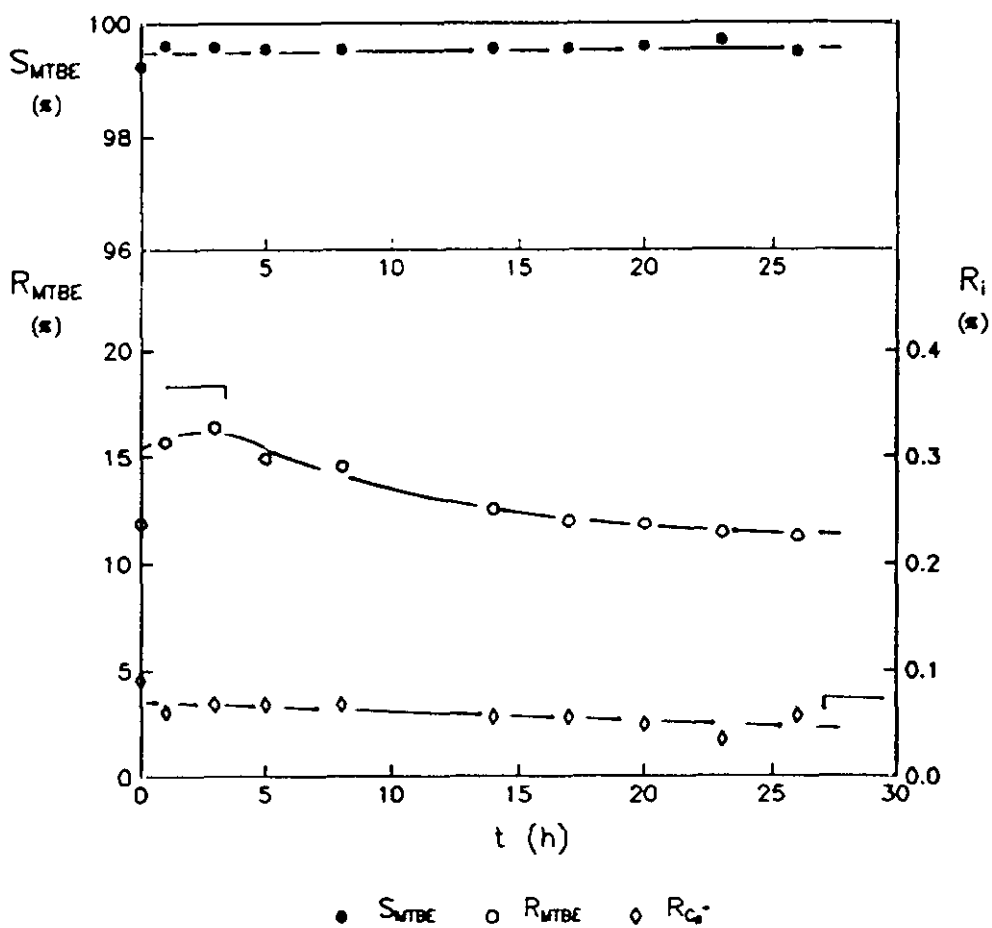


Figura 6.19

Experimentos previos. Vida del catalizador.

H-Y. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 2.0$ h, $n = 1.20$.

Parece evidente que en el intervalo de tiempo estudiado, hay una clara desactivación de los catalizadores HZSM-11 y HY que es muy acusada en el último. Esta pérdida de actividad es provocada por la oligomerización del isobuteno que provoca el taponamiento de canales con pérdida de centros activos.

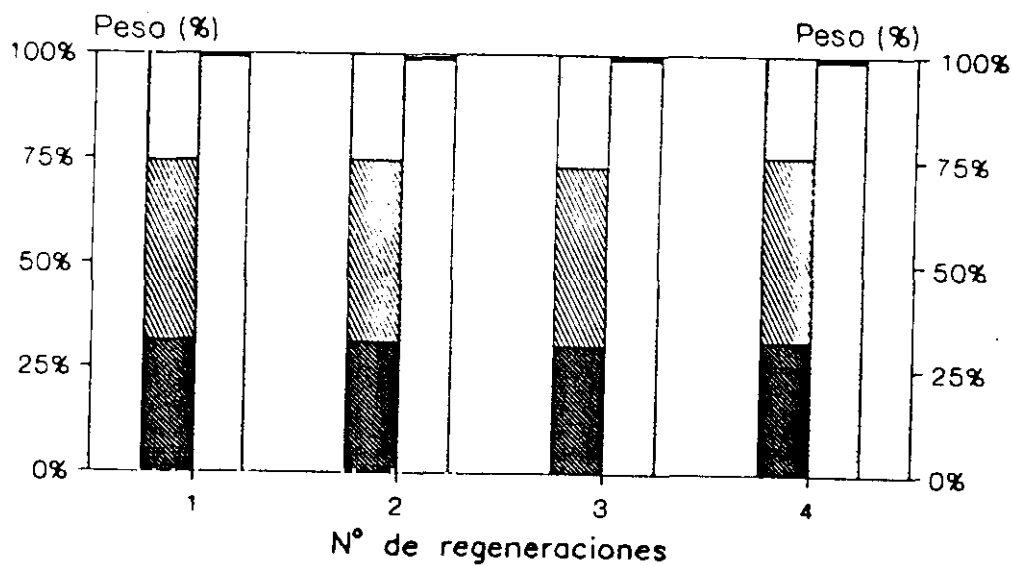
En contraposición, para la HZSM-5 ninguno de los fenómenos descritos anteriormente se detectan, no hay formación de C_8^x y por tanto no hay pérdida de actividad.

Dada la constatada desactivación de las zeolitas HZSM-11 e HY, así como la aparente deposición de productos sobre la superficie de las zeolitas, detectadas por un cambio de color, se consideró necesario estudiar la regeneración de las zeolitas.

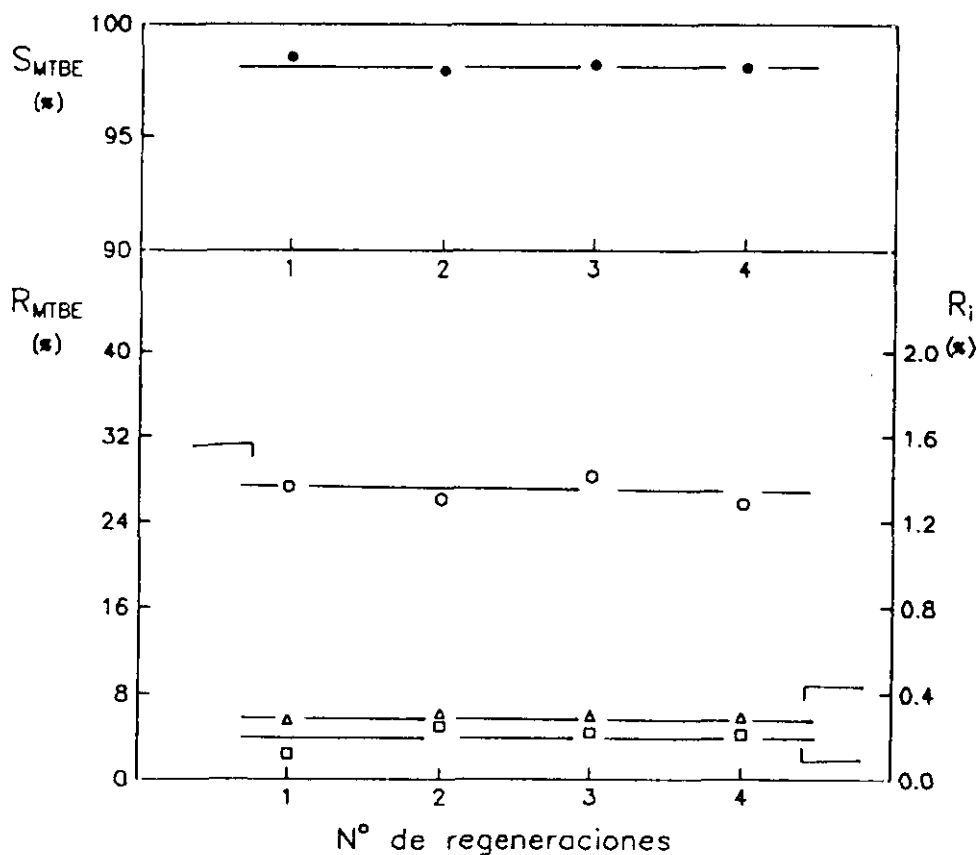
En las figuras 6.20 a 6.22 se representan la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción para cada uno de los tres catalizadores (tabla 5.14 a 5.16).

La regeneración se realizó por tratamiento térmico en horno de mufla a 480°C en corriente de aire durante 5 h. Se plantearon cuatro experimentos consecutivos con la misma carga de catalizador para cada una de las zeolitas investigadas. Cada uno de los experimentos constó de una etapa de reacción en las mismas condiciones de operación y una etapa de regeneración.

Los resultados obtenidos para cada serie de experimentos son idénticos entre sí e idénticos a los obtenidos con el catalizador fresco. Esto demuestra la recuperación de la actividad del catalizador después del proceso de regeneración.



a) Distribución de productos.

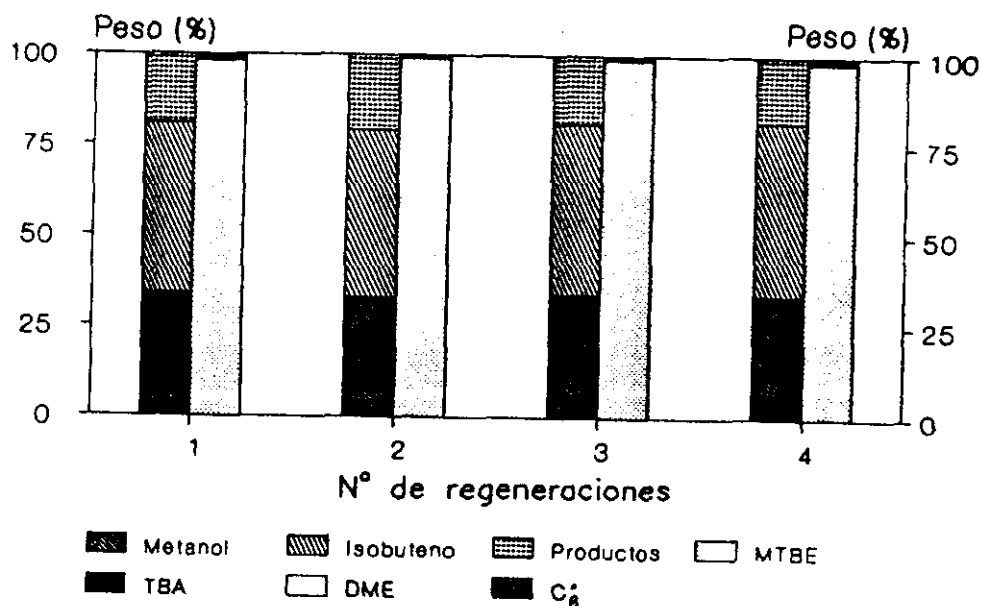


b) Parámetros característicos de reacción.

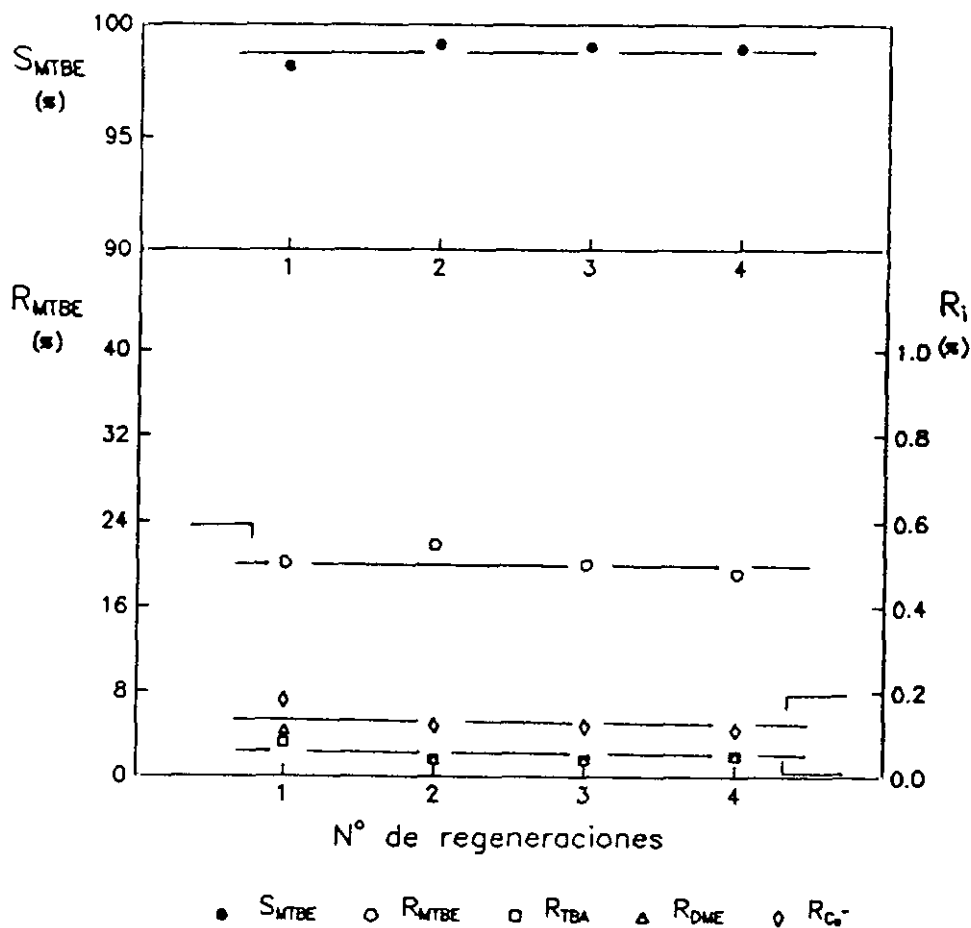
Figura 6.20

Experimentos previos. Regeneración del catalizador.

HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.20$.



a) Distribución de productos.

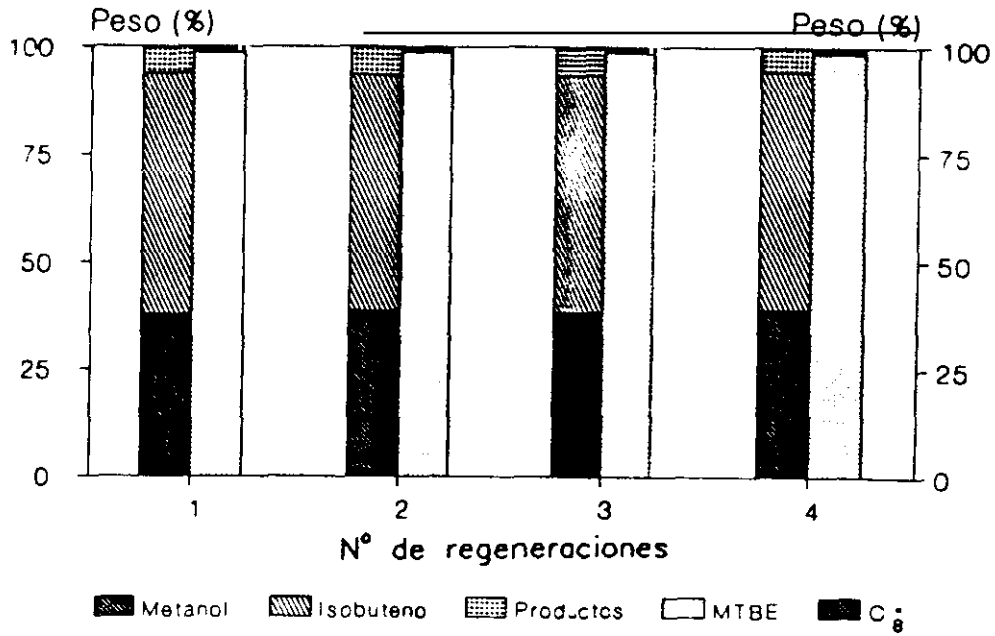


b) Parámetros característicos de reacción.

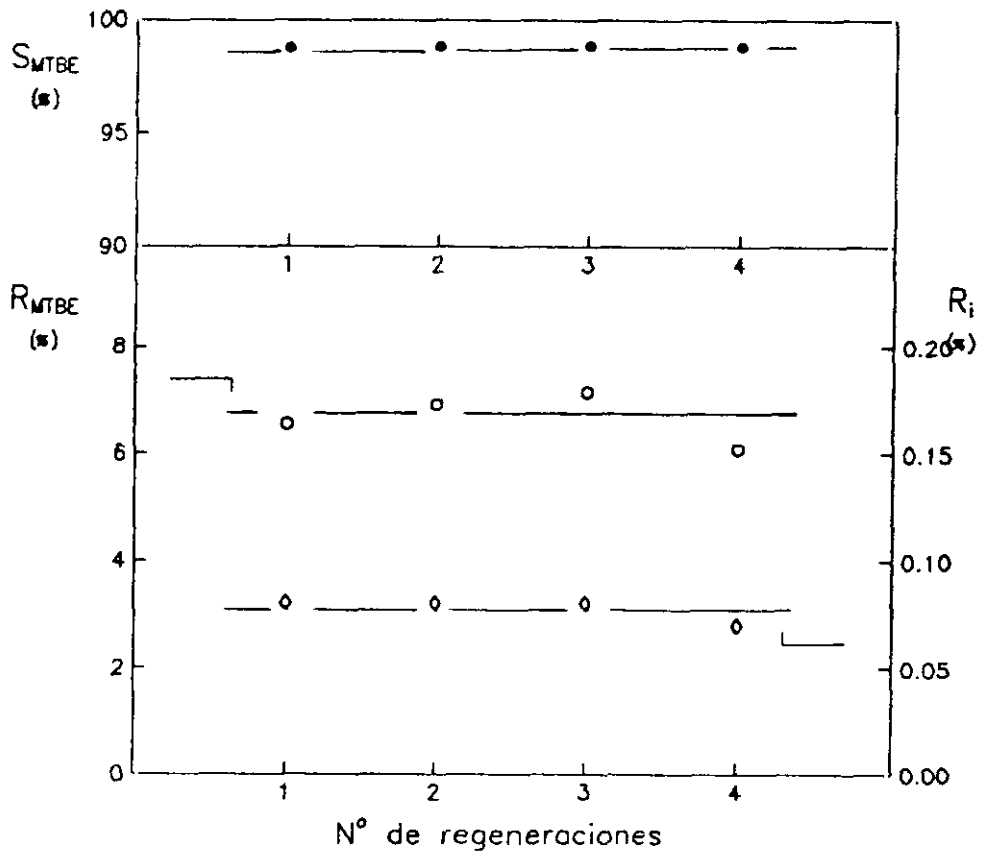
Figura 6.21

Experimentos previos. Regeneración del catalizador.

HZSM-11. T_r = 90°C, M/A = 2.0 h, n = 1.20.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.22

Experimentos previos. Regeneración del catalizador HY.

T_r = 90°C, M/A = 1.0 h, n = 1.20.

iv) TRANSFERENCIA DE MATERIA

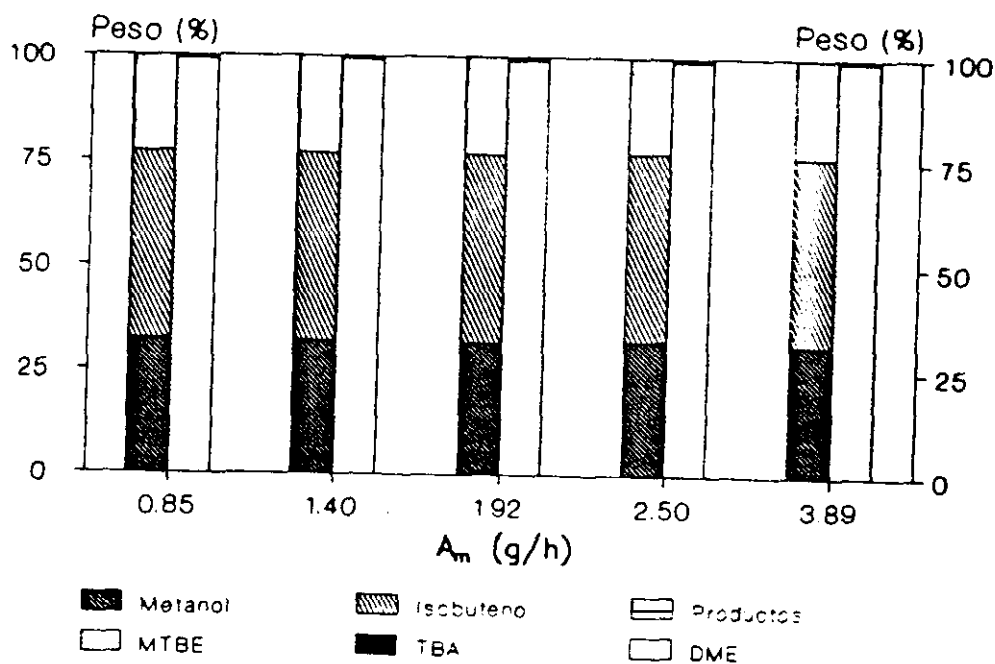
En las reacciones catalizadas por sólidos, los procesos de transporte (transferencia de materia o transmisión de calor entre el fluido y el sólido o dentro de la partícula porosa) pueden influir sobre la velocidad global del proceso, dado que las condiciones reales de reacción no corresponden a las de la masa de fluido que rodea al catalizador. Dichas resistencias difusionales pueden aparecer en la transferencia de reactivos y productos a través de la película laminar que rodea la partícula (difusión externa) o en los poros de la propia partícula catalítica (difusión interna).

a) Difusión externa

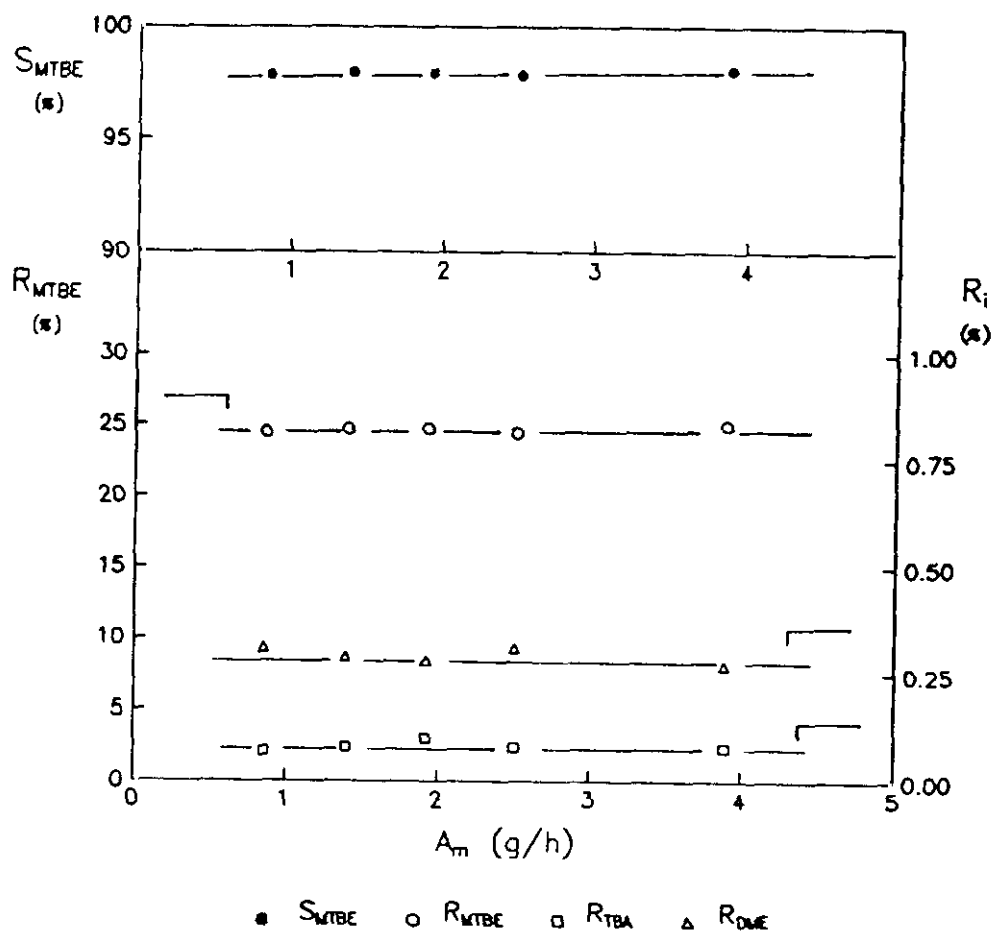
En las figuras 6.23 a 6.25 se representa la distribución de productos de reacción y los rendimientos de los mismos, así como la selectividad a MTBE, para las tres series de experimentos realizados variando el caudal de alimento y la masa de catalizador HZSM-5, HZSM-11 y HY (tablas 5.17 a 5.19).

Puesto que la distribución de productos es prácticamente constante y las diferencias entre los valores de rendimientos y selectividad a MTBE se encuentra dentro del error experimental, la etapa de transferencia de materia a través de la película laminar no influye significativamente en la velocidad global del proceso.

Puede observarse como, en el intervalo estudiado de caudales de alimentación de metanol (0.85 - 3.89 g/h), la difusión de los reactivos y productos en el seno de la fase gaseosa que rodea al catalizador no afecta a la velocidad de reacción. De haber influido se habrían obtenido curvas de rendimiento creciente con el caudal de alimento, debido a que al aumentar la velocidad del gas sobre la superficie catalítica disminuye el espesor de la subcapa laminar que rodea a dicha superficie y, en consecuencia, disminuye la resistencia opuesta a la transferencia de materia entre el seno de la fase gas y la superficie del catalizador.



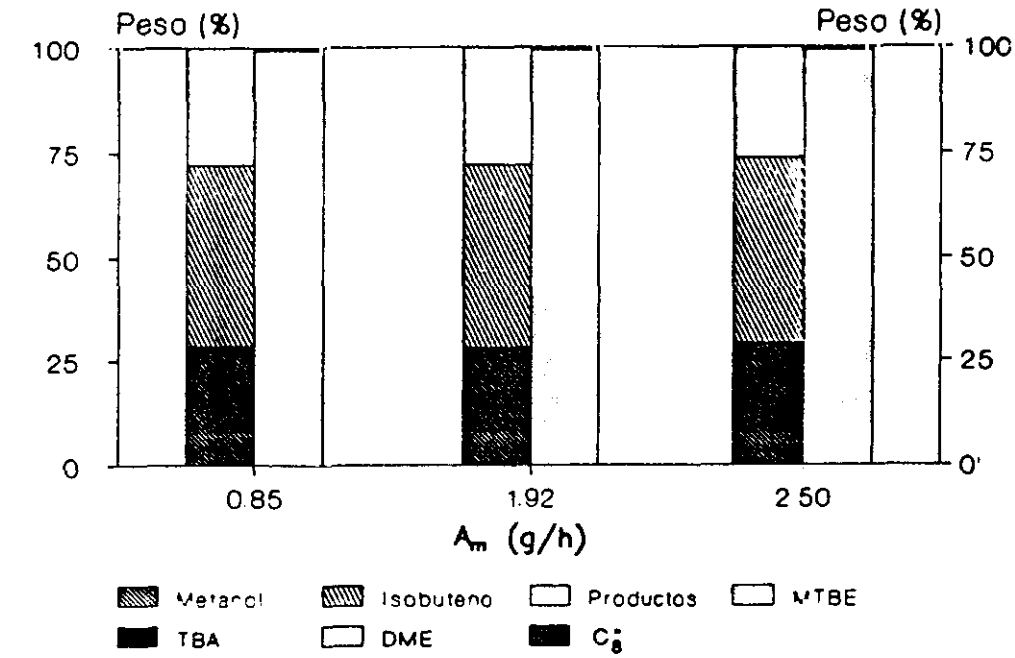
a) Distribución de productos.



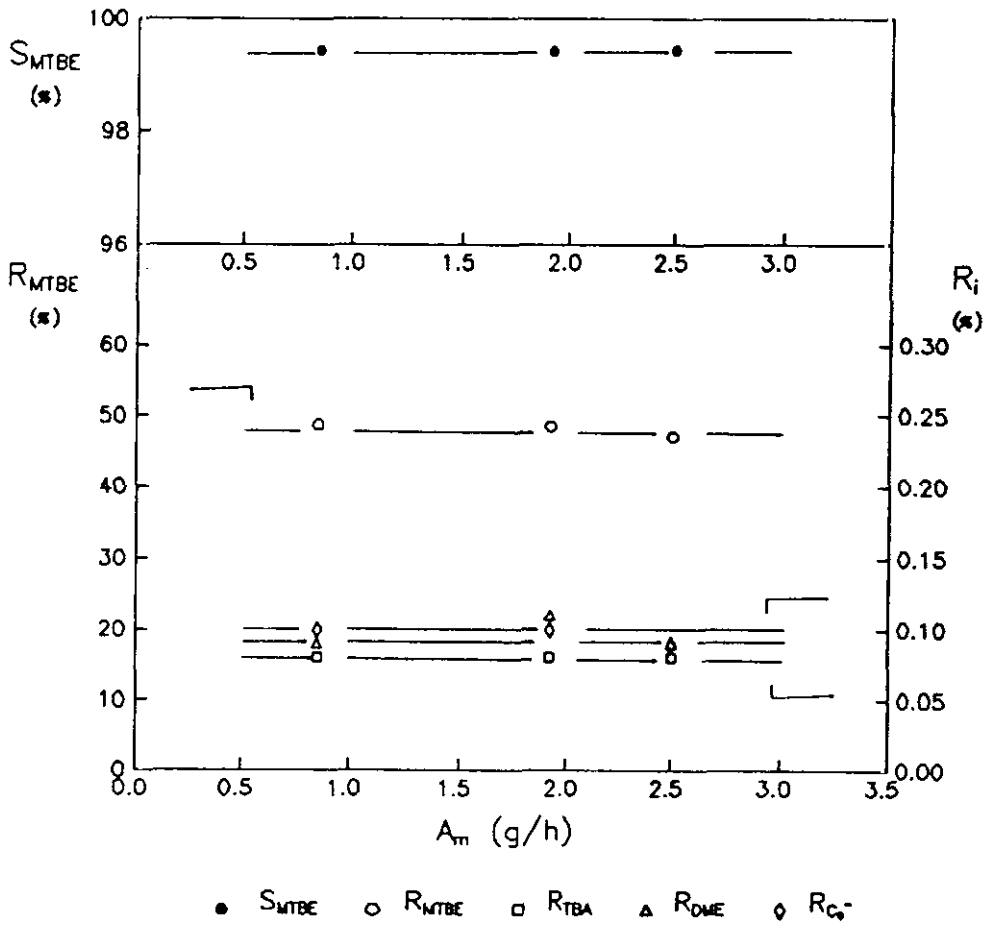
b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.23

Experimentos previos. Difusión externa.
 HZSM-5. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.20$.



a) Distribución de productos.

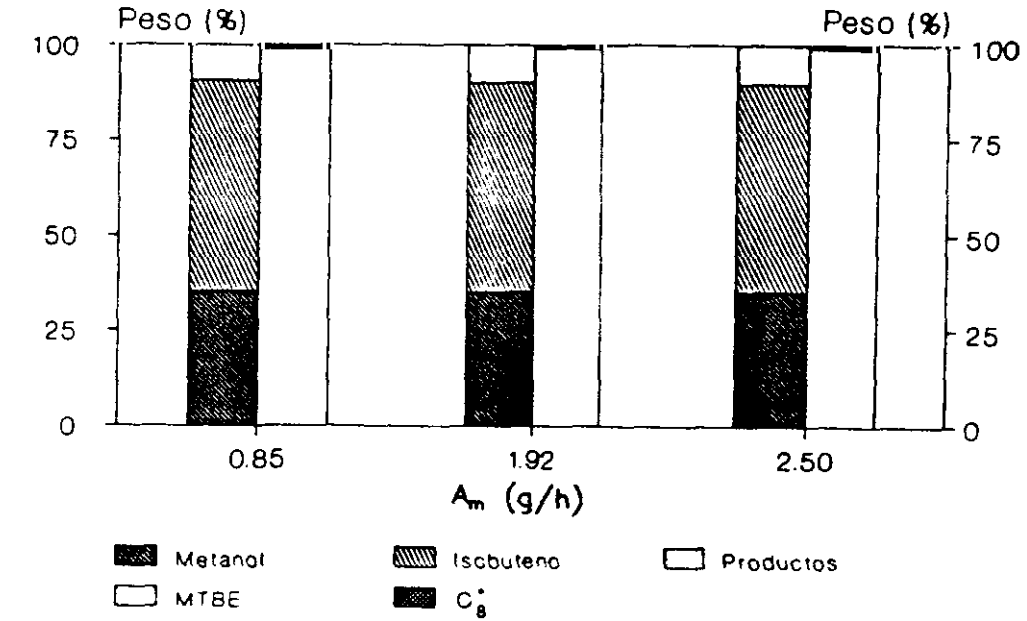


b) Parámetros característicos de reacción.

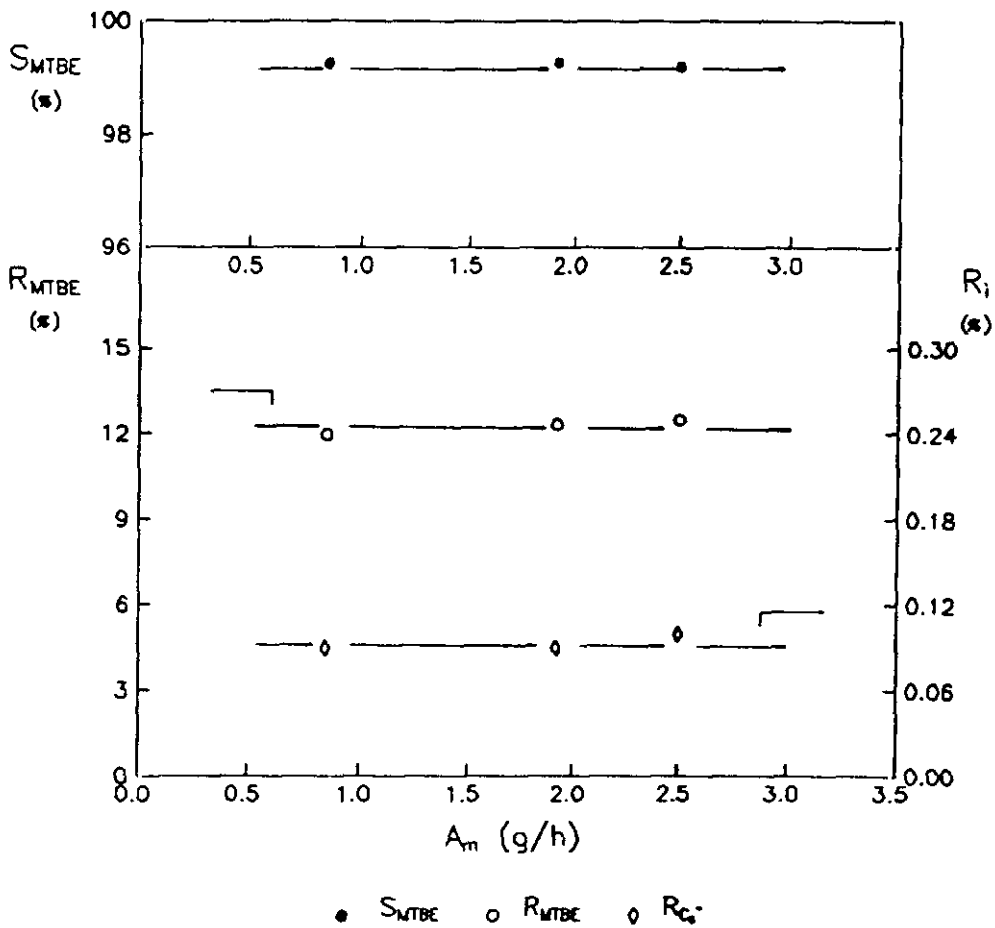
Figura 6.24

Experimentos previos. Difusión externa..

HZSM-11. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.25

Experimentos previos. Difusión externa.

HY. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.

b) Difusión interna

Para que la gran superficie interna del catalizador se utilice eficazmente, los reactantes deben difundirse desde la superficie de la partícula a través de los poros del interior, estableciéndose un gradiente de concentraciones de forma que la superficie interna del catalizador esté en contacto con un fluido que tiene una concentración de productos más elevada que la del fluido exterior.

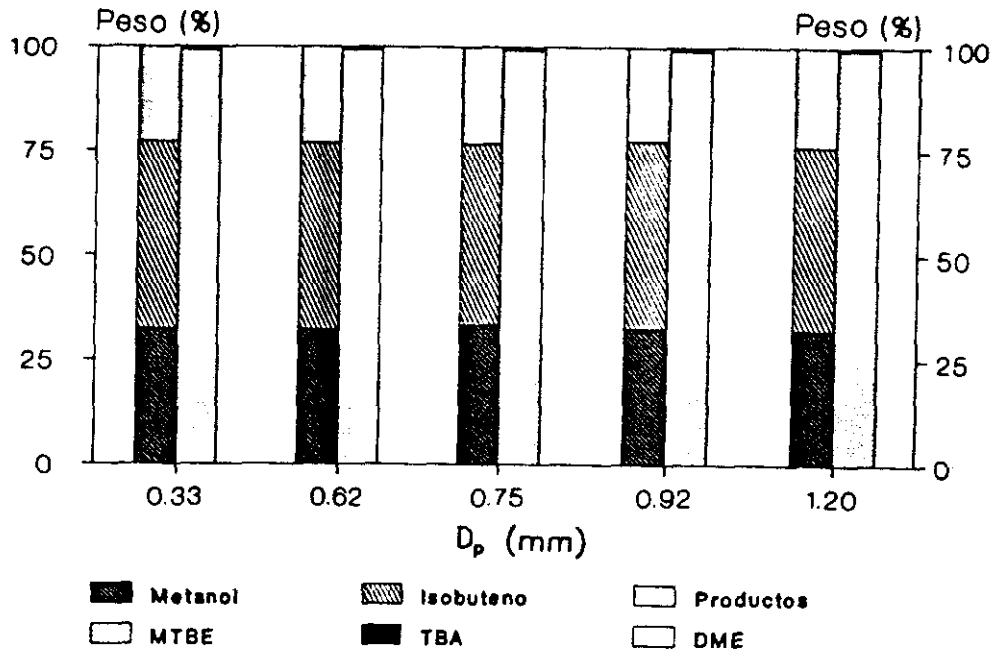
Por ello, la velocidad de reacción global en toda la partícula de catalizador será menor que la que podría haber si no hubiera limitaciones de transferencia de materia.

En las figuras 6.26 a 6.28, se representa la distribución de productos y los parámetros de la reacción correspondientes a las tres series de experimentos realizados con los catalizadores HZSM-5, HZSM-11 y HY, variando el tamaño de partícula entre 0.33 y 1.20 mm de diámetro, manteniendo constantes el resto de variables de operación (tabla 5.20 a 5.22).

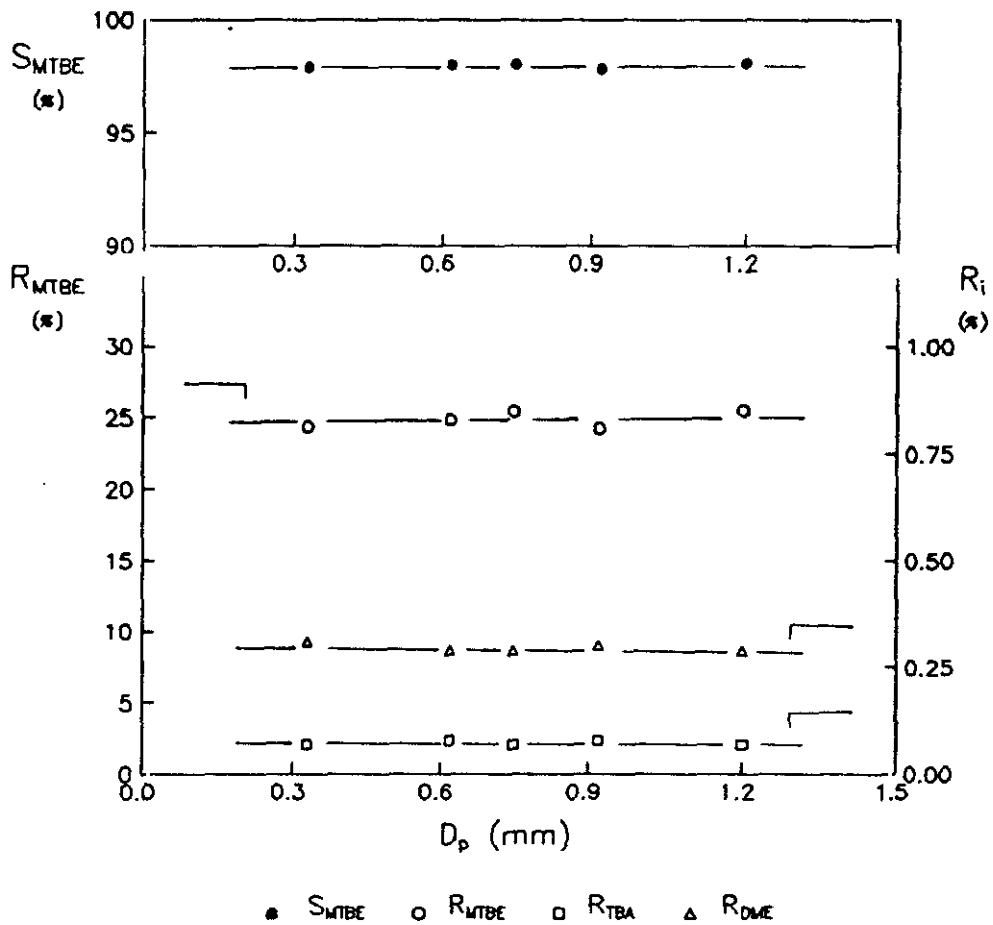
Puede observarse que las diferencias existentes entre los valores obtenidos para los diferentes tamaños de partícula son inferiores al 5% que puede considerarse dentro del margen de error experimental. Por consiguiente, puede afirmarse que la influencia de la difusión interna en la velocidad global del proceso no es significativa.

En el caso contrario, se hubieran obtenido curvas de conversión decrecientes con el tamaño de partícula del catalizador, debido a que la difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del mismo sería relativamente lenta, por lo que la reacción se verificaría antes de que el reactante se hubiera difundido totalmente en estos (Smith, 1986).

Para el resto de la investigación se utilizaron, partículas de catalizador con un diámetro comprendido en el intervalo de 0.5 a 1.0 mm.



a) Distribución de productos.

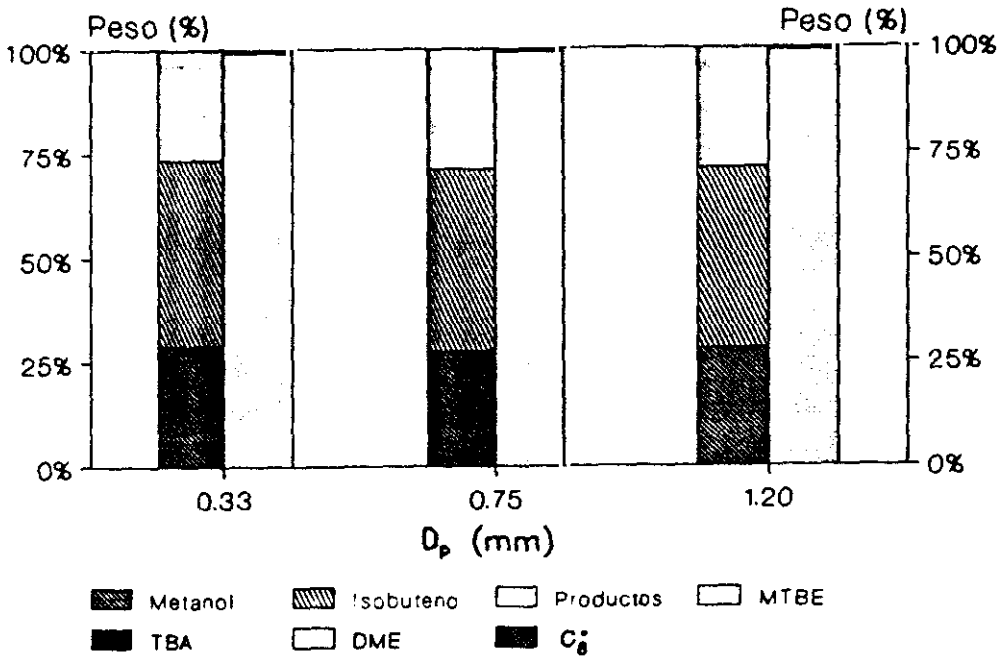


b) Parámetros característicos de reacción.

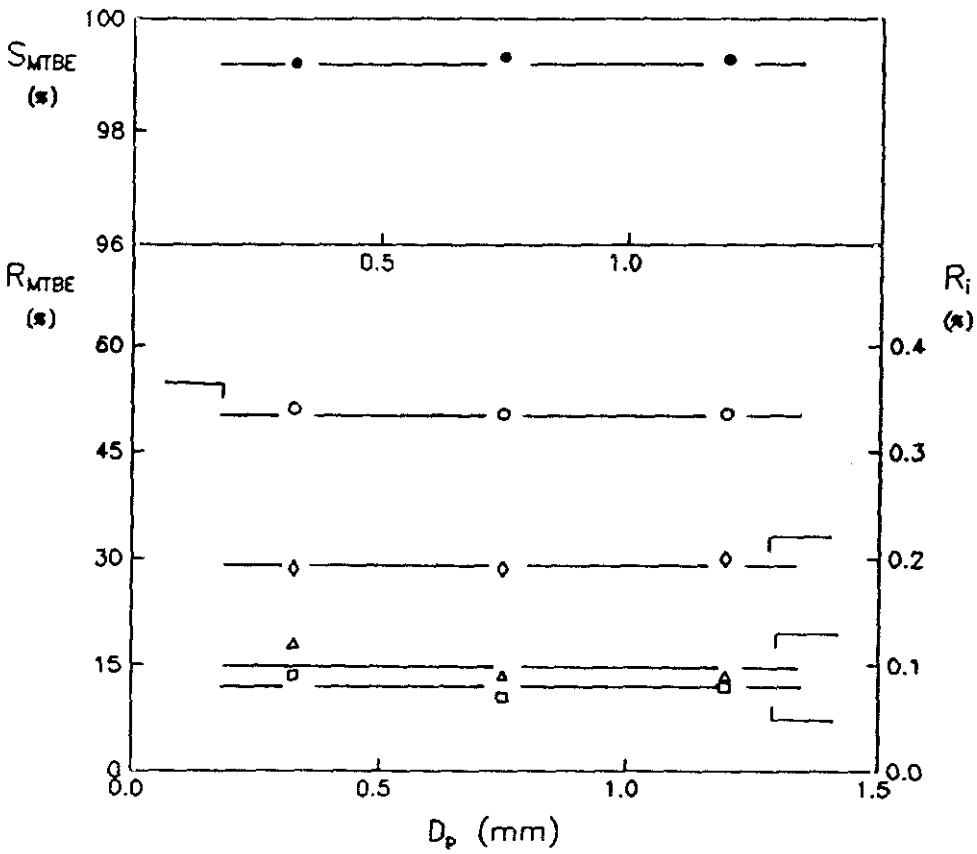
Figura 6.26

Experimentos previos. Difusión interna.

HZSM-5. T_r = 90°C, M/A = 1.0 h, n = 1.20.



a) Distribución de productos.

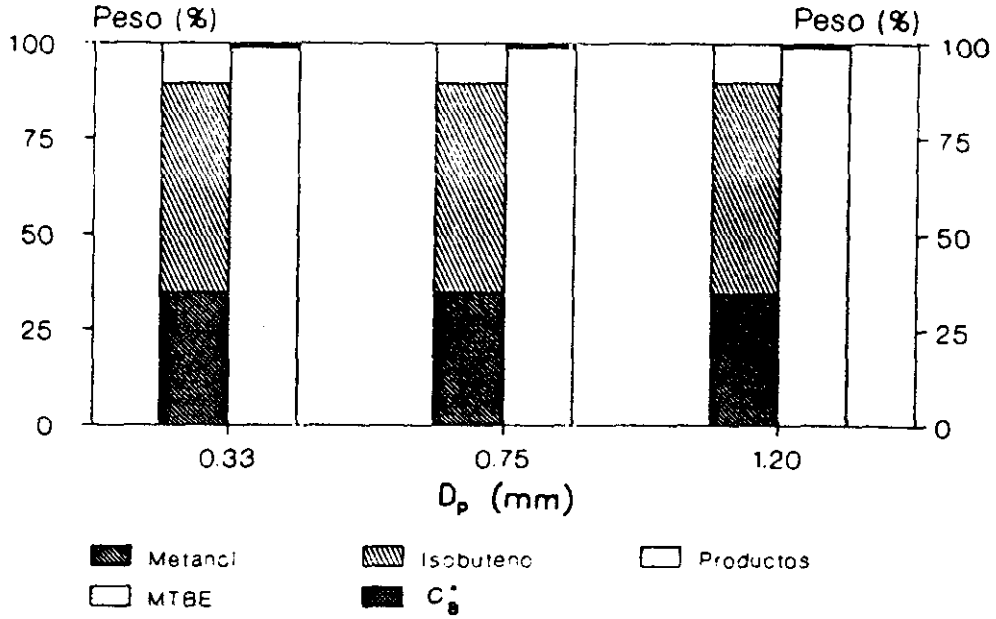


b) Parámetros característicos de reacción.

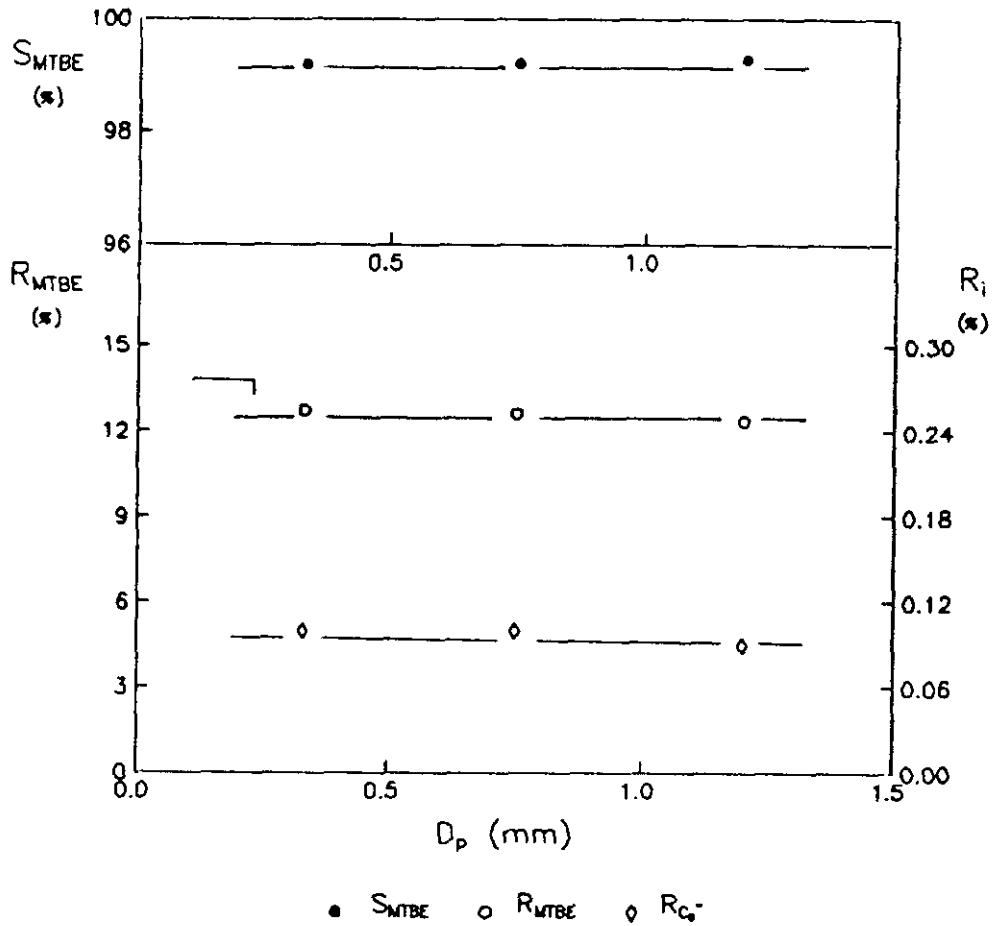
Figura 6.27

Experimentos previos. Difusión interna..

HZSM-11. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.28

Experimentos previos. Difusión interna.

HY. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.

6.1.2. OPTIMACION DE LA SINTESIS DE MTBE CON ZEOLITA HZSM-5

En el apartado anterior de experimentos previos:

- Se determinó el método de preparación de los catalizadores.
- Se observó la falta de pérdida de actividad de la HZSM-5 en comparación con la HZSM-11 y HY en el intervalo de tiempos de reacción estudiados, comprobándose la regeneración de los catalizadores.
- Se comprobó que no existen problemas difusionales en el intervalo de caudales y tamaños de partícula analizados.
- En semejantes condiciones de operación se obtuvieron similares rendimiento en MTBE para las zeolitas HZSM-5 y HZSM-11, y muy superiores al obtenido con la zeolita HY. No detectándose C_8^x en los subproductos de reacción obtenidos con la HZSM-5.

Por lo anterior y dadas las ventajas no sólo en actividad sino en estabilidad se consideró de interés estudiar profundamente las condiciones de operación que conducen a máximos rendimiento y selectividad a MTBE utilizando catalizador HZSM-5 aglomerado con 30% en peso de montmorillonita y en fase gas. Conocidas las condiciones óptimas de operación para la zeolita HZSM-5, serán un punto de partida para estudiar y comparar la influencia de cada una de las variables de operación para los restantes catalizadores tipo zeolita seleccionados en esta investigación.

Con objeto de optimizar y estudiar la influencia de las variables de operación sobre la actividad del catalizador HZSM-5 se realizó un diseño factorial de experimentos, considerando como variables más significativas:

Temperatura (X)

Tiempo espacial (Y)

Relación molar metanol/isobuteno (Z)

Para ello se utilizó un diseño factorial del tipo 2^M en los intervalos previamente seleccionados para estas variables (tabla 6.5). Este diseño conduce a suficiente información para estudiar la influencia de las variables indicadas, así como seleccionar los valores de las mismas que conducen al máximo rendimiento y selectividad a MTBE.

Tabla 6.5

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.
Intervalos estudiados en el diseño factorial.

Variable	Nivel inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
Temperatura (°C)	70	80	90
Tiempo espacial (h)	1.40	1.60	1.80
Relación molar	0.90	1.05	1.20

1) PRIMER DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS (2^3 EXPERIMENTOS)

De acuerdo con los diseños factoriales ortogonales a dos niveles (Davies, 1978), y teniendo en cuenta los intervalos previamente seleccionados (tabla 6.5), se realizaron doce experimentos, ocho de ellos según un diseño factorial de tres dimensiones y cuatro como replicación del punto central. En la tabla 6.6 se recoge la matriz de experimentos junto con los valores obtenidos de las funciones objetivos; R_{MTBE} , R_{TBA} , R_{DME} y S_{MTBE} (tabla 5.23). Por otro lado en la figura 6.29 se muestra la representación geométrica del diseño.

Tabla 6.6

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Matriz de experimentos y valores de las funciones objetivo

Tr		M/A		n		R _{MTBE}	R _{TBA}	R _{DME}	S _{MTBE}
°C	X	h	Y		Z	X	X	X	X
70	-1	1.4	-1	0.90	-1	5.93	0.05	0.74	88.24
70	-1	1.4	-1	1.20	+1	5.12	0.00	0.67	88.47
70	-1	1.8	+1	0.90	-1	9.29	0.09	0.63	92.76
70	-1	1.8	+1	1.20	+1	8.73	0.05	0.58	93.19
90	+1	1.4	-1	0.90	-1	32.27	0.27	0.27	98.35
90	+1	1.4	-1	1.20	+1	31.38	0.21	0.20	98.71
90	+1	1.8	+1	0.90	-1	34.74	0.24	0.25	98.61
90	+1	1.8	+1	1.20	+1	34.48	0.18	0.18	98.97
80	0	1.6	0	1.05	0	14.48	0.22	0.44	95.60
80	0	1.6	0	1.05	0	14.24	0.11	0.48	96.00
80	0	1.6	0	1.05	0	14.02	0.13	0.45	95.98
80	0	1.6	0	1.05	0	14.33	0.20	0.41	95.91

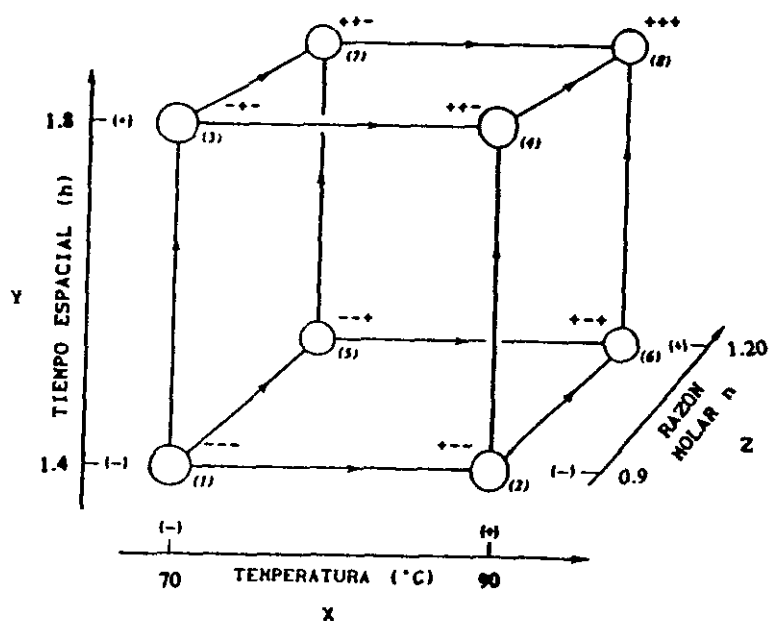


Figura 6.29

Optimación HZSM-5.

Representación geométrica del primer diseño factorial (2^3).

El cálculo de los efectos de cada variable, así como de las correspondientes interacciones, puede realizarse mediante la tabla de signos del diseño factorial (apartado 9.4.1. del apéndice). En la tabla 6.7 se representa las respuestas de los ocho experimentos realizados y las variables e interacciones estudiadas con sus signos correspondientes.

Tabla 6.7

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Tabla de signos del primer diseño (2^3).

\bar{y}	X	Y	Z	XY	XZ	YZ	XYZ	R_{MTBE}	R_{TBA}	R_{DNE}	S_{MTBE}
+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	5.93	0.05	0.74	88.24
+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	5.12	0.00	0.67	88.47
+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	9.29	0.09	0.63	92.76
+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	8.73	0.05	0.58	93.19
+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	32.27	0.27	0.27	98.35
+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	31.38	0.21	0.20	98.71
+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	34.74	0.24	0.25	98.61
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	34.48	0.18	0.18	98.97
8	4	4	4	4	4	4	4	DIVISOR CALCULO INFLUENCIA			

En la tabla 6.8 se indican los valores medios y la influencia de las variables y sus interacciones calculados utilizando la tabla de signos (tabla 6.7) para las funciones objetivo seleccionadas, apartado 9.4.1. del apéndice.

Tabla 6.8

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Influencia de las variables e interacciones.

Influencia	R _{NTBE}	R _{TBA}	R _{DME}	S _{NTBE}
\bar{y}	20.24	0.136	0.440	94.66
I _X	25.95	0.177	-0.431	7.99
I _Y	3.13	0.007	-0.059	2.44
I _Z	-0.63	-0.052	-0.063	0.34
I _{XY}	-0.35	-0.037	0.036	-2.18
I _{XZ}	0.05	-0.007	-0.004	0.01
I _{YZ}	0.22	0.002	0.003	0.05
I _{XYZ}	0.10	0.002	-0.008	-0.05

Con los valores de las influencias calculadas pueden obtenerse las ecuaciones polinómicas de las funciones objetivo cuyos coeficientes resultan ser la mitad de los efectos calculados. Semejantes coeficientes se obtienen ajustando los datos experimentales mediante un método de regresión no lineal, algoritmo de Marquardt (apartado 9.4.1. del apéndice).

$$R_{NTBE} = 20.24 + 12.97 \cdot X + 1.56 \cdot Y - 0.31 \cdot Z - 0.17 \cdot XY + 0.02 \cdot XZ + 0.11 \cdot YZ + 0.05 \cdot XYZ \quad [6.1]$$

$$R_{TBA} = 0.136 + 0.088 \cdot X + 0.003 \cdot Y - 0.025 \cdot Z - 0.018 \cdot XY - 0.003 \cdot XZ + 0.001 \cdot YZ + 0.001 \cdot XYZ \quad [6.2]$$

$$R_{DME} = 0.440 - 0.215 \cdot X - 0.029 \cdot Y - 0.031 \cdot Z + 0.018 \cdot XY - 0.002 \cdot XZ + 0.001 \cdot YZ - 0.001 \cdot XYZ \quad [6.3]$$

$$S_{\text{MTBE}} = 94.66 + 3.99 \cdot X + 1.22 \cdot Y + 0.17 \cdot Z - 1.09 \cdot XY - 0.01 \cdot XZ + \\ + 0.02 \cdot YZ - 0.02 \cdot XYZ \quad [6.4]$$

donde X, Y, Z representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior, de las variables temperatura (T_r), tiempo espacial (M/A) y razón molar (n), respectivamente, de acuerdo con la nomenclatura de la tabla 6.6 y del apartado 9.4.1. del apéndice.

Para estudiar la significación de las distintas influencias se determinaron los intervalos de confianza de cada variable mediante el parámetro t de Student (Box, 1978) y la significación relativa de variables utilizando el test F (Davies, 1978; Box, 1978).

La aplicación de estos criterios estadísticos de significación requirió en primer lugar el cálculo de los valores medios de las funciones objetivo a partir de las cuatro replicaciones del punto central. (\bar{R}_{MTBE} , \bar{R}_{TBA} , ...). Con ellos y de acuerdo con las ecuaciones incluidas en el apartado 9.4.1. del apéndice se obtuvieron las desviaciones estándar del error experimental ($s_{R_{\text{MTBE}}}$, $s_{R_{\text{TBA}}}$, ...).

El intervalo de confianza (I.C.) para cada una de las funciones objetivo se calcula con el valor de la desviación típica estándar tomando un grado de confianza del 95% que es el más utilizado en la Industria Química. Para esta confianza y tres grados de libertad, el parámetro "t" de Student tiene el valor de 3.182.

$$I.C. = \frac{t \cdot s}{\sqrt{r}} \quad [6.5]$$

En la tabla 6.9 se muestran los valores de las medias, desviaciones estándar e intervalos de confianza para cada una de las funciones objetivo a partir de las replicaciones del punto central.

Tabla 6.9

Experimentos previos. Primer diseño factorial de experimentos.

Parámetros estadísticos de significación de efectos.

Función objetivo	\bar{y}_{pc}	s	I. C.
R_{MTBE}	14.27	0.193	0.307
R_{TBA}	0.16	0.052	0.083
R_{DNE}	0.45	0.030	0.048
S_{MTBE}	95.88	0.154	0.245

En la tablas 6.10 a 6.13 se indican los resultados obtenidos en las pruebas de significación de cada una de las variables e interacciones para las distintas funciones objetivo.

Tabla 6.10

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Prueba de significación para la función objetivo R_{MTBE} .

(Intervalo de confianza I. C. = ± 0.307 , s = 0.193).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto	Efecto > I. C.	F_0	F_t	Significación %
X	25.95	SI	36391.70	131.60	99.9
Y	3.13	SI	530.70	131.60	99.9
Z	-0.63	SI	21.35	8.89	95
XY	-0.35	SI	6.66	5.27	90
XZ	0.05	NO	0.15	2.43	<75
YZ	0.22	NO	2.65	2.43	75
XYZ	0.10	NO	0.51	2.43	<75

Tabla 6.11

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Prueba de significación para la función objetivo R_{TBA} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.083 , $s = 0.052$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	0.177	SI	23.79	8.89	95
Y	0.007	NO	0.04	2.43	<75
Z	-0.052	NO	2.03	2.43	<75
XY	-0.037	NO	1.03	2.43	<75
XZ	-0.007	NO	0.04	2.43	<75
YZ	0.002	NO	0.01	2.43	<75
XYZ	0.002	NO	0.01	2.43	<75

Tabla 6.12

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Prueba de significación para la función objetivo R_{DME} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.048 , $s = 0.030$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	-0.431	SI	413.94	131.60	99.9
Y	-0.059	SI	7.73	5.27	90
Z	-0.063	SI	8.96	8.89	95
XY	0.036	NO	2.88	2.43	<75
XZ	-0.004	NO	0.04	2.43	<75
YZ	0.003	NO	0.03	2.43	<75
XYZ	-0.008	NO	0.14	2.43	<75

Tabla 6.13

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.

Prueba de significación para la función objetivo S_{MTBE} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.245 , $s = 0.154$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_0	F_t
X	7.99	SI	5371.40	131.60	99.9
Y	2.44	SI	500.42	131.69	99.9
Z	0.34	SI	10.00	8.89	95
XY	-2.18	SI	399.31	131.60	99.9
XZ	0.01	NO	0.15	2.42	<75
YZ	0.05	NO	0.21	2.43	<75
XYZ	-0.05	NO	0.21	2.43	<75

Del estudio de la significación de las variables e interacciones para las funciones objetivos, se deducen las influencias significativas con un grado de confianza superior al 95%:

- Rendimiento en MTBE

Las variables temperatura de reacción (X), tiempo espacial (Y) y relación molar (Z), así como la interacción de primer orden temperatura-tiempo espacial (XY).

- Rendimiento en TBA

Solo es significativa la variable temperatura de reacción (X).

- Rendimiento en DME

Tienen influencia significativa las variables temperatura (X) tiempo espacial (Y) y relación molar (Z)

- Selectividad a MTBE

Son significativas todas las variables y la interacción primaria temperatura-tiempo espacial (XY).

A continuación se determinó la posible existencia de curvatura, indicativo de la presencia de una zona de máximo rendimiento que nos permita optimizar las funciones objetivo. En la tabla 6.14 se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de la curvatura, valor medio de las funciones objetivos en el diseño y en el punto central, desviación estándar del error experimental, curvatura e intervalo de confianza para una probabilidad superior al 95% con un valor del parámetro t de Student de 3.182 (tres grados de libertad), (apartado 9.4.1. del apéndice).

Tabla 6.14

Optimación HZSM-5. Primer diseño factorial de experimentos.
Curvatura e intervalo de confianza.

Función objetivo	\bar{y}	\bar{y}_{pc}	s	Intervalo Curvatura $\pm ts \cdot \sqrt{1/n + 1/r}$		Efecto de curvatura
R _{MTBE}	20.24	14.27	0.193	5.97 \pm	0.38	SI
R _{TBA}	0.14	0.16	0.052	0.02 \pm	0.10	NO
R _{DNE}	0.44	0.45	0.030	0.01 \pm	0.06	NO
S _{MTBE}	94.66	95.88	0.154	1.22 \pm	0.30	SI

Se puede observar que existe curvatura para las funciones objetivo R_{MTBE} y S_{MTBE}, no observándose para las funciones objetivo R_{TBA} y R_{DNE}. Teniendo en cuenta que los valores de las funciones objetivo R_{TBA} y R_{DNE} quedan por debajo del 1%, muy inferior al propio error experimental, parece evidente que en el intervalo estudiado existe un claro efecto de curvatura, por lo tanto se podrá encontrar unas condiciones de operación que maximicen R_{MTBE} y S_{MTBE}.

Por otro lado si observamos la tabla 6.10 que representa las pruebas de significación para la función objetivo R_{MTBE} , se deduce que la temperatura (X) tiene una marcada influencia positiva por lo que convendría aumentar el valor de dicha variable. Semejante conclusión se deduce para el tiempo espacial (Y). Por el contrario parece conveniente, por el resultado negativo del efecto, disminuir el valor de la relación molar (Z). De igual forma si observamos la tabla 6.6 se deduce que los máximos valores de los parámetros de reacción se obtienen en uno de los extremos del intervalo de estudio, (extremo superior para la temperatura y tiempo espacial y extremo inferior para la relación molar).

Todo esto parece indicarnos que los máximos de las funciones objetivos se encuentran en un extremo del intervalo. Para confirmar que las funciones objetivos seleccionadas pueden maximizarse en el intervalo prefijado, caben dos posibilidades:

- a) Realizar un nuevo diseño factorial desplazando el intervalo de estudio.
- b) Ascender por la zona de máximo rendimiento en MTBE buscando un nuevo punto central, referencia de un nuevo diseño factorial.

Dada la mayor información que se puede obtener sobre la influencia de las variables, se consideró oportuno realizar un estudio de ascenso por la zona de máximo rendimiento en MTBE.

11) ASCENSO POR LA ZONA DE MAXIMO RENDIMIENTO EN MTBE.

En la tabla 5.24 se recogen los experimentos encaminados a determinar el punto central del nuevo diseño factorial.

Partiendo de las condiciones que en el primer diseño factorial proporcionaban un máximo rendimiento en MTBE: $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.8$ h y $n = 0.9$, y teniendo en cuenta los valores de los efectos de las variables e interacciones de la función objetivo R_{MTBE} (tabla 6.10) se modificaron consecutivamente cada una de las variables de operación, analizando los parámetros característicos de reacción obtenidos.

En primer lugar dado el alto valor del efecto lineal de la temperatura en el R_{MTBE} (tabla 6.10) se varió la temperatura a 95 y 100°C , manteniéndose constantes el resto de variables (experimento Z-78 y Z-79 de la tabla 5.24). Dichos incrementos sorprendentemente no favorecen como se esperaba la respuesta de los resultados obtenidos en las pruebas de significación, indicativo que la temperatura óptima debe encontrarse en torno a 90°C . Estos resultados son lógicos dado la exotermicidad de la reacción y por tanto un aumento de la temperatura desplazaría el equilibrio. Por lo cual se fijó la temperatura de reacción en 90°C y se procedió a disminuir el valor de la razón molar.

En los experimentos Z-80 a Z-84 (tabla 5.24) se observó que el rendimiento en MTBE aumenta marcadamente al disminuir la razón molar, hecho concordante con lo obtenido en las pruebas de significación (tabla 6.10). Semejante tendencia se observó en el resto de parámetros de reacción y dado que existe un máximo de selectividad a MTBE para una razón molar de 0.5 , se fijó dicho valor.

Por último, con los valores de $T_r = 90^\circ\text{C}$ y $n = 0.5$ se incrementó el valor del tiempo espacial. Dicho aumento no favoreció la respuesta (experimento Z-85, tabla 5.24).

Finalmente, basándose en las observaciones anteriores se fijaron las siguientes condiciones para el punto central del nuevo diseño factorial: $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.8$ h y $n = 0.5$. Así mismo la relación molar se fijó y se mantuvo constante en el valor de 0.5 que proporcionaba la máxima selectividad a MTBE, procediéndose a realizar un segundo diseño factorial estudiando las variables temperatura de reacción (X) y tiempo espacial (Y).

111) SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL (2^2 EXPERIMENTOS)

Una vez fijado el valor de la relación molar $\text{MeOH}/1\text{-C}_4^x$ (n) se planteó un nuevo diseño a dos niveles en los intervalos seleccionados para las dos variables (tabla 6.15).

Tabla 6.15

Optimación H-ZSM5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Intervalos estudiados en el diseño factorial.

Variable	Nivel inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
Temperatura (°C)	80	90	100
Tiempo espacial (h)	1.60	1.80	2.00

Teniendo en cuenta los intervalos previamente seleccionados (tabla 6.15), se realizaron siete experimentos, cuatro de ellos según un diseño factorial de dos dimensiones y tres como replicación del punto central. En la tabla 6.16 se recoge la matriz de experimentos junto con los valores obtenidos de las funciones objetivo: R_{MTBE} , R_{TBA} , R_{DME} y S_{MTBE} (tabla 5.25). Por otro lado en la figura 6.30 se muestra la representación geométrica del diseño.

Tabla 6.16

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).
Matriz de experimentos y valores de las funciones objetivo.

T _r		M/A		R _{MTBE}	R _{TBA}	R _{DME}	S _{MTBE}
°C	X	h	Y	%	%	%	%
80	-1	1.6	-1	45.62	0.44	0.63	97.71
80	-1	2.0	+1	51.95	0.49	0.49	98.14
100	+1	1.6	-1	31.07	0.70	0.66	95.80
100	+1	2.0	+1	34.21	0.47	0.62	96.91
90	0	1.8	0	55.15	0.45	0.52	98.27
90	0	1.8	0	55.31	0.53	0.53	98.12
90	0	1.8	0	55.43	0.49	0.50	98.24

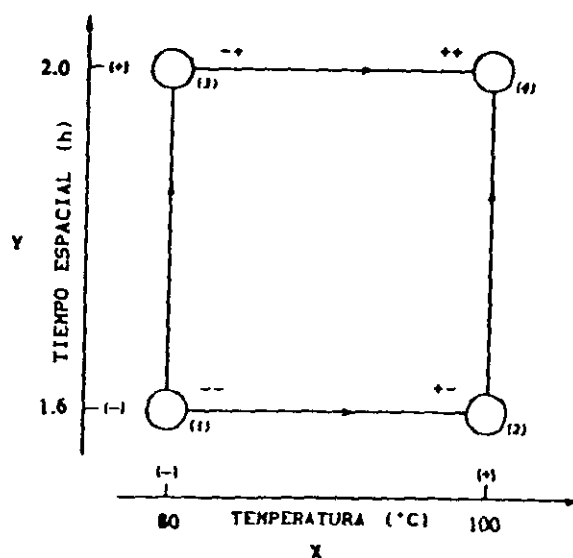


Figura 6.30.

Optimación HZSM-5.

Representación geométrica del segundo diseño factorial (2^2).

De nuevo el cálculo de los efectos de cada variable, así como de las correspondientes interacciones, puede realizarse mediante la tabla de signos del diseño factorial (apartado 9.4.1. del apéndice). En la tabla 6.17 se representa las respuestas de los cuatro experimentos realizados y las variables e interacciones estudiadas con sus signos correspondientes.

Tabla 6.17

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Tabla de signos del segundo diseño factorial.

\bar{y}	X	Y	XY	R_{NTBE}	R_{TBA}	R_{DME}	S_{NTBE}
+1	-1	-1	+1	45.62	0.44	0.63	97.71
+1	-1	+1	-1	51.95	0.49	0.49	98.14
+1	+1	-1	-1	31.07	0.70	0.66	95.80
+1	+1	+1	+1	34.21	0.47	0.62	96.91
4	2	2	2	DIVISOR CALCULO INFLUENCIA			

En la tabla 6.18 se indican el valor medio así como los valores de los efectos para las funciones objetivos seleccionadas (apartado 9.4.1. del apéndice).

Tabla 6.18

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Influencia de las variables e interacciones.

Influencia	R_{NTBE}	R_{TBA}	R_{DME}	S_{NTBE}
\bar{y}	40.71	0.520	0.602	97.14
I_x	-16.14	0.060	0.083	-0.78
I_y	4.74	-0.045	-0.083	0.38
I_{xy}	-1.59	-0.070	0.053	0.17

Con los valores de las influencias calculadas pueden obtenerse las ecuaciones polinómicas de las funciones objetivo.

$$R_{MTBE} = 40.71 - 8.07 \cdot X + 2.37 \cdot Y - 0.79 \cdot XY \quad [6.6]$$

$$R_{TBA} = 0.520 + 0.030 \cdot X - 0.022 \cdot Y - 0.035 \cdot XY \quad [6.7]$$

$$R_{DME} = 0.602 + 0.041 \cdot X - 0.041 \cdot Y + 0.026 \cdot XY \quad [6.8]$$

$$S_{MTBE} = 97.14 - 0.39 \cdot X + 0.19 \cdot Y + 0.08 \cdot XY \quad [6.9]$$

donde X, Y representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior, de las variables temperatura (T_r), tiempo espacial (M/A).

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de replicación del punto central (tabla 6.16) se calcularon para cada función objetivo su valor medio, desviación estándar del error experimental y el intervalo de confianza tomando un grado de confianza del 95%, siguiendo las ecuaciones propuestas en el apartado 9.4.1. del apéndice. El valor del parámetro "t" de Student para estas condiciones es 4.303 (2 grados de libertad). En la tabla 6.19 se recogen los parámetros estadísticos de significación de efectos.

Tabla 6.19

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Parámetros estadísticos de significación de efectos.

Función objetivo	\bar{y}_{pc}	s	I. C.
R_{MTBE}	55.30	0.140	0.347
R_{TBA}	0.49	0.040	0.099
R_{DME}	0.52	0.015	0.037
S_{MTBE}	98.21	0.079	0.196

En la tabla 6.20 a 6.23 se indican los resultados obtenidos en las pruebas de significación de cada una de las variables e interacciones para las distintas funciones objetivo.

Tabla 6.20

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo R_{NTBE} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.347 , $s = 0.140$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	-16.14	SI	13295.40	999.20	99.9
Y	4.74	SI	1144.33	999.20	99.9
XY	-1.59	SI	128.98	99.17	99.0

Tabla 6.21

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo R_{TBA} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.099 , $s = 0.040$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	0.06	NO	2.25	3.15	<75
Y	-0.04	NO	1.00	3.15	<75
XY	-0.07	NO	3.06	3.15	<75

Tabla 6.22

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo R_{DME} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.037 , $s = 0.015$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto	Efecto > I.C.	F_o	F_t	Significación %
X	0.08	SI	31.27	19.16	95
Y	-0.08	SI	31.27	19.16	95
XY	0.05	SI	12.75	9.16	90

Tabla 6.23

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo S_{NTBE} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.196 , $s = 0.079$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto	Efecto > I.C.	F_o	F_t	Significación %
X	-0.78	SI	97.48	19.16	95
Y	0.38	SI	23.14	19.16	95
XY	0.17	NO	18.52	9.16	90

Del estudio de la significación de las variables e interacciones para las funciones objetivo, se deducen las influencias significativas con un grado de confianza superior al 95% :

- Rendimiento en MTBE.

Todas las variables e interaccion de primer orden son significativas.

- Rendimiento en TBA.

Ninguna de las mismas son significativas.

- Rendimiento en DME.

Todas las variables e interacción de primer orden son significativas.

- Selectividad a MTBE.

Son significativas las variables temperatura (X) y tiempo espacial (Y).

Por otro lado en la tabla 6.24 se presentan los resultados obtenidos en el calculo de curvatura, cuya existencia nos indica la presencia de una zona máxima que permita optimizar las funciones objetivo estudiadas. Todos los calculos se realizan para una confianza del 95% con un valor del parámetro "t" de Student de 4.303 (apartado 9.4.1. del apéndice).

Tabla 6.24

Optimación HZSM-5. Segundo diseño factorial (2^2 experimentos).

Curvatura e intervalo de confianza.

Función objetivo	\bar{y}	\bar{y}_{pc}	s	Intervalo Curvatura $\pm ts \cdot \sqrt{1/n + 1/r}$		Efecto de curvatura
R _{MTBE}	40.71	53.50	0.140	14.59	± 0.46	SI
R _{TBA}	0.52	0.49	0.040	0.03	± 0.13	NO
R _{DME}	0.60	0.52	0.015	0.08	± 0.05	SI
S _{MTBE}	97.14	98.21	0.079	1.07	± 0.26	SI

Dado que el valor cero no está incluido en los intervalos obtenidos, excepto para el RTBA, existe un marcado efecto de curvatura para las funciones objetivo.

Por todo ello no resulta aconsejable el empleo de un modelo lineal para determinar las influencias de las variables, sino que es preciso realizar un diseño factorial a más niveles. De esta forma se pueden deducir ecuaciones no lineales para las funciones objetivo, que incluyan las influencias correspondientes a los términos cuadráticos.

(v) DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO (3^2 EXPERIMENTOS)

Como se ha indicado anteriormente, al resultar significativo el efecto de curvatura para las funciones objetivo, es necesario realizar un diseño factorial a más niveles. Entre las diferentes posibilidades que se plantean se encuentran los diseños a tres niveles (3^2 experimentos) y los diseños en estrella (Davies, 1978) completando un diseño a dos niveles (diseño factorial compuesto).

De acuerdo con los diseños factoriales compuestos, deben realizarse una serie de cuatro experimentos complementarios a una distancia $\pm \alpha$ del punto central (tabla 5.26). El valor de α que dimensiona el diseño en estrella viene fijado por un diseño ortogonal de dos variables con un valor de 1 (Davies, 1978). Para este caso particular de diseño de dos variables, los experimentos adicionales a realizar en un diseño factorial compuesto coinciden con los propuestos para un diseño a tres niveles. En la tabla 6.25 se indica la matriz de experimentos juntos con los valores obtenidos de las funciones objetivo seleccionadas.

Para la estimación de los efectos puede utilizarse también la tabla de signos convenientemente modificada para el caso de diseño factorial a tres niveles. En la tabla 6.26 se resume la tabla de signos correspondientes a un diseño 3^2 .

Tabla 6.25Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).

Matriz de experimentos y valores de las funciones objetivo.

T		M/A		R _{MTBE}	R _{TBA}	R _{DNE}	S _{MTBE}
°C	X	h	Y	%	%	%	%
90	0	1.6	-1	44.14	0.56	0.58	97.48
90	0	2.0	+1	39.01	0.58	0.66	96.92
80	-1	1.8	0	52.57	0.47	0.47	98.23
100	+1	1.8	0	32.61	0.67	0.68	96.02

Tabla 6.26Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).

Tabla de signos del diseño factorial ampliado.

\bar{y}	X	Y	XY	X ²	Y ²	X ² Y	XY ²	R _{MTBE}	R _{TBA}	R _{DNE}	S _{MTBE}
+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	45.62	0.44	0.63	97.71
+1	-1	0	0	+1	-2	0	+2	52.57	0.47	0.47	98.23
+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	51.95	0.49	0.49	98.14
+1	0	-1	0	-2	+1	-2	0	44.14	0.56	0.58	97.48
+1	0	0	0	-2	-2	0	0	55.43	0.49	0.50	98.24
+1	0	+1	0	-2	+1	-2	0	39.01	0.58	0.66	96.92
+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	31.07	0.70	0.66	95.80
+1	+1	0	0	+1	-2	0	-2	32.61	0.67	0.68	96.02
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	34.21	0.47	0.62	96.91
9	3	3	2	3	3	2	2	DIVISOR CALCULO INFLUENCIA			

En la tabla 6.27 se indican los valores de las influencias de las variables y sus interacciones calculados utilizando la tabla de signos (tabla 6.26) para las funciones objetivo seleccionadas.

Tabla 6.27

Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).
Influencia de las variables e interacciones.

Influencia	R_{MTBE}	R_{TBA}	R_{DME}	S_{MTBE}
\bar{y}	42.95	0.540	0.590	97.27
I_x	-17.42	0.150	0.120	-1.78
I_y	1.45	-0.053	-0.033	0.33
I_{xy}	-1.59	-0.140	0.050	0.34
I_x^2	-9.70	-0.007	0.023	-0.82
I_y^2	-11.75	-0.007	0.113	-0.67
$I_x^2 y$	9.84	-0.110	-0.170	1.33
I_{xy}^2	3.85	-0.080	-0.130	0.64

El análisis de la significación de efectos se llevó a cabo utilizando los parámetros estadísticos obtenidos con los datos de replicación del punto central del diseño factorial a dos niveles (tabla 6.19). En la tabla 6.28 a 6.31 se indican los resultados obtenidos en las pruebas de significación de cada una de las variables e interacciones para las distintas funciones objetivo .

Tabla 6.28

Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo R_{NTBE} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.347 , $s = 0.140$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	-17.42	SI	23223.12	999.20	99.9
Y	1.45	SI	160.90	99.17	99.0
XY	-1.59	SI	128.98	99.17	99.0
X^2	-9.70	SI	2400.25	999.20	99.9
Y^2	-11.75	SI	3522.00	999.20	99.9
X^2Y	9.84	SI	2472.55	999.20	99.9
XY^2	3.85	SI	252.74	99.17	99.0

Tabla 6.29

Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).

Prueba de significación para la función objetivo R_{TBA} .

(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.099 , $s = 0.040$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto		Efecto > I.C.	F_o	F_t
X	0.150	SI	21.09	19.17	95
Y	-0.053	NO	2.63	3.15	<75
XY	-0.140	SI	12.25	9.16	90
X^2	-0.007	NO	0.01	3.15	<75
Y^2	-0.007	NO	0.01	3.15	<75
X^2Y	-0.110	SI	2.52	3.15	<75
XY^2	-0.080	NO	1.33	3.15	<75

Tabla 6.30Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo R_{DNE} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.037 , $s = 0.015$).

Influencia		Test t Efecto > I.C.	Test F		
Variable o interacción	Efecto		F_o	F_t	Significación %
X	0.120	SI	96.00	19.16	95
Y	-0.033	NO	7.26	3.15	75
XY	0.050	SI	11.11	9.16	90
X^2	0.023	NO	1.17	3.15	<75
Y^2	0.113	SI	28.37	19.16	95
X^2Y	-0.170	SI	42.81	19.16	95
XY^2	-0.130	SI	25.04	19.16	95

Tabla 6.31Optimación HZSM-5. Diseño factorial ampliado (3^2 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo S_{MTBE} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.196 , $s = 0.079$).

Influencia		Test t Efecto > I.C.	Test F		
Variable o interacción	Efecto		F_o	F_t	Significación %
X	-1.78	SI	761.51	99.16	99
Y	0.33	SI	25.70	19.16	95
XY	0.34	SI	18.52	9.16	90
X^2	-0.82	SI	55.87	19.16	95
Y^2	-0.67	SI	35.96	19.16	95
X^2Y	1.33	SI	212.57	99.16	99
XY^2	0.64	SI	49.22	19.16	95

Del estudio de la significación de las variables e interacciones para las funciones objetivo, se deducen las influencias significativas con un grado de confianza superior al 95% :

- Rendimiento en MTBE

Son significativas todas las variables e interacciones.

- Rendimiento en TBA

Son significativas la variable temperatura (X) y con menor significación la interacción de primer orden temperatura-tiempo espacial (XY) y la interacción de segundo orden (temperatura)²-tiempo espacial (X²Y).

- Rendimiento en DME

Son significativas todas las variables e interacciones excepto la variable tiempo espacial (Y) y la interacción de primer orden (temperatura)² (X²).

- Selectividad a MTBE

Son significativas todas las variables e interacciones.

De los resultados anteriores puede concluirse que las funciones objetivo seleccionadas vienen representadas en el intervalo experimental investigado con grado de confianza del 95% por las siguientes ecuaciones polinómicas obtenidas mediante un ajuste de los datos experimentales. Tomando la variable X (temperatura), Y (tiempo espacial) , valores comprendidos entre -1 y +1 de acuerdo con el diseño factorial empleado:

$$R_{MTBE} = 52.77 - 9.83 \cdot X - 2.56 \cdot Y - 0.79 \cdot X \cdot Y - 6.54 \cdot X^2 - 7.41 \cdot Y^2 + 4.93 \cdot X^2 Y + 1.76 \cdot X \cdot Y^2 \quad [6.10]$$

$$R_{TBA} = 0.541 + 0.073 \cdot X - 0.070 \cdot X \cdot Y - 0.045 \cdot X^2 Y \quad [6.11]$$

$$R_{DME} = 0.550 + 0.105 \cdot X - 0.025 \cdot X \cdot Y + 0.056 \cdot Y^2 - 0.045 \cdot X^2 Y - 0.065 \cdot X \cdot Y^2 \quad [6.12]$$

$$S_{MTBE} = 97.46 - 1.86 \cdot X - 1.44 \cdot Y + 0.01 \cdot X \cdot Y - 0.85 \cdot X^2 - 1.18 \cdot Y^2 + 2.08 \cdot X^2 Y - 0.09 \cdot X \cdot Y^2 \quad [6.13]$$

Las ecuaciones 6.10 a 6.13 permiten estimar los resultados con desviaciones mínimas. Los errores medios en la reproducción de los rendimientos en productos y selectividad a MTBE son inferiores al 6%.

v) OPTIMACION DE LAS VARIABLES DE OPERACION

Como se ha indicado anteriormente, las ecuaciones 6.10 a 6.13 permiten reproducir los resultados experimentales con errores inferiores al 6% para los rendimientos en productos y selectividad a MTBE. Pueden utilizarse, por tanto, para realizar una optimación de las variables de operación del proceso utilizando como catalizador la zeolita HZSM-5 en fase gas.

La figura 6.31 representa las curvas de igual rendimiento en MTBE en función de la temperatura y el tiempo espacial, para una relación molar $\text{MeOH}/1\text{-C}_4 = 0.5$. Puede observarse la presencia de un máximo en el rendimiento en MTBE superior al 56% que corresponde a temperaturas entre 80 y 83°C y tiempos espaciales comprendidos entre 1.75 y 1.85 h.

La determinación de estas condiciones óptimas puede realizarse directamente a partir de las curvas de igual rendimiento o analíticamente, utilizando las ecuaciones [6.10] a [6.13] obtenidas en el diseño factorial ampliado. El criterio de optimación de las variables de operación se basa en obtener el máximo rendimiento en MTBE para selectividades a MTBE superiores al 98%, y rendimientos en TBA y DME inferiores al 0.5%, respectivamente.

$$\frac{\partial R_{\text{MTBE}}}{\partial (x,y)} = 0 \quad [6.14]$$

$$S_{\text{MTBE}} > 98 \% \quad [6.15]$$

$$R_{\text{TBA}} < 0.5 \% \quad [6.16]$$

$$R_{\text{DME}} < 0.5 \% \quad [6.17]$$

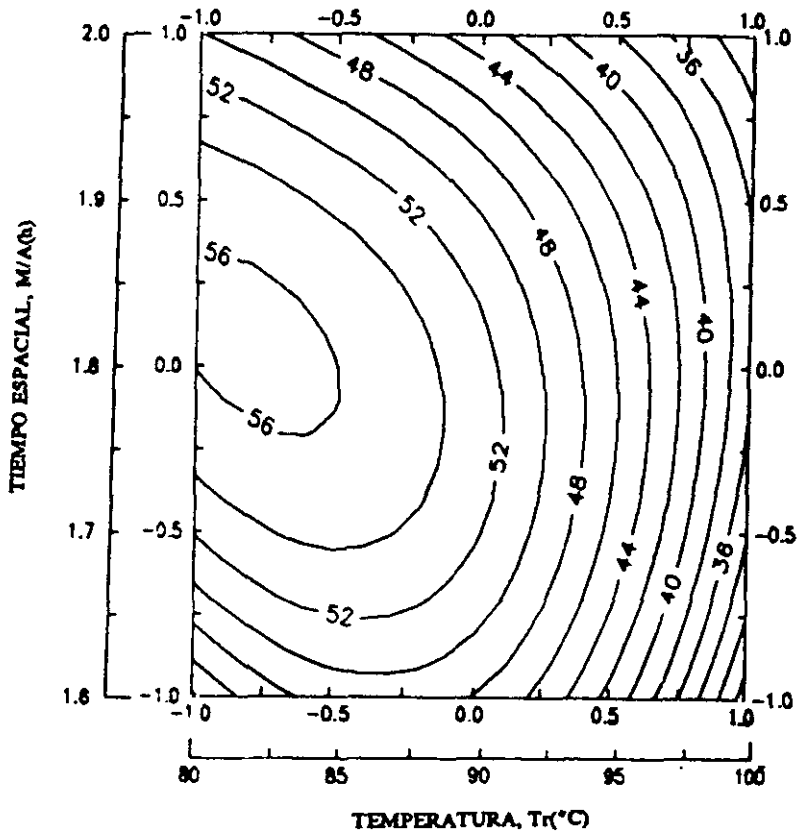


Figura 6.31.

Optimación HZSM-5.

Curvas de nivel para la función objetivo R_{MTBE} .

Resolviendo el sistema de inecuaciones resultante, se obtienen los siguientes valores de las variables para el máximo rendimiento en MTBE:

Temperatura (X) = - 0.795 <> 82.05 °C

Tiempo espacial (Y) = 0.067 <> 1.81 h

que conducen a los siguientes valores de los parámetros de reacción:

$$R_{MTBE} = 56.49 \%$$

$$S_{MTBE} = 98.33 \%$$

$$R_{TBA} = 0.48 \%$$

$$R_{DME} = 0.46 \%$$

En definitiva y después del estudio de optimación se llegó a la conclusión que las condiciones de operación que conducen a un máximo rendimiento en MTBE así como a una máxima selectividad a MTBE son las siguientes:

- * Temperatura de reacción $T_r = 82 \text{ }^\circ\text{C}$
- * Tiempo espacial $M/A = 1.8 \text{ h}$
- * Razón molar $n = 0.5$

6.1.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION

Conocidas las condiciones óptimas de operación con la zeolita HZSM-5 en fase gas y tomándolas como referencia se consideró oportuno estudiar y comparar la influencia de las variables de operación para cada uno de los catalizadores tipo zeolita seleccionados en la presente investigación.

Los catalizadores ZSM-5, ZSM-11 e Y son zeolitas con estructura cristalina formadas por tetradros de AlO_4^- y SiO_4 unidos a través de los oxígenos de la red y en los que la carga residual del aluminio está neutralizada por cationes mono o divalentes, en este caso protones.

Sus diferentes propiedades químicas y físicas provocan desigual comportamiento como catalizador tanto en actividad como en selectividad. Así para la reacción de obtención de MTBE a partir de MeOH e $i\text{C}_4^{\text{z}}$, los tres catalizadores favorecen la formación de DME mientras que solo se obtiene TBA cuando se utiliza la zeolita HZSM-5 ó HZSM-11 y C_8^{z} al emplear como catalizador HZSM-11 o HY.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas y así su uso tan extendido en catálisis heterogénea son los siguientes, (Blanes, 1985; Csicsery, 1985):

- Su estructura, determinada por la forma y tamaño de los poros, que se encuentra generalmente en el intervalo de tamaño de las moléculas y que influye en su selectividad de forma.
- La naturaleza, tamaño y carga del catión de la red que afectan directamente al tamaño efectivo de los poros.
- Localización de los cationes en la zeolita y grado de intercambio.
- Relación Si/Al que afecta la estabilidad térmica e hidrotérmica, su resistencia a la formación de coque y a la posibilidad de controlar su fuerza ácida.
- Cantidad de grupos hidroxilos presentes en la estructura y presencia de protones donadores de los mismos.
- Presencia de elementos metálicos activos dispersos en el catalizador.

En la tabla 6.32 se detallan los valores de las propiedades más significativas de las zeolitas seleccionadas (aparato 9.1.1 del apéndice).

TABLA 6.32

Estudio de las variables de operación.

Propiedades de las zeolitas HZSM-5, HZSM-11 y HY.

Propiedad	HZSM-5	HZSM-11	HY
Si/Al	15	16	2.5
Diaméto de poro (Å)	5.4x5.2	5.5x5.1	7.4
Densidad aparente (g/cm ³)			
Superficie específica (m ² /g)	330	398	310

En el caso de zeolitas tipo pentasil como ZSM-5 y ZSM-11, la estructura de tetraedros SiO_4 , AlO_4^- dan lugar a una estructura poliédrica de ocho caras pentagonales, posteriormente cadenas y planos hasta llegar a la configuración definitiva que contiene un sistema en dos dimensiones con canales entrecruzados con anillos de 10 miembros controlando el tamaño de poro. Para el caso de la zeolita ZSM-11 ambos sistemas de canales son rectos mientras que para la zeolita ZSM-5 uno de ellos es recto y el otro sinusoidal. Para la zeolita Y, los tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- se agrupan en los vértices de un octaedro truncado denominado caja sodalita. Cuatro cajas sodalita se unen en una configuración tetraédrica alrededor de una quinta caja sodalita mediante prismas hexagonales. La combinación regular de estas unidades conlleva a la configuración tridimensional de poro grande constituida por anillos de doce miembros (apartado 2.6.3. de la introducción).

Se puede deducir de la tabla 6.32 que los catalizadores seleccionados corresponden a zeolitas de tamaño de poro medio (HZSM-5 y HZSM-11) y tamaño de poro grande (HY).

Jacobs y col. (1981), estudiaron diferentes reacciones de isomerización y craqueo de n-decano sobre las mismas zeolitas seleccionadas en este trabajo. Llegaron a la conclusión que las únicas diferencias en actividad y selectividad que existen en el caso de las zeolitas pentasil (HZSM-5 y HZSM-11) se deben exclusivamente a diferencias geométricas.

Ambas zeolitas poseen semejante acidez, ligeramente superior para la HZSM-5, y por supuesto muy inferiores a la acidez de la HY debido a su relación directa con el contenido en aluminio. En definitiva para estas tres zeolitas, sin olvidar la acidez y la fuerza ácida de sus centros activos relacionados con la razón Si/Al, la selectividad de forma provocada por sus estructuras juega un papel decisivo en la actividad y selectividad catalítica.

Con el fin de determinar y comprender el efecto de cada uno de los catalizadores tipo zeolita seleccionados en la síntesis de MTBE, se estudió la influencia de las variables de operación en los parámetros característicos de reacción y en la distribución de productos.

1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR

En las figuras 6.32 a 6.34 se representan la distribución de productos y parámetros característicos de reacción para los tres catalizadores tipo zeolita. Dichos experimentos se realizaron variando la relación molar $\text{MeOH}/\text{IC}_4^-$, manteniendo constante el resto de variables de operación (tabla 5.27 a 5.29). Se puede observar que para los tres catalizadores el rendimiento en MTBE disminuye con la razón molar, siendo este descenso de menor importancia en el caso de la zeolita HZSM-11; nótese que la caída de actividad no supera el 11% en comparación al descenso del 44% y 61% obtenido con las zeolitas HZSM-5 y HY, respectivamente. Semejantes tendencias fueron notificadas por otros investigadores. (Kim y col. 1988, 1989).

Los resultados obtenidos pueden ser explicados por las diferentes velocidades de difusión de los reactivos y que directamente están relacionados con la selectividad de forma de la zeolita. El tamaño de poro de la HZSM-5 ($5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$ y $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$) y HZSM-11 ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$) (Olson y col. 1981) permiten la rápida difusión en el interior de los poros de las moléculas de metanol $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}$ de tamaño mientras que la difusión de las moléculas de isobuteno con un tamaño de $3.9 \times 5.4 \text{ \AA}$ están más restringidas. Por lo tanto una molécula de isobuteno migrando en el interior de la zeolita puede encontrar un exceso de moléculas de metanol adsorbidas en los poros, que podrían formar DME vía deshidratación de ellas mismas, y/o reaccionar con una molécula de isobuteno para formar MTBE. Según los resultados obtenidos el paso limitante de la reacción es la protonación del isobuteno, pues un aumento en la concentración de metanol induce en todos los casos un descenso en el rendimiento en MTBE.

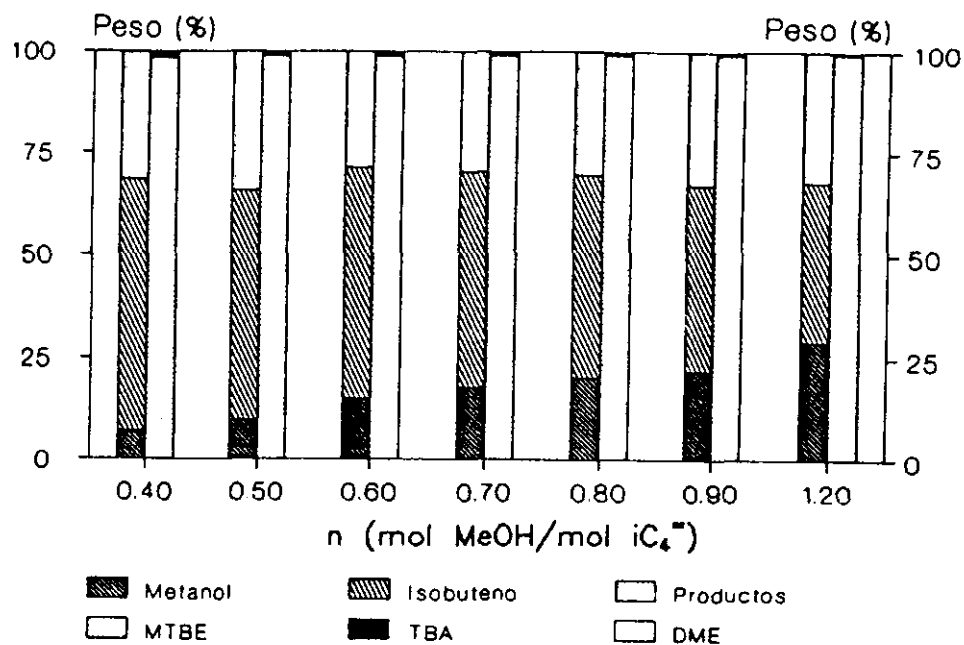
En el caso de la zeolita HZSM-5 (figura 6.32) este descenso en el rendimiento parece estabilizarse para valores de n superiores a 0.8 donde la concentración de metanol parece no influir en la velocidad de reacción (Tejero y col., 1989). Cabe destacar que no se forman C_8^- como consecuencia de la estructura de canales y del tamaño de poro de la HZSM-5 (Kim y col., 1988, 1989; Pien, 1990). Igualmente se observa la formación de TBA y DME que disminuye con la razón molar. El TBA se forma a partir de las moléculas de agua generadas en la deshidratación del metanol, reacción favorecida por la existencia de centros ácidos fuertes (Kim y col., 1989; Meunier, 1991).

En definitiva, la actividad de la HZSM-5 en el intervalo de razones molares estudiado, parece estabilizarse para una relación molar metanol/isobuteno de 0.8 después de sufrir un descenso del 44%. La selectividad a MTBE aumenta con la razón molar.

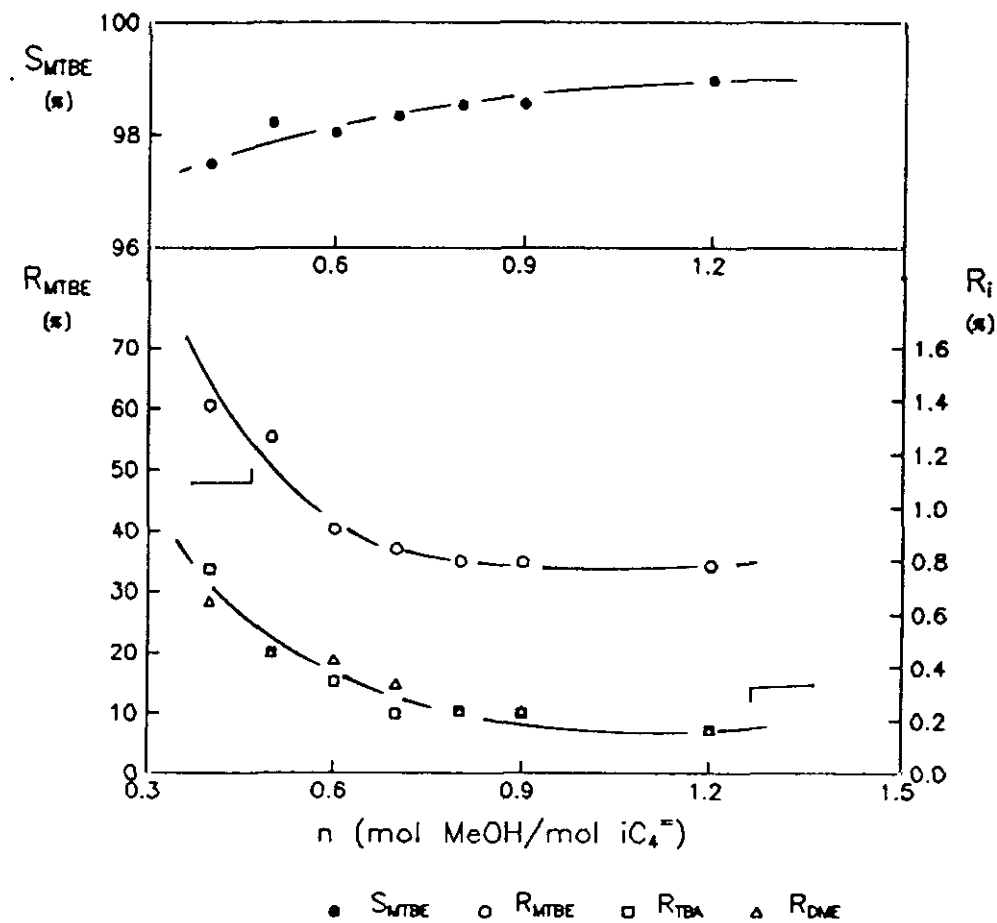
La variación en el rendimiento en MTBE en el caso de utilizar como catalizador HZSM-11 (figura 6.33) es menos acentuada. Se puede deducir de los resultados que la difusión no está tan limitada como en la HZSM-5. El sistema de canales rectos parece beneficiar no sólo al transporte de isobuteno sino a las reacciones de dimerización. Jacobs y col. (1981), informan que las únicas diferencias en actividad catalítica encontradas entre la HZSM-5 y la HZSM-11 son fundamentalmente debidas a las diferencias geométricas que existen a nivel de las intersecciones y/o la participación de los canales sinusoidales de la HZSM-5 en la formación de intermedios de reacción. De igual forma, en la HZSM-5 todas las cavidades son equivalentes mientras que en la HZSM-11 hay dos tipos de cavidades, unas que son idénticas a las de la HZSM-5 y otras que tienen un 30% más de volumen. Esto puede explicar la formación de C_8^+ y la mayor desactivación observada en esta zeolita.

El aumento de la razón molar desfavorece la formación de subproductos. El exceso de MeOH evita las reacciones secundarias que en este caso son ávidas de centros ácidos fuertes, ya que la molécula de metanol presenta ventajas difusionales en el interior de la zeolita comparada con la molécula de isobuteno y por tanto cualquier molécula de isobuteno encontrará un exceso de metanol absorbido sobre los centros ácidos reduciendo las posibilidades de las reacciones de dimerización e hidratación del isobuteno. El rendimiento en C_8^+ decrece ya que al disminuir la concentración de isobuteno, éste es más susceptible de reaccionar con el metanol formando MTBE que oligomerizarse el mismo. En consecuencia el rendimiento en C_8^+ desciende con la razón molar, aumentando la selectividad a MTBE.

Para la zeolita HY (figura 6.34) el efecto de la razón molar es claro, su aumento provoca un drástico descenso del rendimiento en MTBE. En este catalizador de poro grande (7.4 Å) no existe ningún tipo de limitación difusional de los reactivos para acceder a los centros ácidos. Las variaciones en los rendimientos de MTBE y C_8^+ son debidos exclusivamente a cambios en la concentración de los reactivos, nótese como al descender la razón molar, desciende en la misma proporción los rendimientos de MTBE y C_8^+ manteniéndose constante la selectividad a MTBE.



a) Distribución de productos.

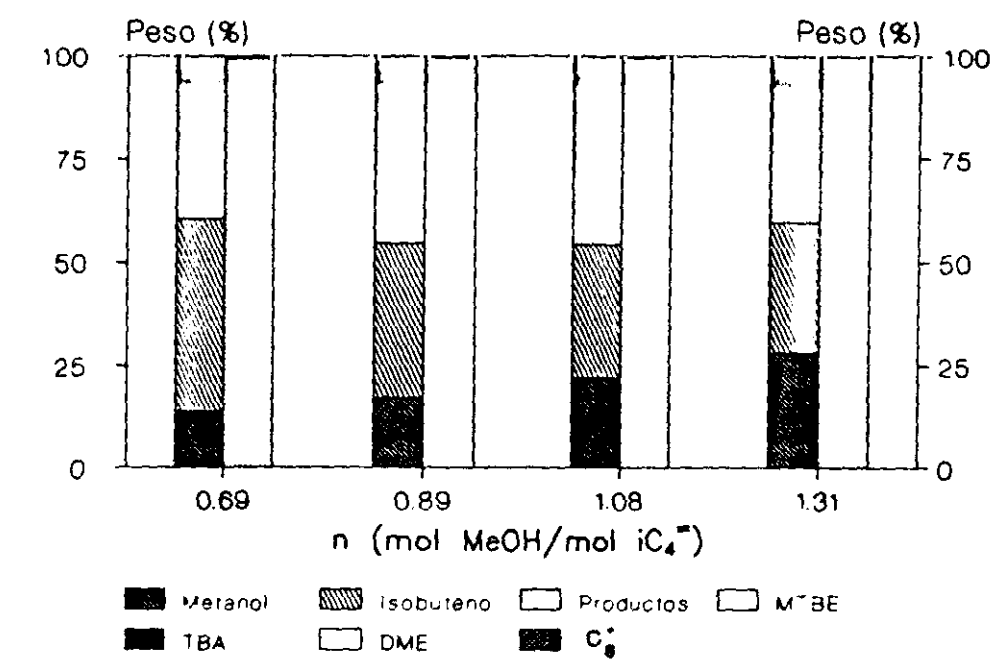


b) Parámetros característicos de reacción.

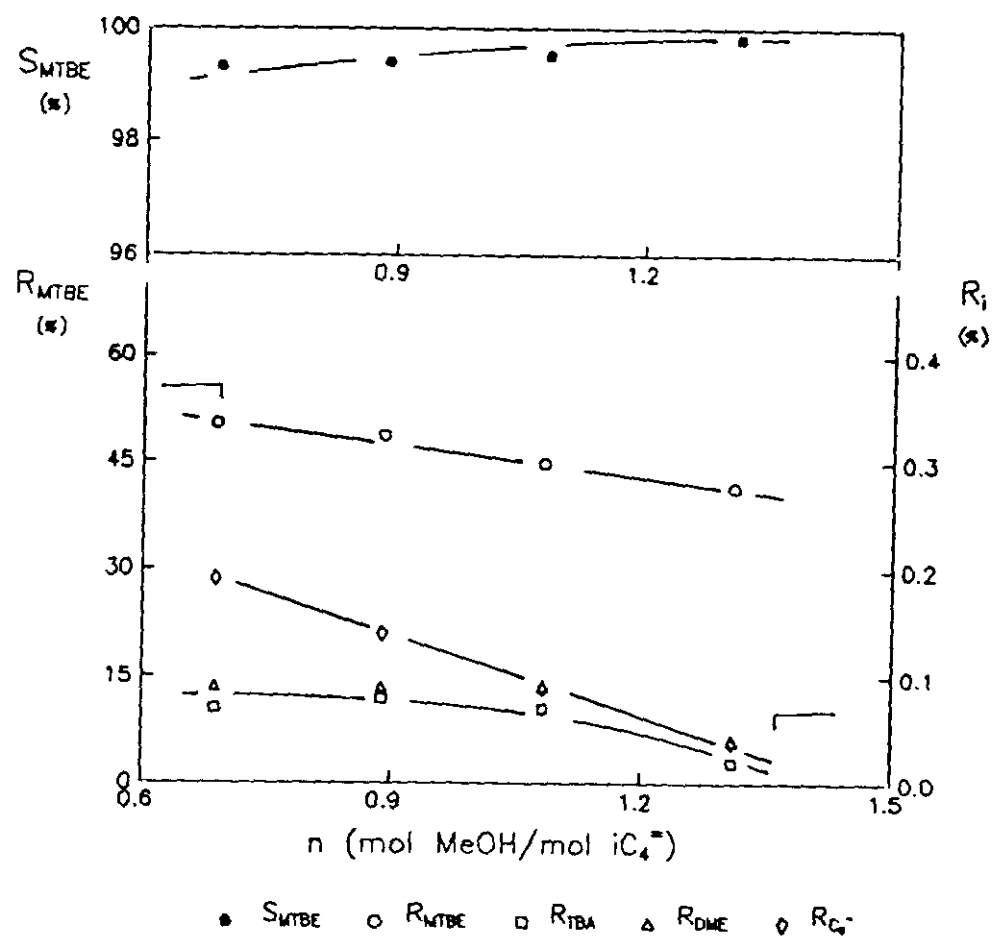
Figura 6.32

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.

HZSM-5. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 1.8h$



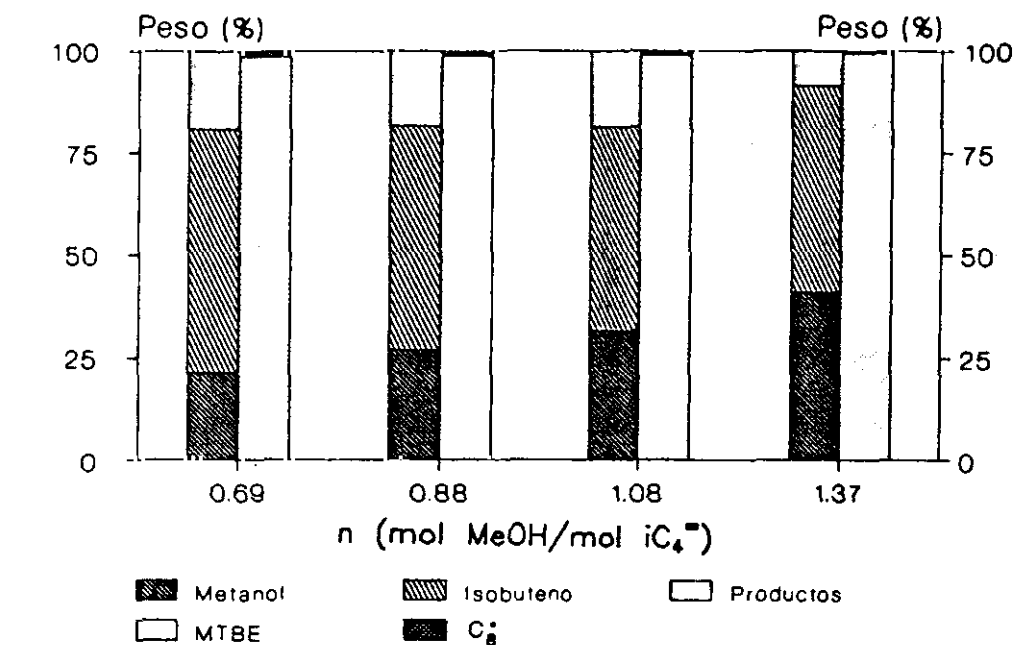
a) Distribución de productos.



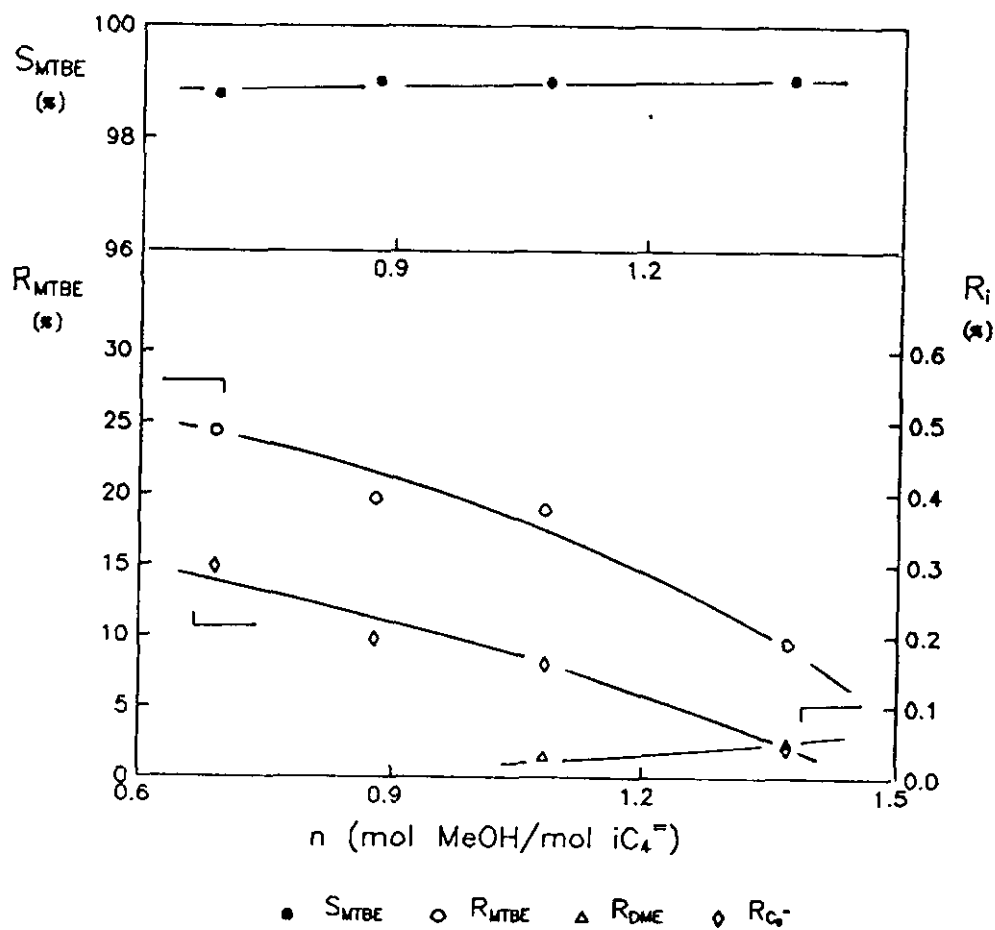
b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.33

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.
 HZSM-11. T_r = 80°C, M/A = 1.5h



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.34

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.

HY. $T_r = 100^\circ C$, $M/A = 1.5h$

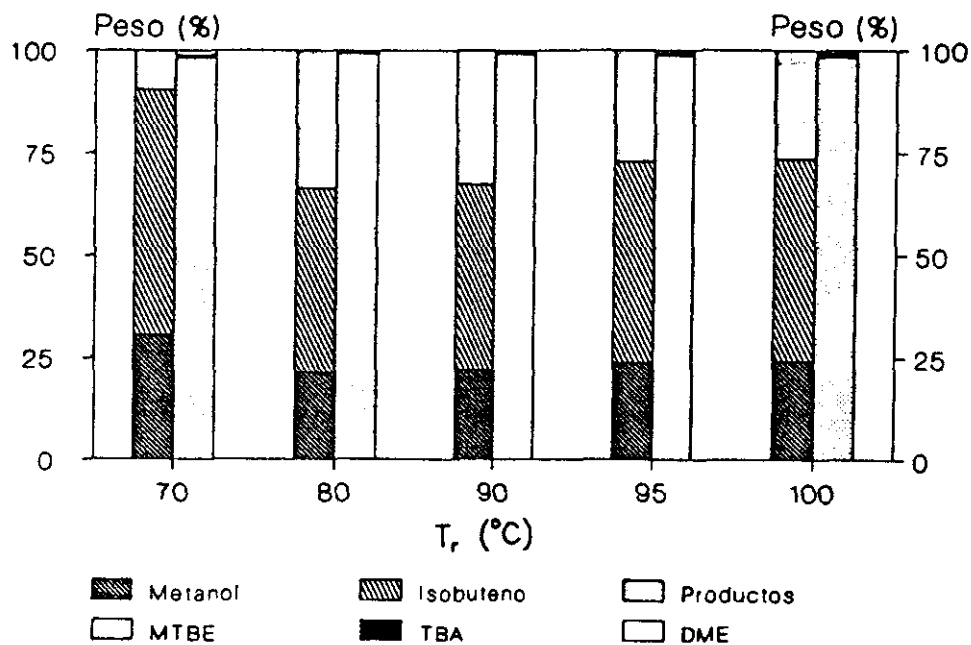
Es evidente que un exceso de metanol inhibe la protonación del isobuteno ocasionando el descenso en el rendimiento en MTBE y C_8^m y por otro lado favoreciendo la formación de DME.

En definitiva para los catalizadores tipo zeolita seleccionados un aumento de la razón molar ocasiona un descenso del rendimiento en MTBE así como en la formación de subproductos, obteniéndose selectividades crecientes. Con la zeolita HZSM-5 no se observa la formación de oligómeros de isobuteno.

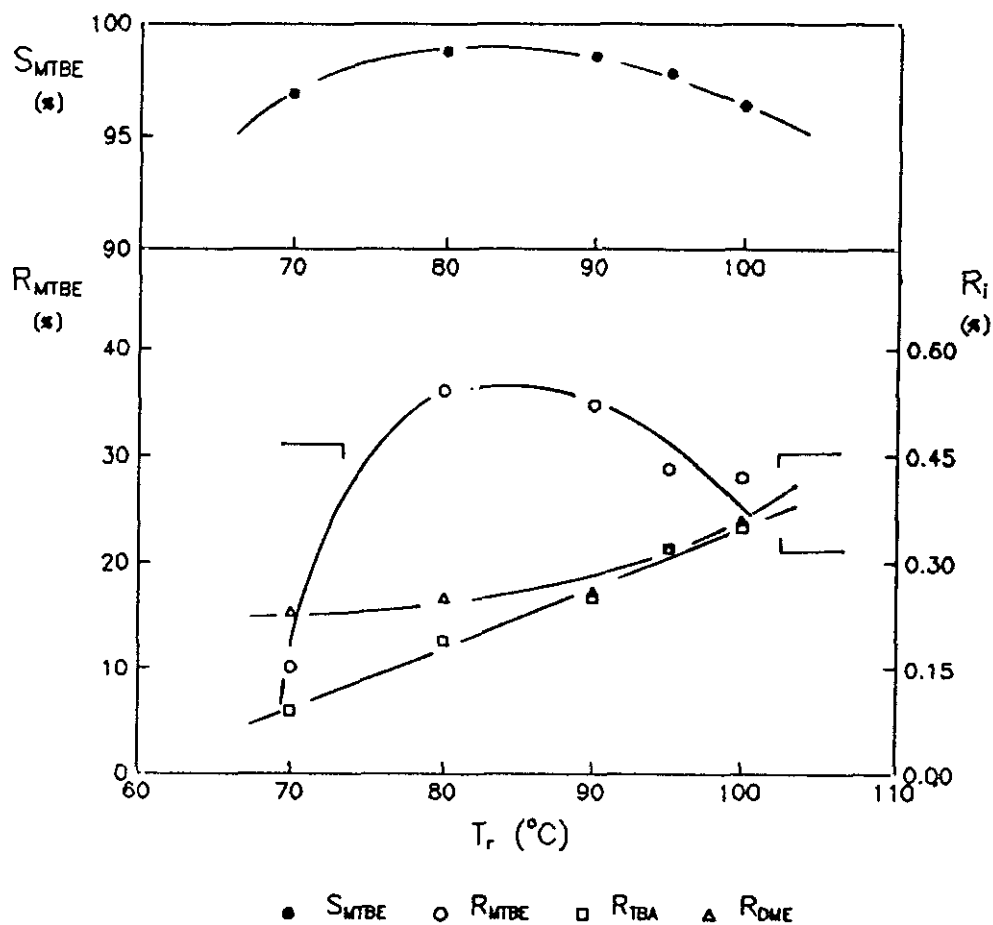
11) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Con el fin de determinar la influencia de la temperatura sobre la distribución de productos utilizando las diferentes zeolitas como catalizador, se realizaron tres series de experimentos variando la temperatura de reacción, manteniendo constante el resto de variables de operación (tabla 5.30 a 5.32). En las figuras 6.35 a 6.37 se representa la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción para las zeolitas HZSM-5, HZSM-11 y HY.

La reacción de síntesis de MTBE es reversible, altamente exotérmica ($\Delta H_{298}^{\circ} = -16.25$ kcal/mol) y muy sensible a la temperatura de reacción. Para los tres catalizadores, en el intervalo de temperaturas estudiado, se observa un máximo en el R_{MTBE} debido a la existencia de dos fenómenos contrapuestos. Un aumento de la temperatura ocasiona un descenso en el rendimiento en MTBE ya que al tratarse de una reacción exotérmica, el equilibrio está favorecido por la disminución de la temperatura. Sin embargo a bajas temperaturas la velocidad de reacción es muy lenta disminuyendo el rendimiento en MTBE, hecho muy acusado en el caso de las zeolitas HZSM-5 y HY. Esta zona máxima se encuentra alrededor de los 80°C para los catalizadores tipo zeolita pentasil y alrededor de los 100°C para la zeolita HY.



a) Distribución de productos.

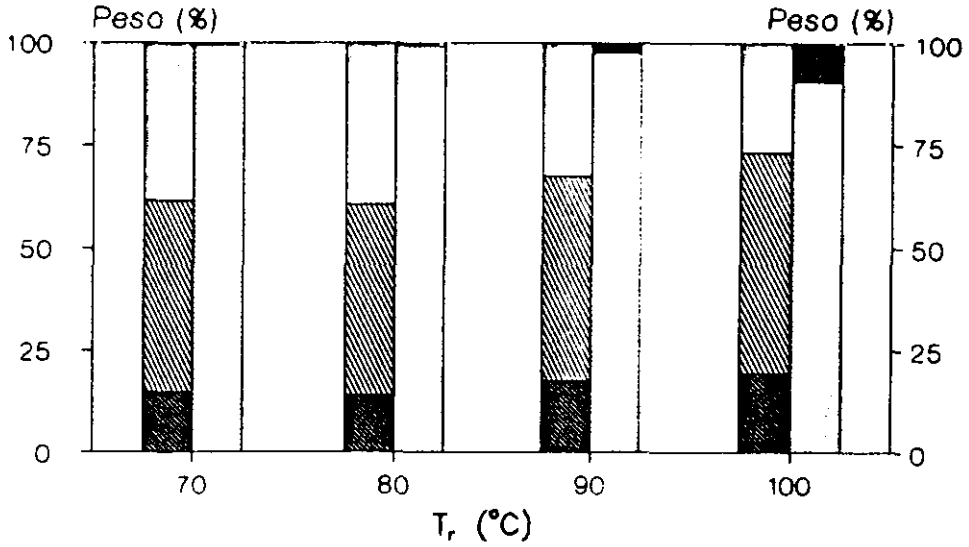


b) Parámetros característicos de reacción.

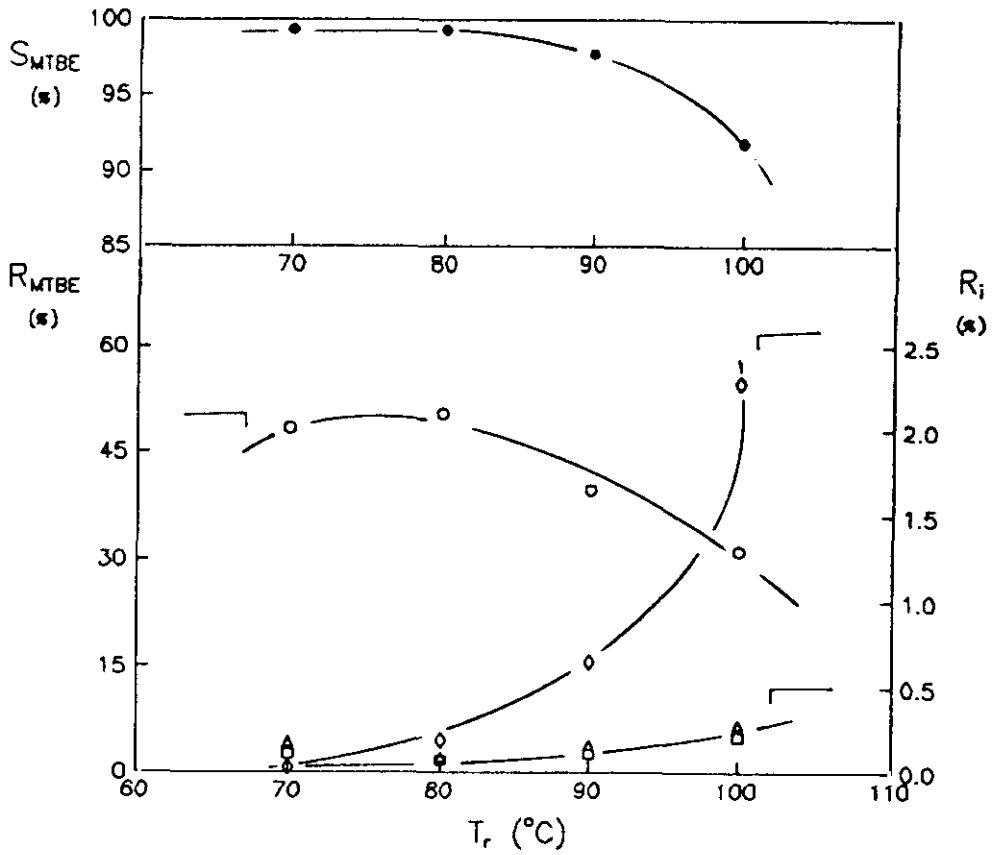
Figura 6.35

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

HZSM-5. $M/A = 1.8h$, $n = 0.9$



a) Distribución de productos.

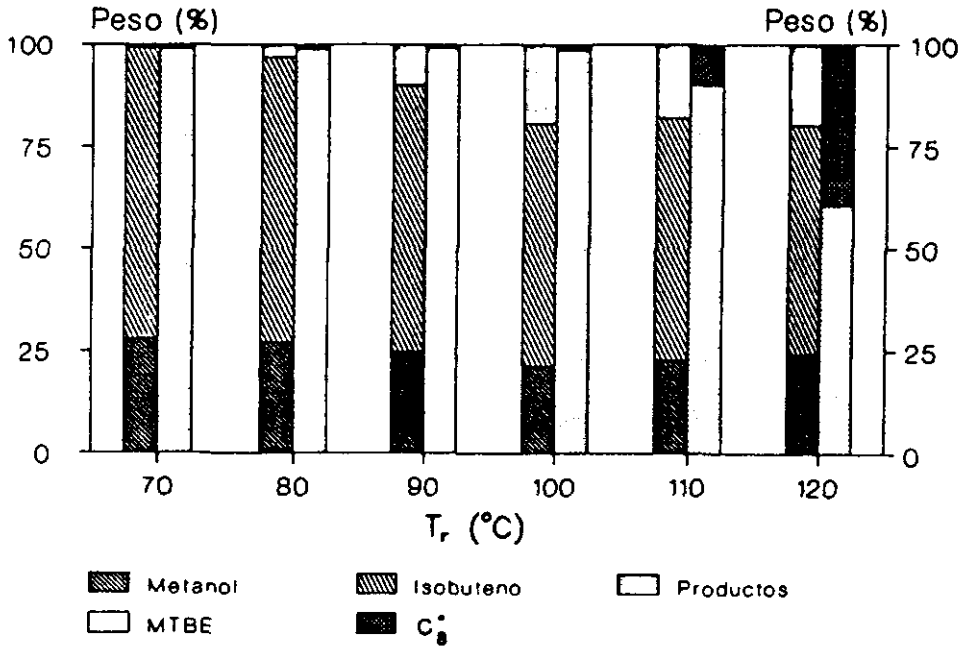


b) Parámetros característicos de reacción.

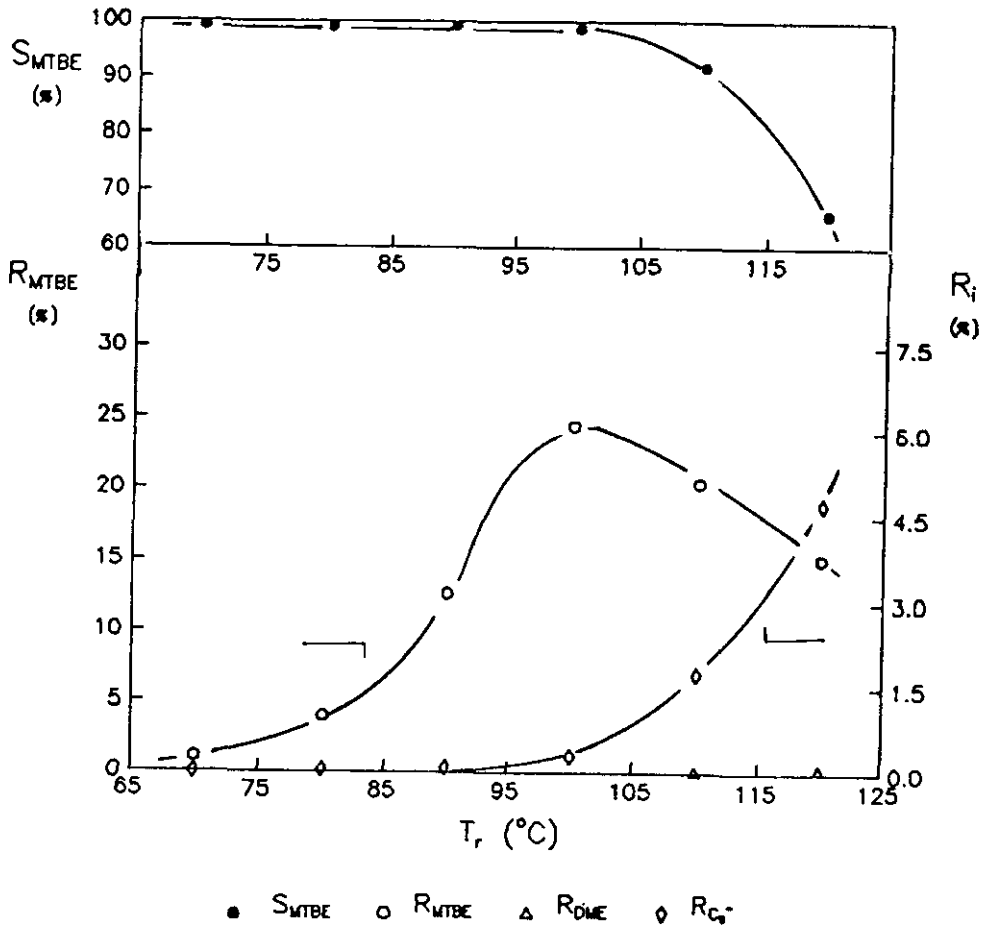
Figura 6.36

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

HZSM-11. M/A = 1.5 h, n = 0.7



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.37

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

HY. M/A = 1.5 h, n = 0.7

De igual forma se observa que la actividad de las reacciones secundarias se ve incrementada por la temperatura, fundamentalmente la reacción de formación de C_8^+ observada exclusivamente en las zeolitas HZSM-11 y HY. Por lo tanto, en todos los casos la selectividad a MTBE disminuye con la temperatura pues se incrementan las reacciones secundarias. Semejantes tendencias fueron encontrados por otros autores (Kim y col. 1988, 1989)

111) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

En las figuras 6.38 a 6.40 se representan la distribución y rendimiento en productos, así como la selectividad a MTBE de los experimentos realizados variando el tiempo espacial y manteniendo constantes el resto de las variables de operación para las tres zeolitas seleccionadas (tabla 5.33 a 5.35).

Para los tres catalizadores se observa un máximo en el rendimiento en MTBE. El aumento del tiempo espacial facilita la adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador aumentando el rendimiento en MTBE, mientras que un tiempo espacial elevado desplaza el equilibrio hacia los reactivos, favoreciendo la descomposición de MTBE formado (Tejero, 1989).

Con los catalizadores tipo pentasil se obtienen semejantes rendimientos en TBA y DME. La dimerización del isobuteno solo se produce en las zeolitas HZSM-11 y HY, siendo en esta última su rendimiento prácticamente por debajo del 1% y por tanto la selectividad es próxima al 100%. Con la zeolita HZSM-5 la selectividad a MTBE experimenta un máximo, que coincide con el del rendimiento en MTBE. Por el contrario para la zeolita HZSM-11 la selectividad se estabiliza para tiempos espaciales superiores a 1.7 h.

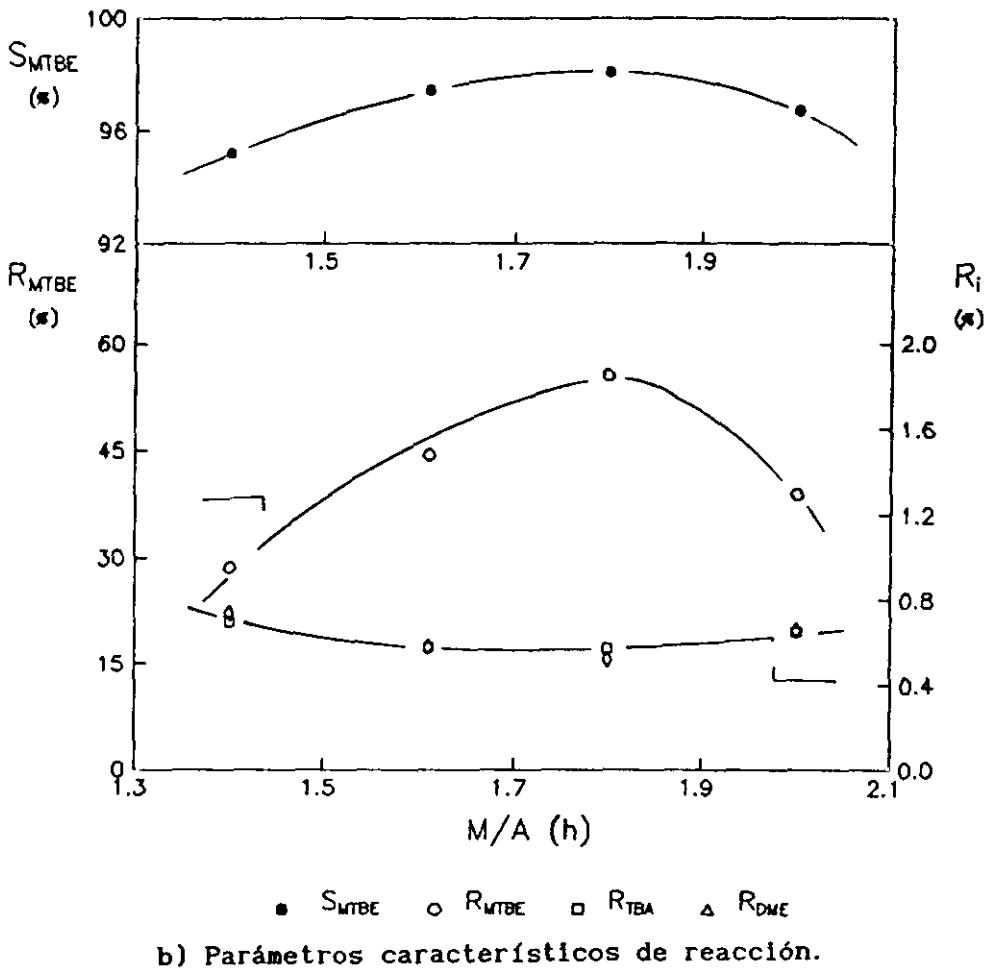
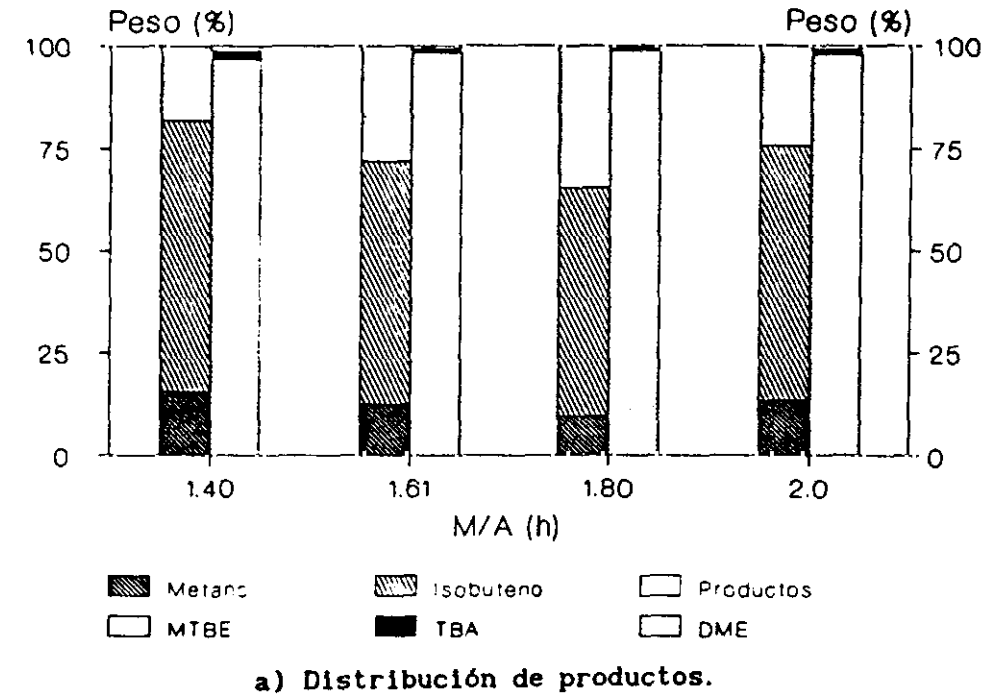
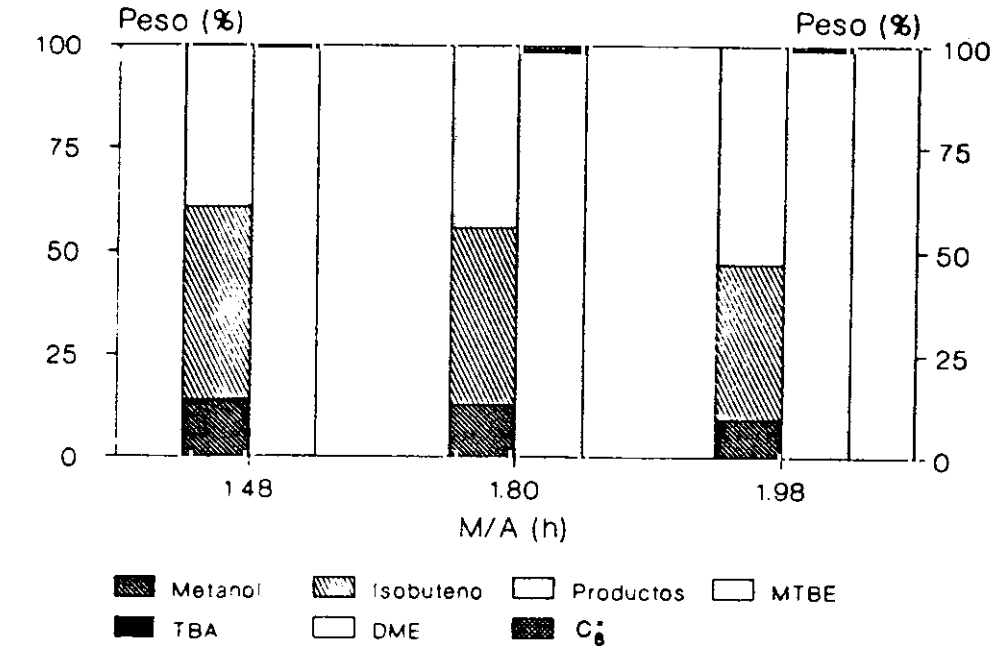


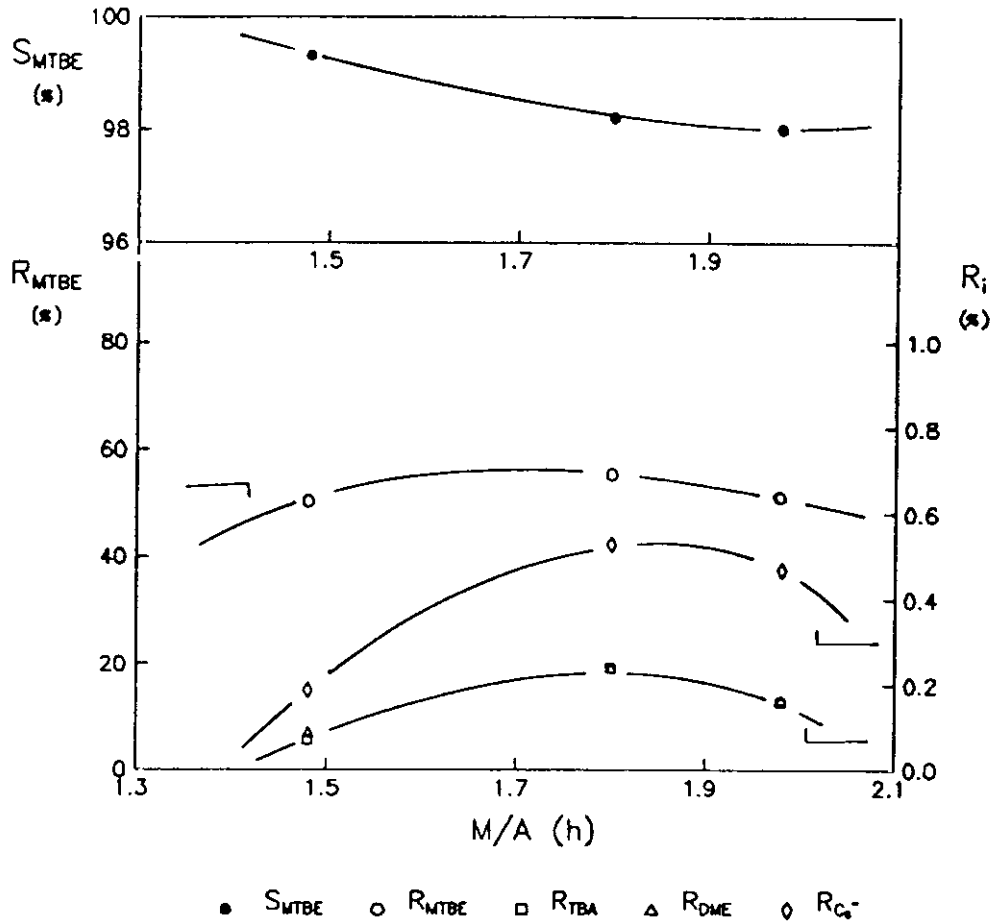
Figura 6.38

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

HZSM-5. $T = 90^{\circ}C$, $n = 0.5$



a) Distribución de productos.

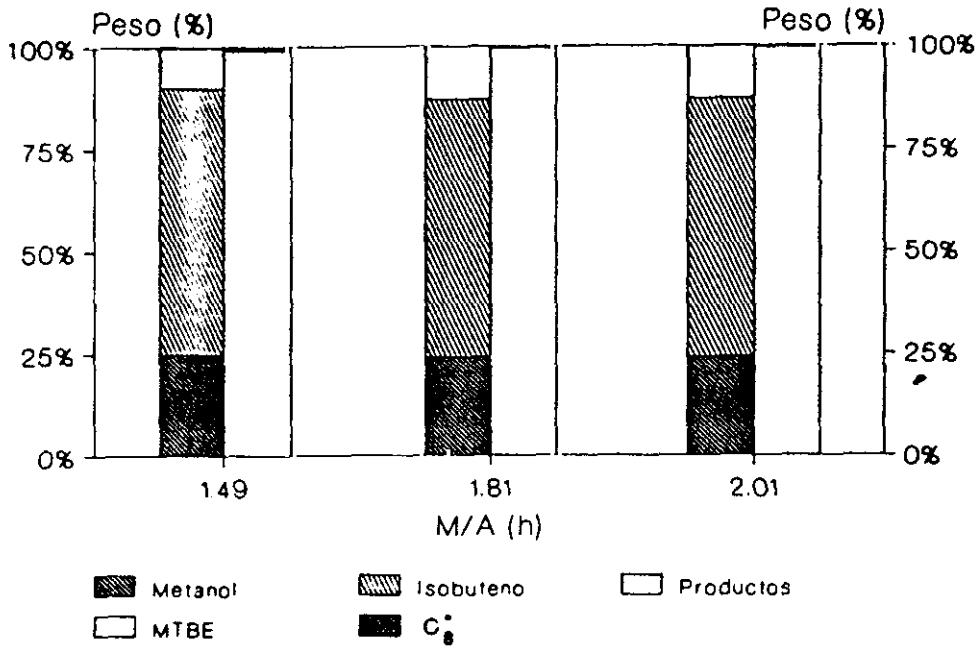


b) Parámetros característicos de reacción.

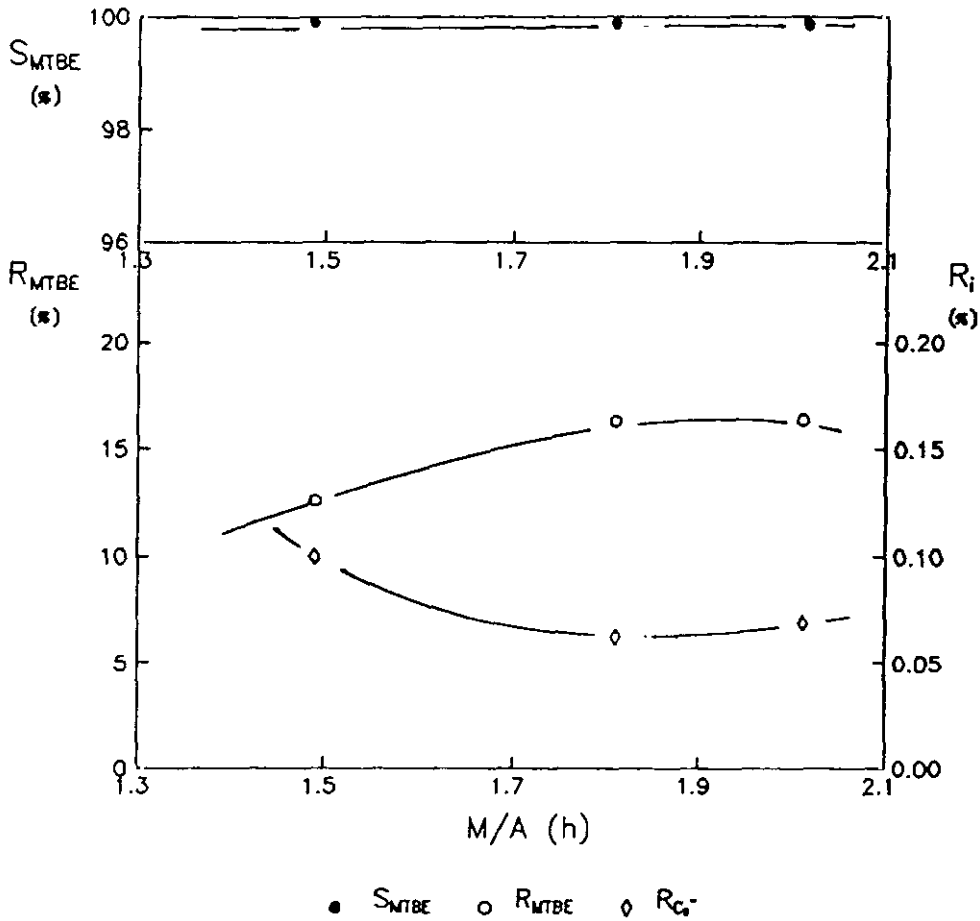
Figura 6.39

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

HZSM-11. T_r = 80°C, n = 0.5



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.40

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

HY. T_r = 100°C, n = 0.7

A fin de contrastar la actividad e influencia en la conversión y selectividad del proceso de los catalizadores tipo zeolita HZSM-5, HZSM-11 y HY, sería necesario comparar los resultados obtenidos con cada uno de ellos en las condiciones de operación más favorables.

Teniendo en cuenta que exclusivamente en el caso de la zeolita HZSM-5 se ha procedido a una optimación de las variables de operación, se hizo obligado estimar las condiciones de operación en las que utilizando como catalizador HZSM-11 y HY se obtuvieran los rendimiento en MTBE y selectividad a MTBE más elevados. Para ello se ha utilizado los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de las variables (tablas; 5.28 y 5.29, 5.31 y 5.32, 5.34 y 5.35).

En la tabla 6.33 se resumen los resultados obtenidos al optimizar las variables de operación para cada uno de los catalizadores.

TABLA 6.33

Estudio de las variables de operación.

Resultados de la optimación de las variables de operación.

Catalizador	HZSM-5	HZSM-11	HY
Optimación RMTBE			
Razón molar	0.5	0.7	0.7
Temperatura (°C)	82.0	79.0	105.0
Tiempo espacial (h)	1.8	1.7	1.9
RMTBE	56.5	54.3	20.5
SMTBE	98.3	98.3	94.5
$Rc_8^=$	0.0	0.5	1.2
RTBA	0.5	0.2	0.0
RDNE	0.5	0.2	0.0

De dicha tabla se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La zeolita HZSM-5 proporciona al igual que la zeolita HZSM-11 los rendimientos más elevados, pero a diferencia de ésta, no se produce la reacción de dimerización del isobuteno. No obstante se obtienen con ambos catalizadores selectividades a MTBE semejantes.
- Con el catalizador HY se obtiene el rendimiento en MTBE más bajo, la actividad del mismo en la síntesis del MTBE es prácticamente un 60% de la que poseen cualquiera de los otros dos catalizadores.
- Con la zeolita de poro grande, HY, se obtiene como único subproducto diisobuteno pero en una extensión tal que la selectividad a MTBE es la menor obtenida.
- La cantidad total de subproductos no deseados con las zeolitas de poro medio, HZSM-5 y HZSM-11, es semejante no observándose la presencia de C_8^+ en el caso de la zeolita HZSM-5, hecho que impide la desactivación por formación de oligómeros.
- Las condiciones óptimas de operación para las zeolitas pentasil son muy semejantes. En el caso de HY se puede observar que la temperatura de reacción más favorable es superior a las obtenidas con las otras zeolitas. Esto implica una mayor velocidad de reacción pero a su vez se favorece la reacción de oligomerización provocando una caída de la selectividad.

Por todo ello se puede considerar la HZSM-5 y la HZSM-11 como las zeolitas que presentan mayores ventajas para utilizar como catalizador en la síntesis de MTBE a partir de metanol e isobuteno en fase gas. No obstante, teniendo en cuenta su superior actividad, la no formación de diisobuteno así como la mayor resistencia a la desactivación en el periodo de tiempos estudiado se seleccionó el catalizador basado en la zeolita HZSM-5 como el más idóneo, entre los catalizadores tipo zeolita estudiados, para analizar la síntesis de MTBE en fase líquida.

6.2. SINTESIS DE MTBE EN FASE GASEOSA CON AMBERLITAS

Entre las diferentes resinas de intercambio iónico con carácter ácido se seleccionaron como catalizadores de la síntesis de MTBE la amberlita 15, XN-1010 e IR-120, cuyas características y propiedades más importantes se resumen en el apartado 9.1.2. del apéndice.

6.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objeto fundamental de los experimentos previos fue determinar el intervalo de las condiciones de operación que permitiera la obtención de resultados reproducibles, comprobándose nuevamente el buen funcionamiento de la instalación y determinándose el error del procedimiento experimental utilizado.

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

A fin de comprobar una vez más el grado de reproducibilidad del método experimental se realizaron tres experimentos comparativos, en las mismas condiciones de reacción utilizando como catalizador amberlita 15. En la figura 6.41 se representan los resultados obtenidos para estos experimentos (tabla 5.36).

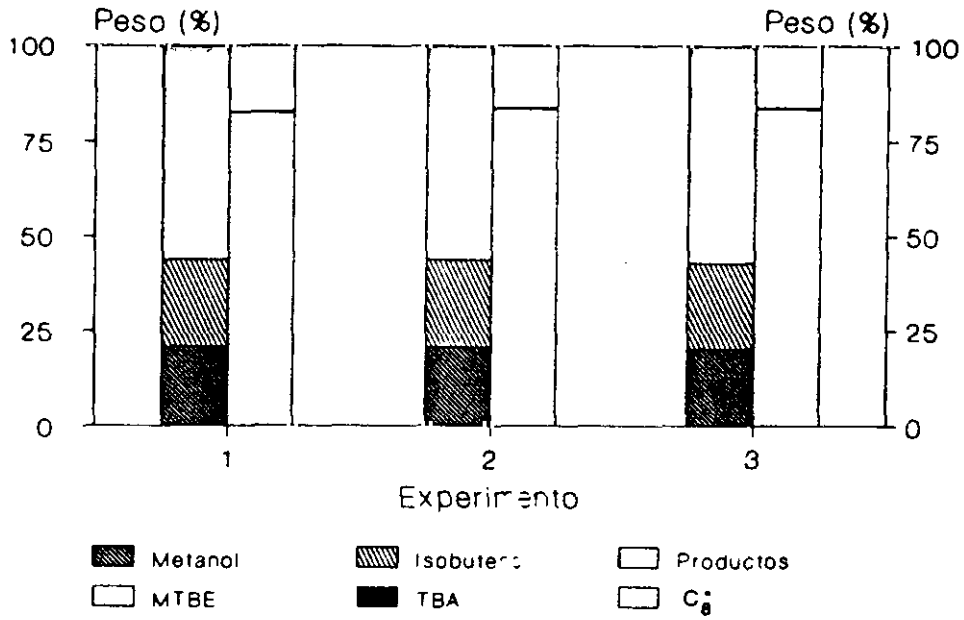
En la tabla 6.34 se resumen los valores obtenidos al aplicar el test de confianza T-Student a cada uno de los parámetros de reacción de los tres experimentos realizados.

Tabla 6.34

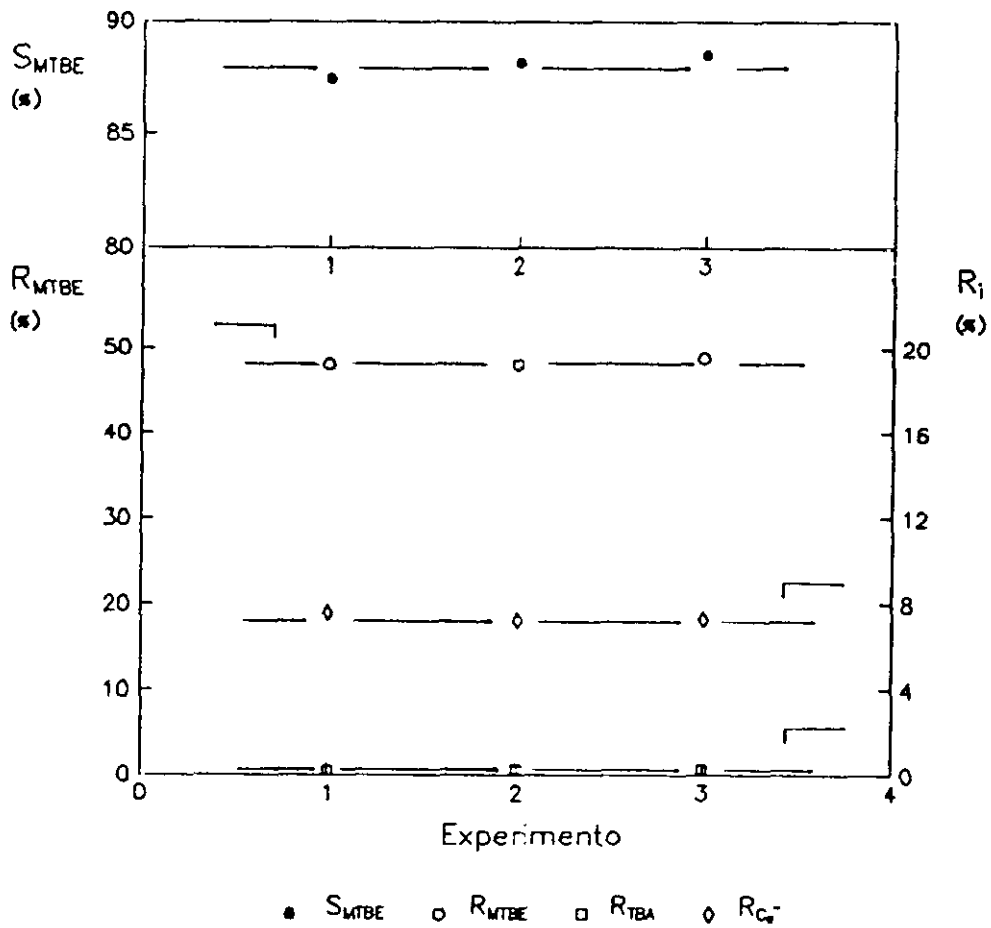
Experimentos previos. Reproducibilidad de resultados.
Prueba de confianza T-Student para los parámetros de reacción.

Variable	Desviación típica de la media (s) $\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Error estándar de la media (σ_m) $\frac{s}{\sqrt{n}}$	Parámetro t-Student (t) $\frac{(x_i - \bar{x})/n}{\sigma_m}$	Probabilidad
R _{MTBE}	0.424	0.245	1.322	> 99
R _{TBA}	0.038	0.022	1.324	> 99
R _{C₈}	0.204	0.118	1.319	> 99
S _{MTBE}	0.291	0.168	1.309	> 99

De los resultados obtenidos se deduce que cada uno de los valores de los parámetros de reacción tiene una probabilidad superior al 99% de encontrarse dentro del intervalo definido por su media \pm desviación típica, por lo tanto considerando además el margen de error propio del método análisis utilizado, el test T-Student vuelve a poner de manifiesto la buena reproducibilidad de los resultados conseguida con la instalación y el procedimiento experimental empleado.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.41

Experimentos previos. Reproducibilidad de resultados.

Amberlita 15. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.06$.

11) VIDA DEL CATALIZADOR

Entre las diferentes causas de desactivación de las resinas de intercambio iónico se encuentran:

- Pérdida de centros activos a temperaturas superiores a los 110°C.
- Envenenamiento del catalizador provocado por compuestos básicos o catiónicos que neutralizan los grupos ácidos o bien intercambian iones con ellos.
- Deposición superficial de productos formados durante la reacción, bien sobre los centros activos del catalizador o bloqueando las entradas a los poros.

A fin de determinar la vida de los catalizadores se ha investigado la influencia del tiempo de operación sobre la actividad de los mismos. Se han realizado reacciones de larga duración para cada uno de los catalizadores, manteniéndose constantes las condiciones de operación.

En la figura 6.42 se representan los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de operación para la amberlita 15 (tabla 5.37). Se puede observar que transcurridas las dos primeras horas, necesarias para alcanzar el estado estacionario, los rendimientos en MTBE TBA y $C_8^=$ permanecen prácticamente constantes. La selectividad a MTBE igualmente se mantiene constante durante el tiempo de reacción.

Por consiguiente, puede considerarse que para las condiciones de operación estudiadas, el catalizador amberlita 15 no experimenta fenómenos de desactivación apreciables durante el tiempo de reacción considerado.

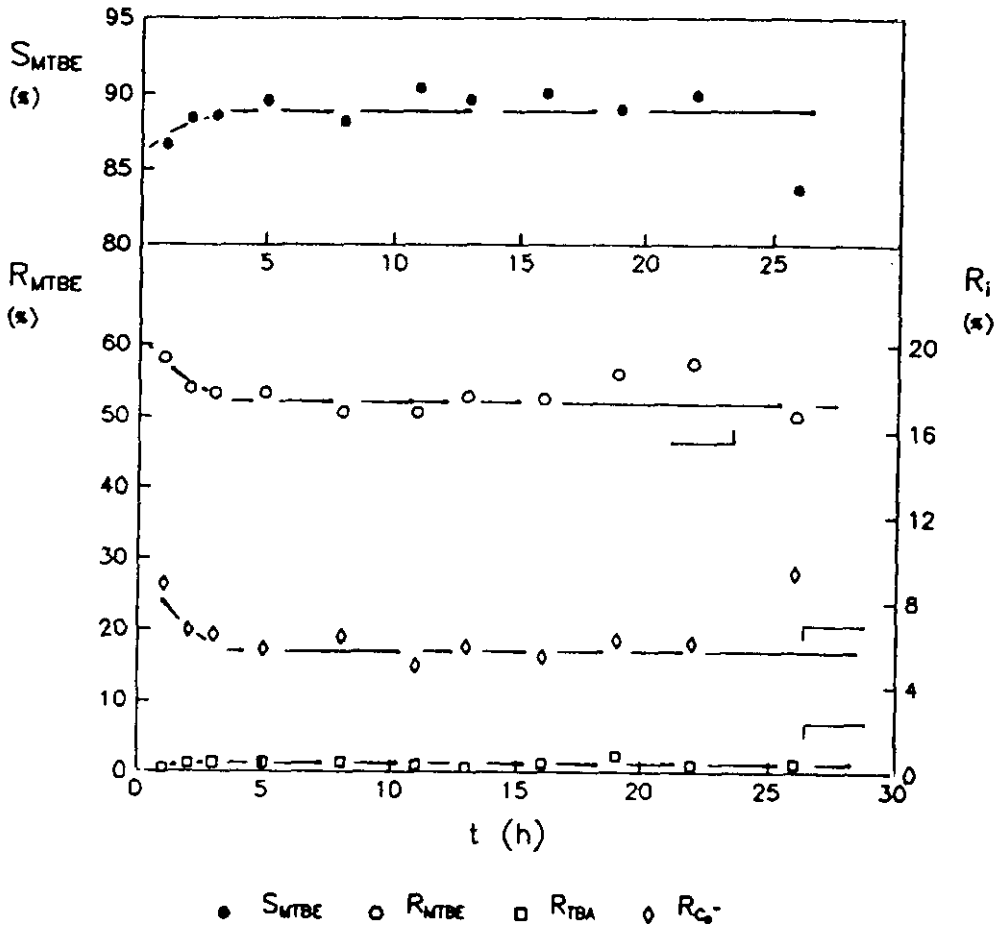


Figura 6.42

Experimentos previos. Vida del catalizador.

Amberlita 15. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.1$ h, $n = 1.10$.

A continuación se estudió la actividad catalítica de la amberlita XN-1010 en función del tiempo de reacción. En la figura 6.43 se representa los parámetros característicos de reacción obtenidos durante un experimento de 30 horas de duración (tabla 5.38). Se puede apreciar como todos los parámetros de reacción permanecen constantes con el tiempo de operación, confirmándose la nula desactivación de la amberlita XN-1010 en las condiciones estudiadas.

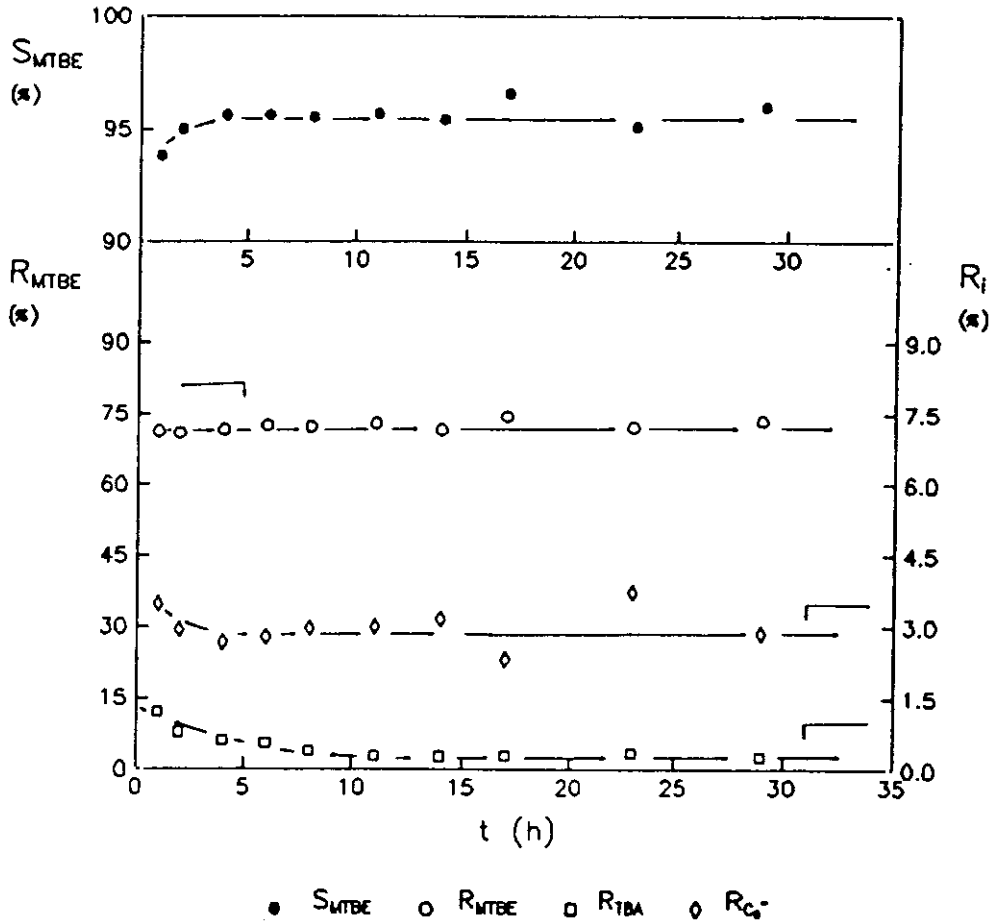


Figura 6.43

Experimentos previos. Vida del catalizador.

Amberlita XN-1010. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.1$ h, $n = 1.10$.

Por último en la figura 6.44 se representan los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de operación para la amberlita IR-120 (tabla 5.39). De los resultados obtenidos se deduce que al utilizar amberlita IR-120 como catalizador no se obtiene $C_8^=$ en los subproductos de reacción y sí DME, subproducto no detectado con la amberlita 15 y XN-1010. Dada la constancia de los parámetros de reacción se comprueba que el catalizador no pierde actividad en las condiciones de reacción estudiadas.

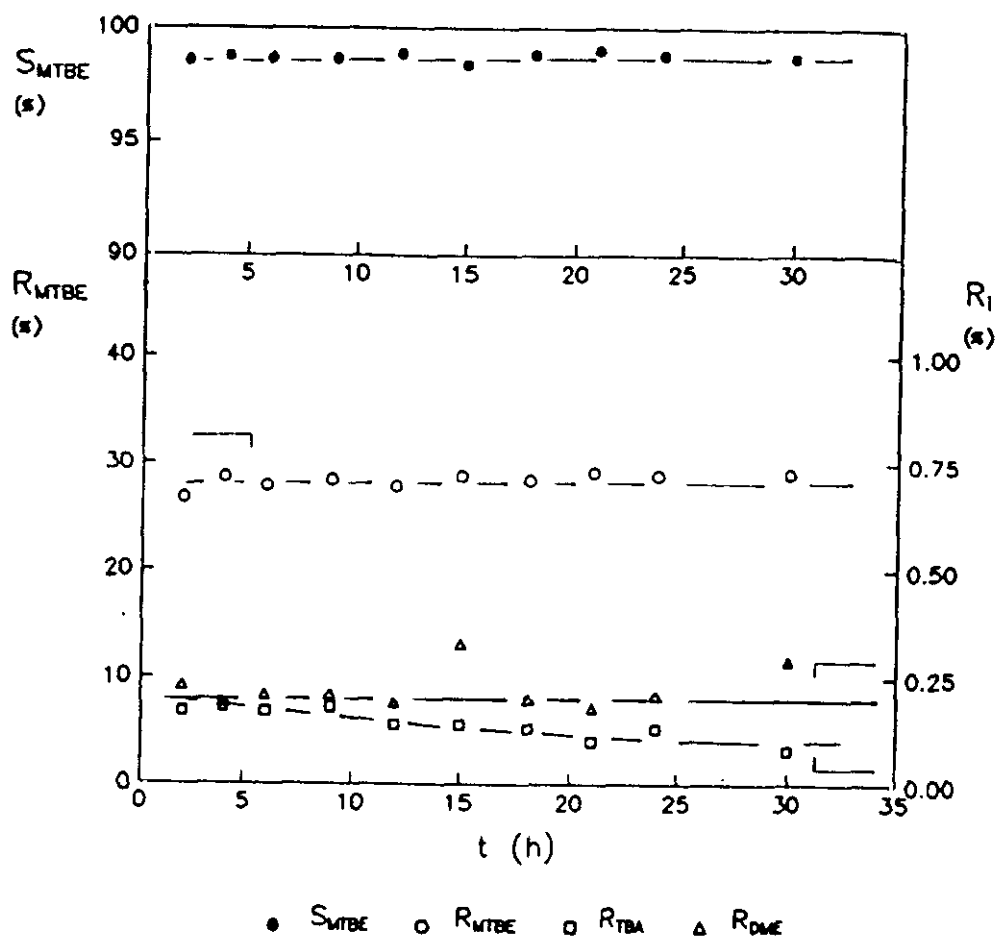


Figura 6.44

Experimentos previos. Vida del catalizador.

Amberlita IR-120. $T_r = 90^\circ\text{C}$, $M/A = 1.1$ h, $n = 1.10$.

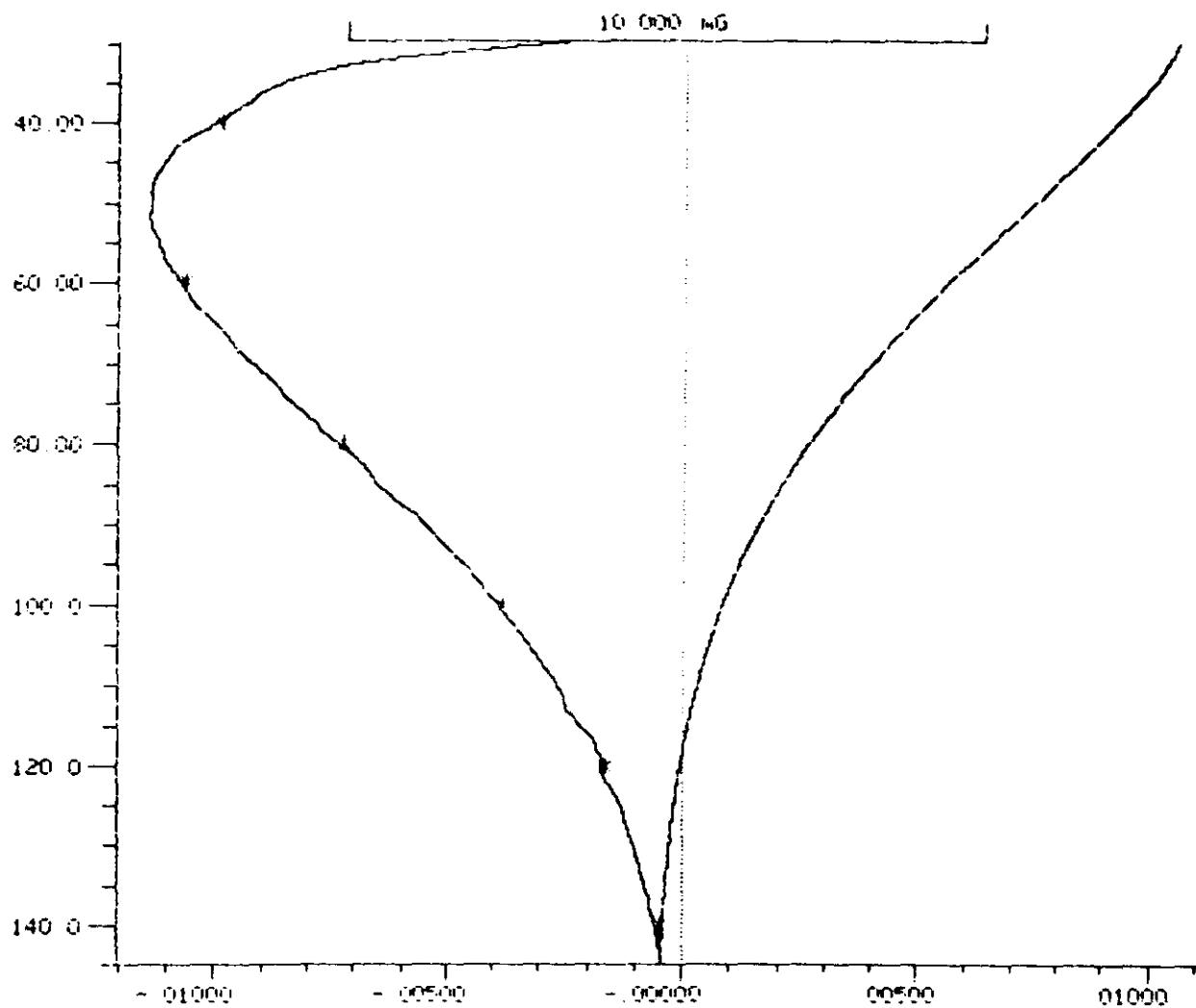
Con el fin de determinar la temperatura más adecuada en la operación de secado y teniendo en cuenta las limitaciones de temperatura aconsejables de uso de las amberlitas, se consideró oportuno realizar un análisis termogravimétrico de cada una de las resinas de intercambio iónico seleccionadas en esta investigación. Las condiciones de operación de los análisis termogravimétricos se detallan en el apartado 9.1.3. del apéndice.

En las figuras 6.45 a 6.47 se presentan los termogramas obtenidos para cada una de las resinas de intercambio iónico. Se puede observar que la eliminación completa del agua de hidratación de las amberlitas obliga a alcanzar temperaturas próximas a los 140°C, muy superior a los 110°C que es la temperatura límite aconsejada para evitar la desactivación irreversible de las resinas por pérdidas de grupos sulfónicos. Estos resultados conducen a fijar una temperatura de secado de 100°C y un tiempo de secado de 2 h.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de desactivación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los tres catalizadores tipo amberlita probados no experimentan fenómenos de desactivación apreciables durante el tiempo de reacción estudiado.
- Las amberlitas 15 y XN-1010 presentan semejante actividad y selectividad catalítica, siendo muy superiores a la experimentada con la amberlita IR-120.
- El proceso inicial de secado de los catalizadores es incompleto pues se obtiene TBA en el producto de reacción. En consecuencia se incrementará la temperatura y el tiempo de secado, asegurándose que la temperatura de secado no sobrepase los 110°C.

TEMPERATURA (°C)



DTG (mg/s)

Figura 6.45

Experimentos previos. Vida del catalizador.
Análisis termogravimétrico de la amberlita 15.

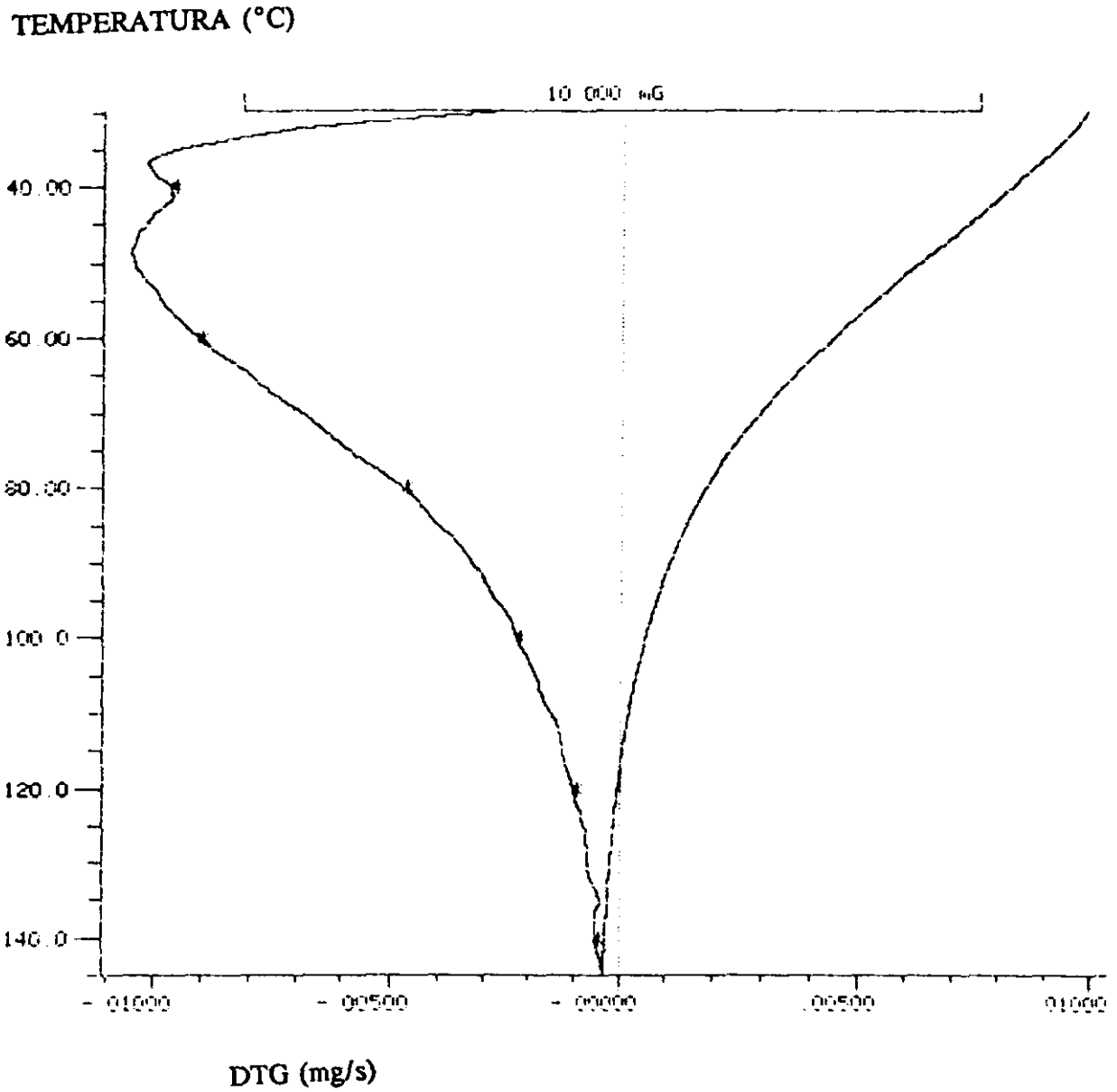


Figura 6.46

Experimentos previos. Vida del catalizador.
Análisis termogravimétrico de la amberlita XN-1010.

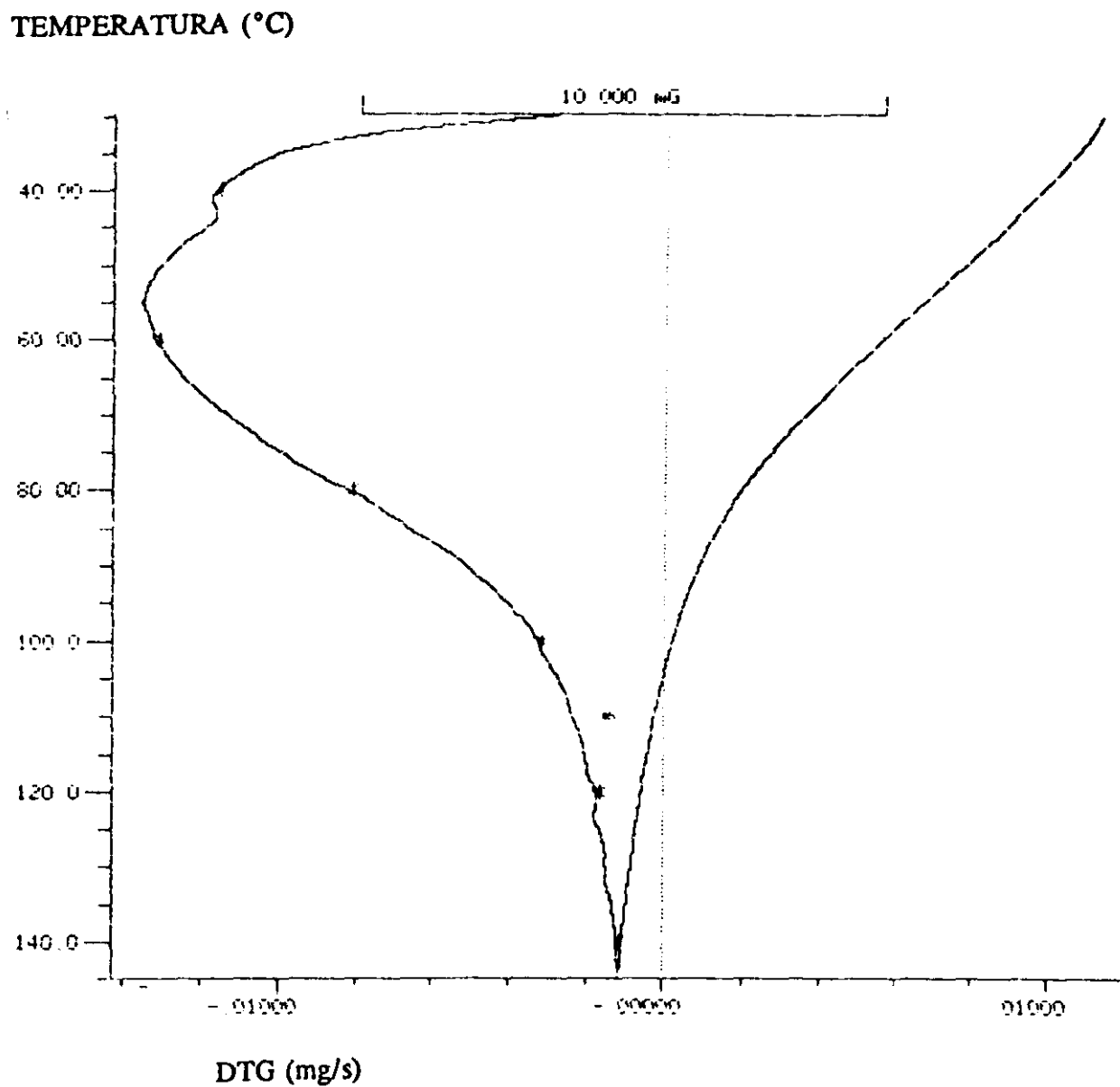


Figura 6.47

Experimentos previos. Vida del catalizador.
Análisis termogravimétrico de la amberlita IR-120.

111) TRANSFERENCIA DE MATERIA

Los fenómenos de transferencia de materia que pueden controlar las reacciones catalizadas por sólidos porosos son la difusión en la capa laminar que rodea las partículas de catalizador y la difusión a través de los poros del mismo.

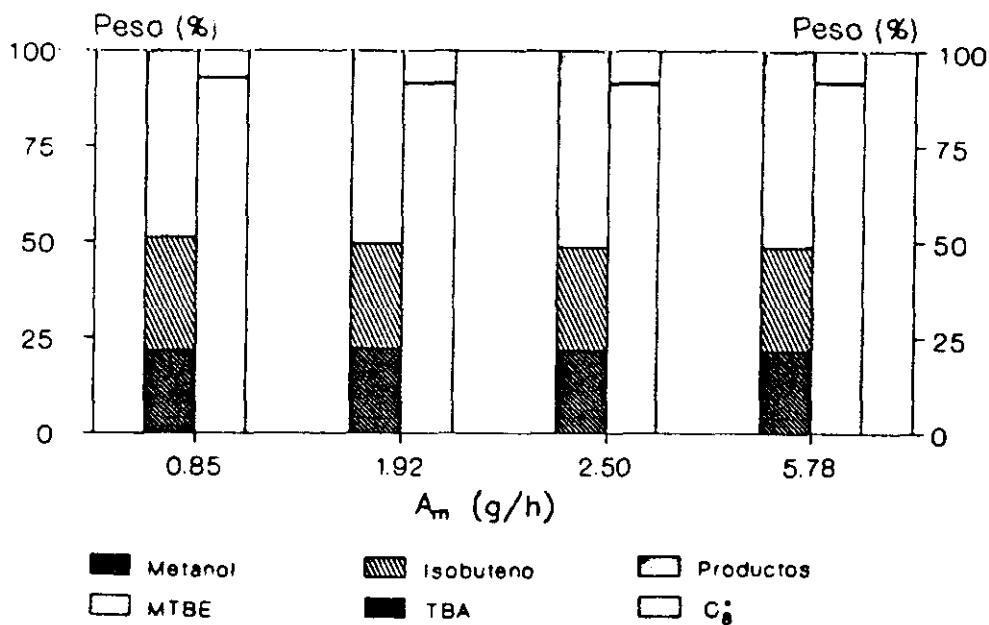
a) Difusión externa

Con objeto de estudiar el efecto de la difusión externa de los reactantes en la velocidad de reacción del proceso, se realizaron series de experimentos en las mismas condiciones de reacción variando el caudal de alimento y la masa de catalizador de cada una de la amberlitas estudiadas.

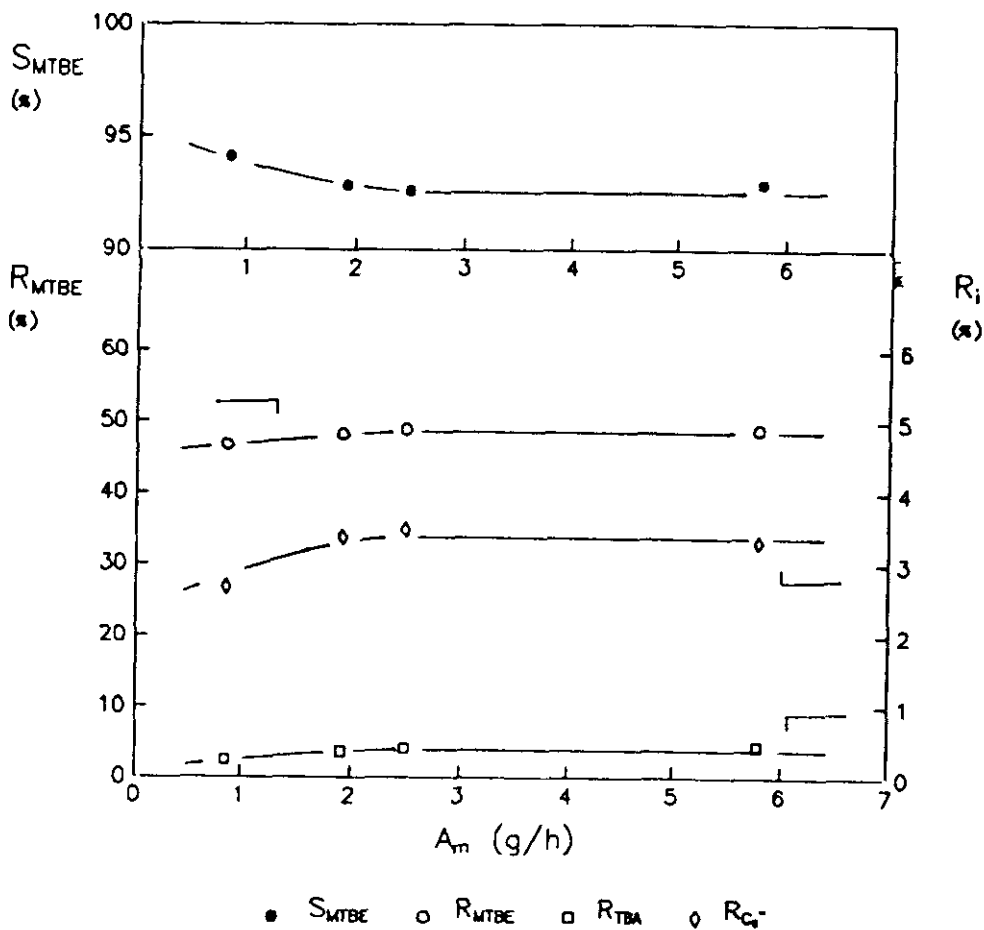
En la figura 6.48 se representa la distribución de productos de reacción y los rendimientos en los distintos productos, así como la selectividad a MTBE en función del caudal de metanol alimentado utilizando como catalizador amberlita 15 (tabla 5.40). Se observan curvas de rendimiento ligeramente creciente con el caudal alimentado, prueba de la existencia de control difusional, que se hacen constantes para caudales de alimento superiores a 2 g/h.

Por tanto, para evitar limitaciones a la difusión externa en los experimentos realizados con amberlita 15, se utilizaron caudales de metanol superiores a 2 g/h.

Igualmente en las figuras 6.49 y 6.50 se representan la distribución de productos de reacción, los rendimientos en los distintos productos y la selectividad a MTBE frente al caudal alimentado de metanol para los catalizadores amberlita XN-1010 y amberlita IR-120, respectivamente. (tablas 5.41 y 5.42).



a) Distribución de productos.

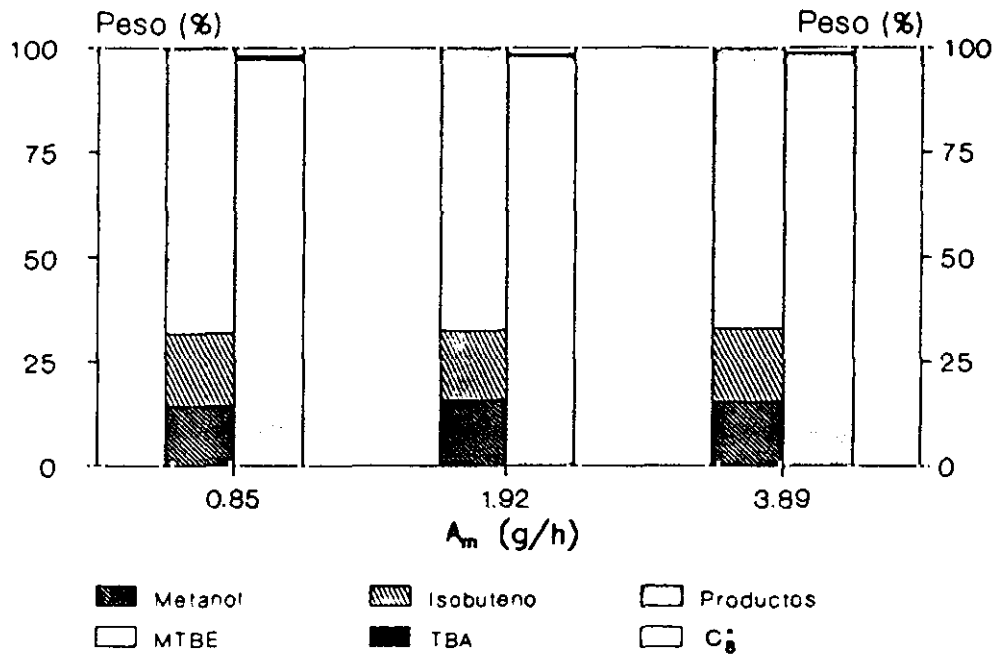


b) Parámetros característicos de reacción.

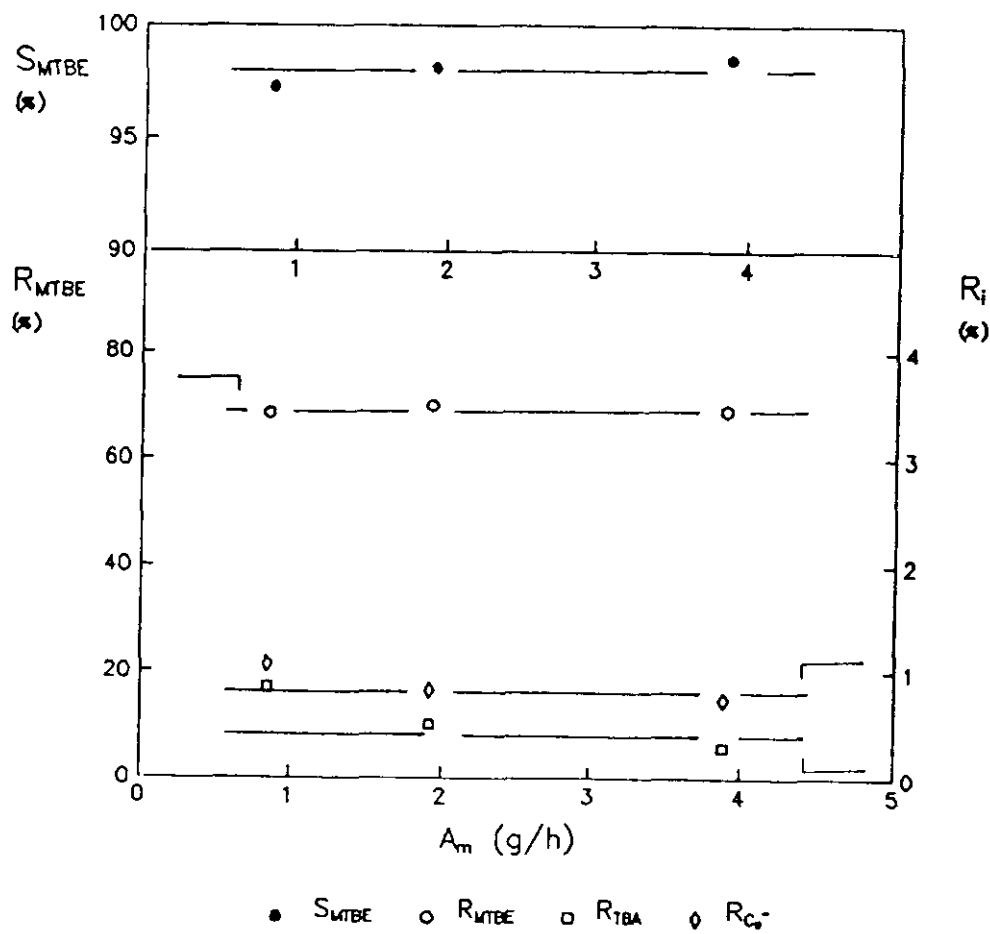
Figura 6.48

Experimentos previos. Difusión externa.

Amberlita 15. $T_r = 90^\circ C$, $M/A = 0.5$ h, $n = 1.10$.



a) Distribución de productos.

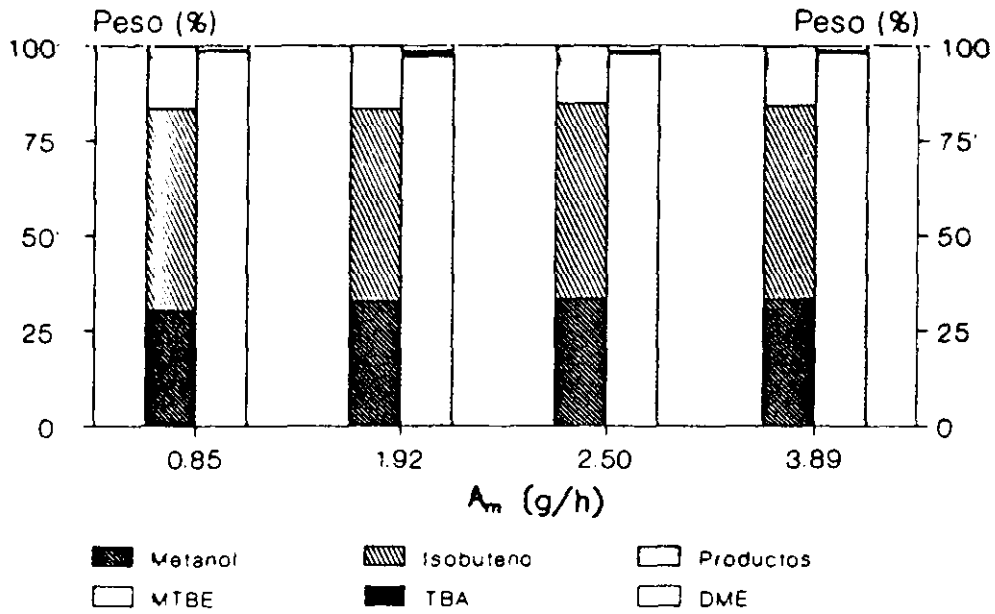


b) Parámetros característicos de reacción.

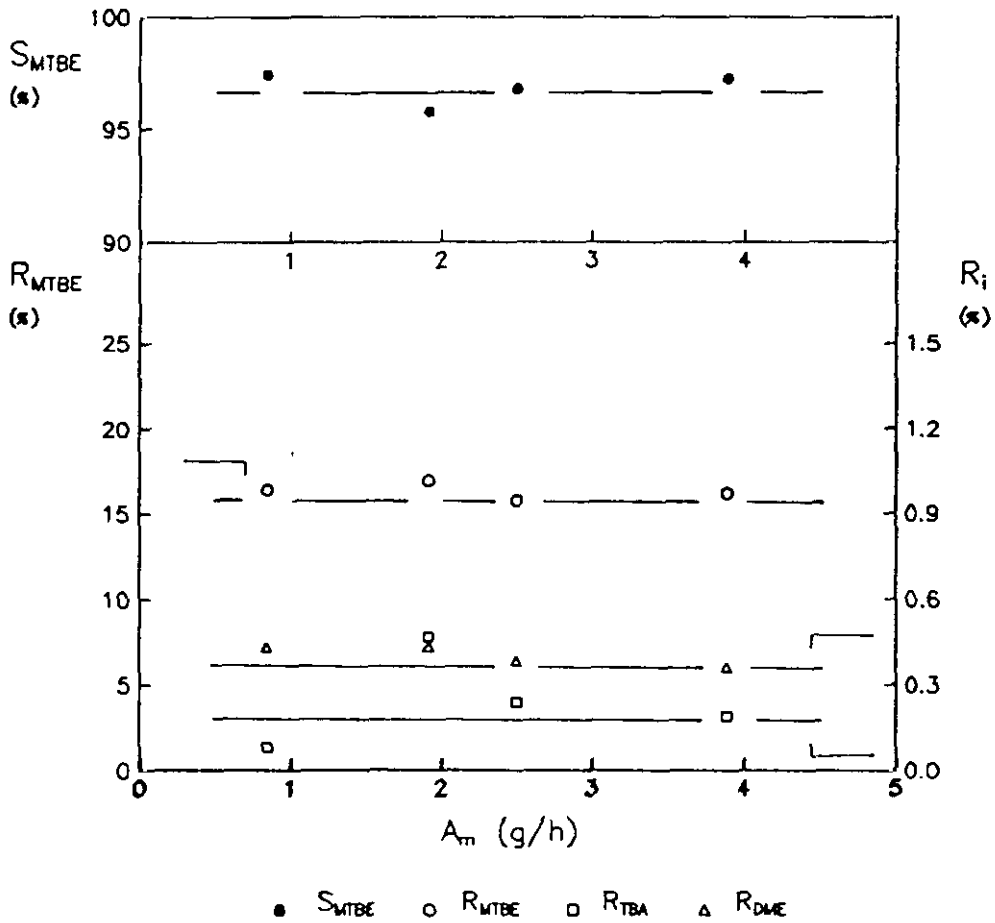
Figura 6.49

Experimentos previos. Difusión externa.

Amberlita XN-1010. $T_r = 70^\circ C$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.12$.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.50.

Experimentos previos. Difusión externa.

Amberlita IR-120, $T_r = 70^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.

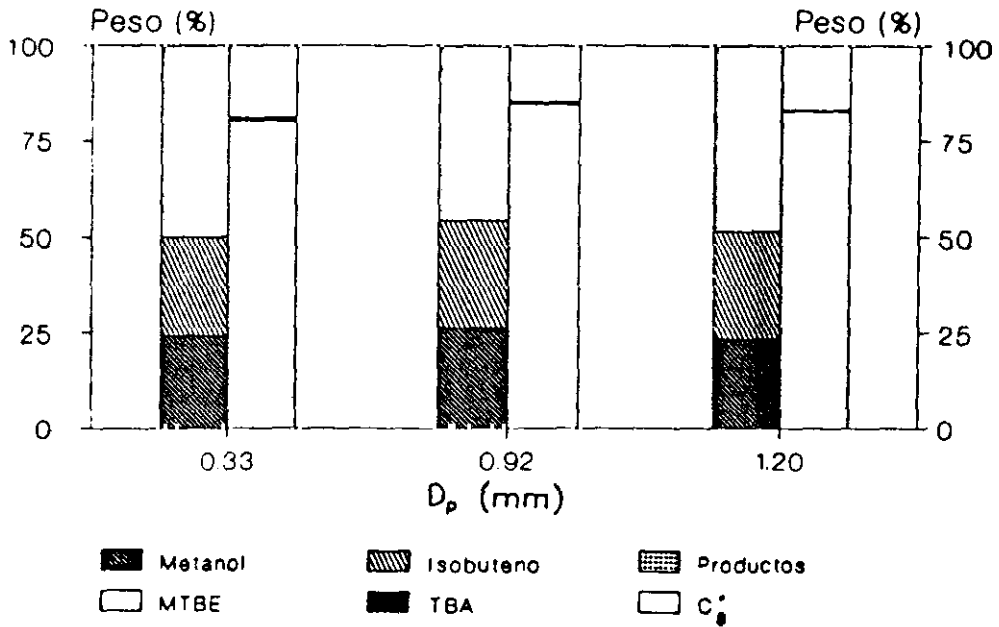
Puesto que la distribución de productos es prácticamente constante y las diferencias entre los valores de rendimientos y selectividad a MTBE se encuentran dentro del error experimental, la etapa de transferencia de materia a través de la película laminar no influye significativamente en la velocidad global de proceso.

b) Difusión interna

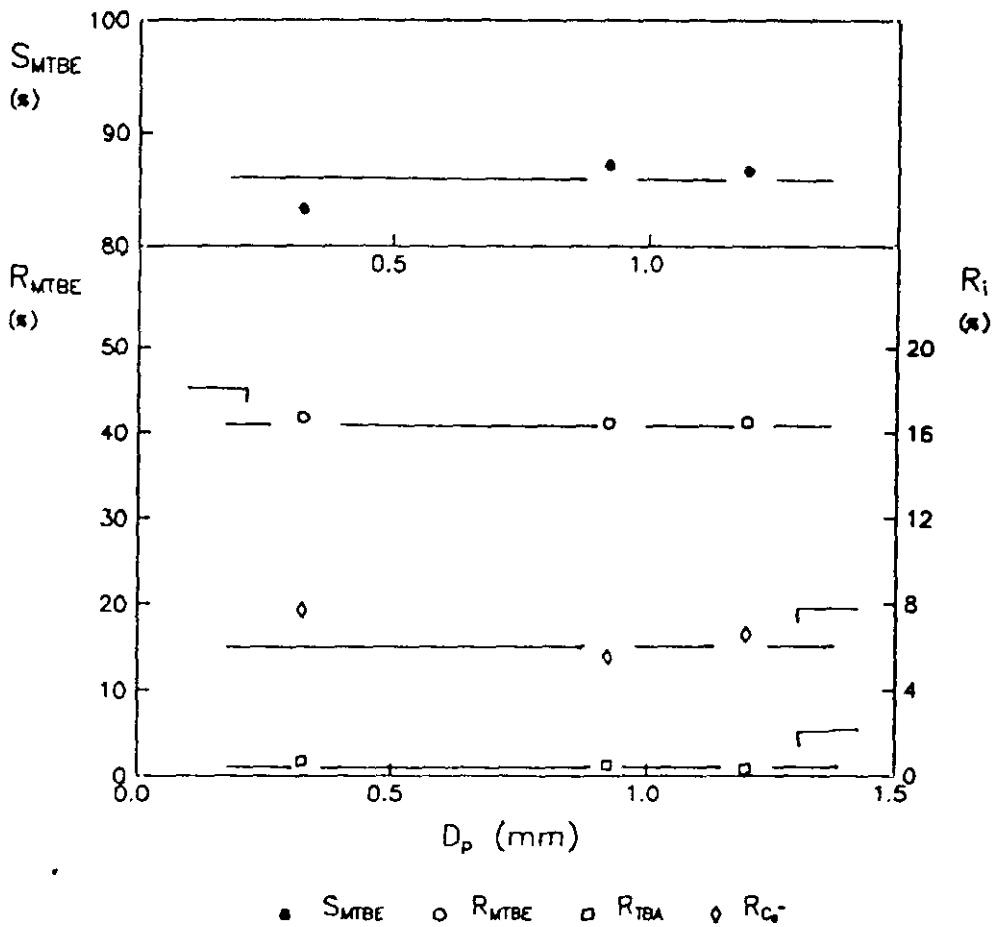
En las figuras 6.51 a 6.53 se representan la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción correspondientes a las tres series de experimentos realizados variando el tamaño de partícula entre 0.33 mm y 0,92 mm para la amberlita 15 y entre 0,33 mm y 1,20 mm para las amberlitas XN-1010 e IR-120, manteniéndose constantes las restantes variables de operación (tablas 5.43 a 5.45).

Puede observarse que las diferencias existentes entre los valores obtenidos para los diferentes tamaños de partícula pueden considerarse dentro del margen del error experimental. Por consiguiente, puede afirmarse que la influencia de la difusión interna en la velocidad global del proceso no es significativa.

En el caso contrario, se hubieran obtenido curvas de conversión decrecientes con el tamaño de partícula del catalizador, debido a que la difusión de los reactantes hacia el interior de los poros del mismo sería relativamente lenta, por lo que la reacción se verificaría antes de que el reactante se hubiera difundido totalmente en los poros (Smith, 1986).



a) Distribución de productos.

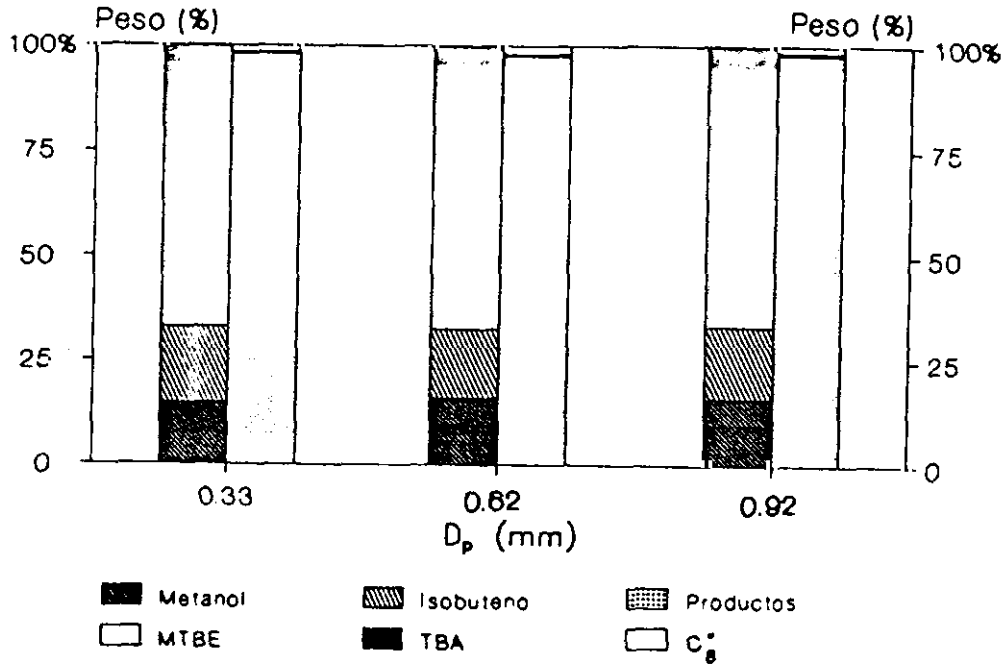


b) Parámetros característicos de reacción.

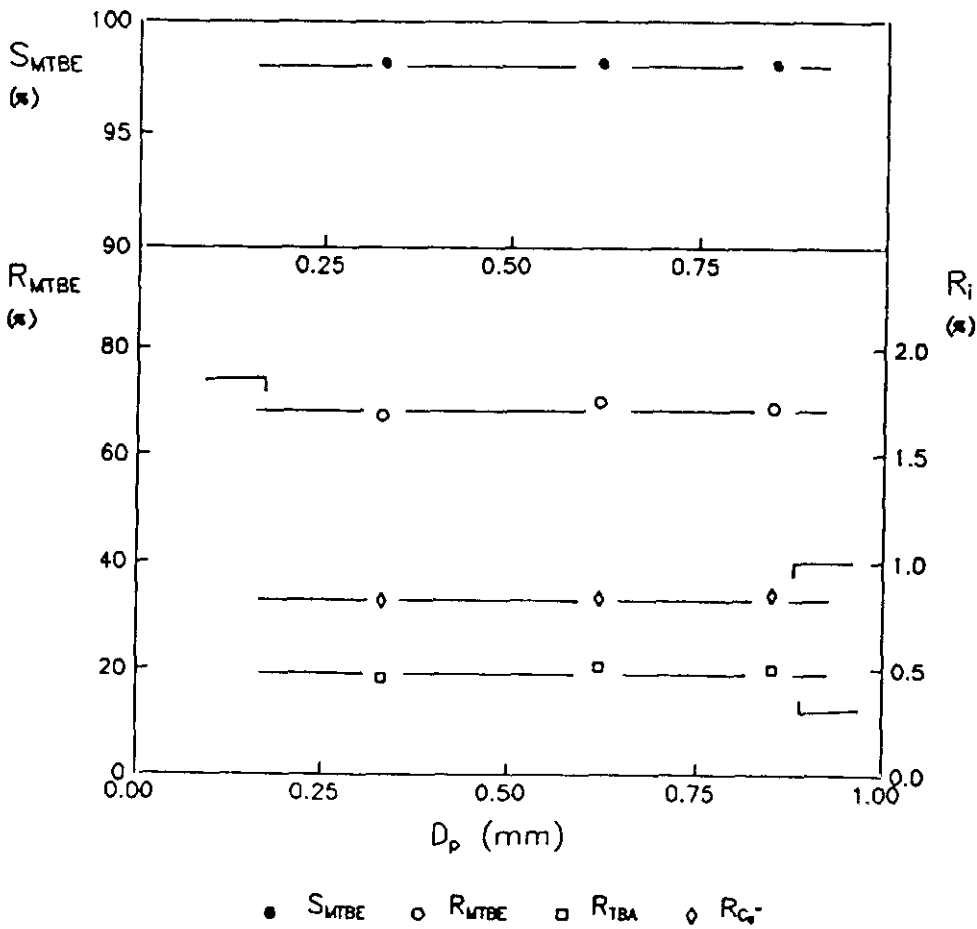
Figura 6.51

Experimentos previos. Difusión interna.

Amberlita 15. Tr = 90°C, M/A = 0.5 h, n = 1.10.



a) Distribución de productos.

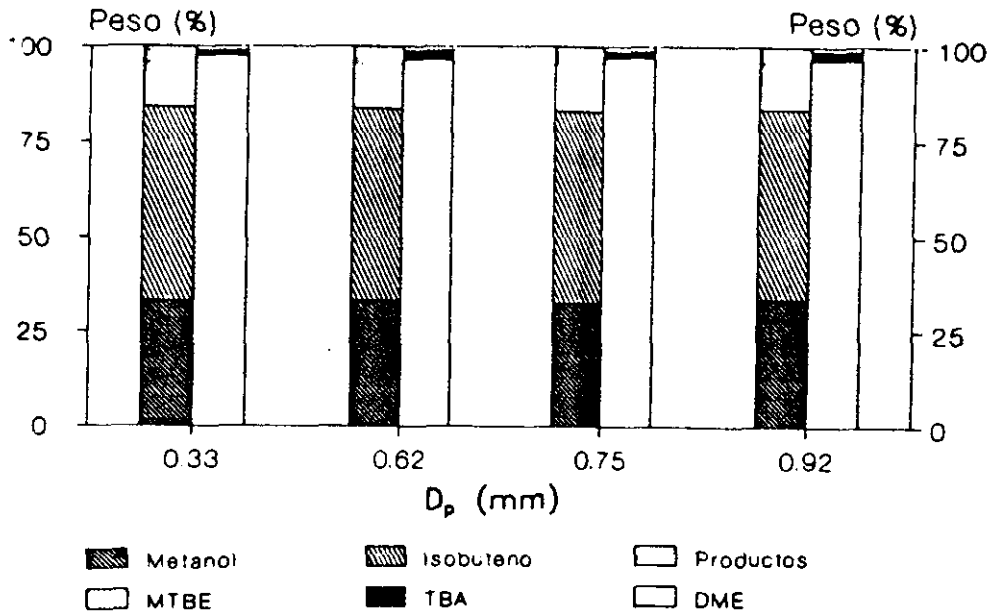


b) Parámetros característicos de reacción.

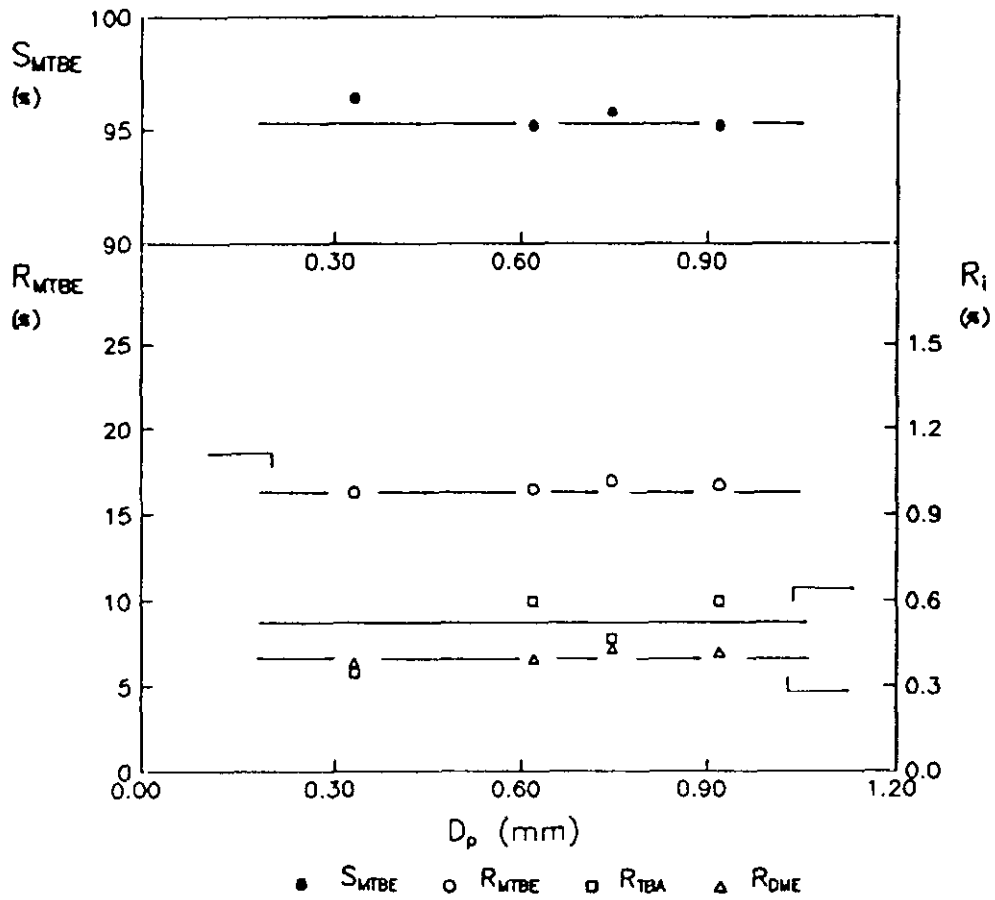
Figura 6.52

Experimentos previos. Difusión interna.

Amberlita XN-1010. T_r = 70°C, M/A = 1.0 h, n = 1.12.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.53

Experimentos previos. Difusión interna.

Amberlita IR-120, $T_r = 70^\circ\text{C}$, $M/A = 1.0$ h, $n = 1.10$.

6.2.2. OPTIMACION DE LA SINTESIS DE MTBE CON LA AMBERLITA XN-1010

De los resultados obtenidos en los experimentos previos se deduce lo siguiente:

- En el intervalo estudiado no se observaron fenómenos de desactivación apreciables en los catalizadores probados.
- Se fijaron las condiciones de operación adecuadas para evitar problemas difusionales en el intervalo de caudales y tamaños de partícula empleados.
- En semejantes condiciones de operación se obtuvieron similares rendimientos en MTBE con las amberlitas 15 y XN-1010, y muy superiores al obtenido con la amberlita IR-120.
- Se detectó la formación de TBA en los tres catalizadores, obteniéndose $C_8^=$ en las amberlitas 15 y XN-1010. Por último solamente en el caso de la amberlita IR-120 se observó la existencia de DME.

Dado que la mayoría de los trabajos existentes sobre la síntesis de MTBE pasan por el uso casi general de utilizar como catalizador amberlita 15 y teniendo en cuenta la ventajosa distribución de productos que se obtiene con la amberlita XN-1010, se consideró de interés estudiar profundamente las condiciones de operación que conducen a máximo rendimiento y selectividad en MTBE utilizando como catalizador amberlita XN-1010.

Con objeto de optimizar y estudiar la influencia de las variables de operación sobre la actividad del catalizador amberlita XN-1010 se realizó un diseño factorial de experimentos, considerando como variables más significativas:

Temperatura (X)

Tiempo espacial (Y)

Relación molar metanol/isobuteno (Z)

Para ello se utilizó un diseño factorial del tipo 2^N en los intervalos previamente seleccionados para estas variables (tabla 6.35). Este diseño conduce a suficiente información para estudiar la influencia de las variables indicadas, así como seleccionar los valores de las mismas que conducen al máximo rendimiento y selectividad a MTBE.

Tabla 6.35

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).
Intervalos estudiados en el diseño factorial.

Variable	Nivel inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
Temperatura (°C)	45	55	65
Tiempo espacial (h)	1	1.5	2
Relación molar	1	1.2	1.4

1) PRIMER DISEÑO FACTORIAL (2^3 EXPERIMENTOS)

De acuerdo con los diseños factoriales ortogonales a dos niveles (Davies, 1978), y teniendo en cuenta los intervalos previamente seleccionados (tabla 6.35), se realizaron doce experimentos, ocho de ellos según un diseño factorial de tres dimensiones y cuatro como replicación del punto central. En la tabla 6.36 se recoge la matriz de experimentos junto con los valores obtenidos de las funciones objetivos: R_{MTBE} , R_{TBA} , R_C y S_{MTBE} (tabla 5.46). Por otro lado en la figura 6.54 se muestra la representación geométrica del diseño.

Tabla 6.36

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).

Matriz de experimentos y valores de las funciones objetivo.

Tr		M/A		n		R _{NTBE}	R _{TBA}	R _{C₈}	S _{NTBE}
°C	X	h	Y		Z	%	%	%	%
45	-1	1	-1	1	-1	60.26	0.33	0.21	98.76
45	-1	1	-1	1.4	+1	56.68	0.09	0.08	99.70
45	-1	2	+1	1	-1	75.64	0.53	1.31	97.62
45	-1	2	+1	1.4	+1	60.46	0.64	0.46	98.21
65	+1	1	-1	1	-1	59.74	0.43	1.21	97.33
65	+1	1	-1	1.4	+1	70.05	0.19	0.23	99.40
65	+1	2	+1	1	-1	63.18	0.33	1.52	97.15
65	+1	2	+1	1.4	+1	77.67	0.44	0.45	98.87
55	0	1.5	0	1.2	0	76.75	0.06	0.26	99.59
55	0	1.5	0	1.2	0	79.85	0.09	0.30	99.52
55	0	1.5	0	1.2	0	81.74	0.18	0.42	99.27
55	0	1.5	0	1.2	0	80.45	0.15	0.38	99.35

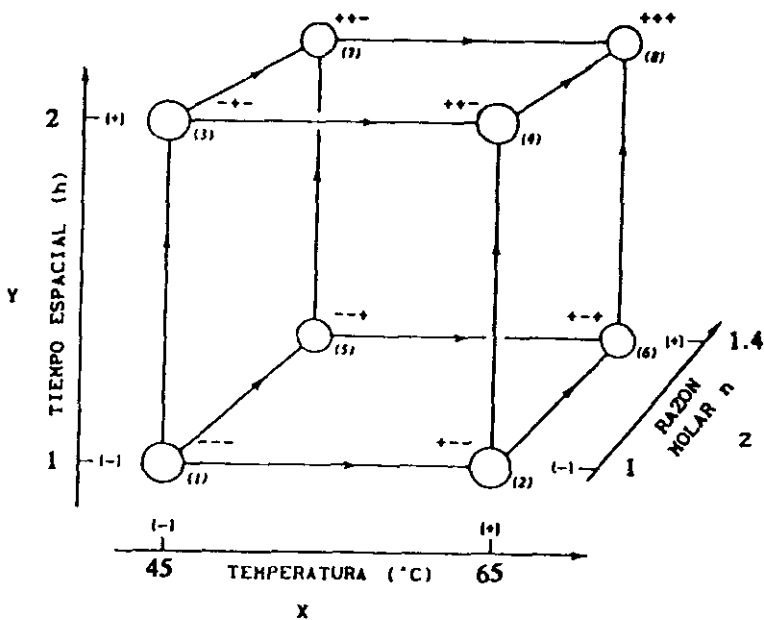


Figura 6.54

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).Representación geométrica del primer diseño factorial (2^3).

El cálculo de los efectos de cada variable, así como de las correspondientes interacciones, puede realizarse mediante la tabla de signos del diseño factorial (apartado 9.4.1. del apéndice). En la tabla 6.37 se representa las respuestas de los ocho experimentos realizados y las variables e interacciones estudiadas con sus signos correspondientes.

Tabla 6.37

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).

Tabla de signos del primer diseño (2^3).

\bar{y}	X	Y	Z	XY	XZ	YZ	XYZ	R_{MTBE}	R_{TBA}	R_{C_8}	S_{MTBE}
+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	60.26	0.33	0.21	98.76
+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	56.68	0.09	0.08	99.70
+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	75.64	0.53	1.31	97.62
+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	60.46	0.64	0.46	98.21
+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	59.74	0.43	1.21	97.33
+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	70.05	0.19	0.23	99.40
+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	63.18	0.33	1.52	97.15
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	77.67	0.44	0.45	98.87
8	4	4	4	4	4	4	4	DIVISOR CALCULO INFLUENCIA			

En la tabla 6.38 se indican los valores medios y los valores de las influencias de las variables y sus interacciones calculados utilizando la tabla de signos (tabla 6.37) para las funciones objetivo seleccionadas (apartado 9.4.1. del apéndice).

Tabla 6.38

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).
Influencia de las variables e interacciones.

Influencia	R_{NTBE}	R_{TBA}	R_{C_B}	S_{NTBE}
\bar{y}	65.46	0.372	0.684	98.38
I_X	4.40	-0.050	0.337	-0.39
I_Y	7.56	0.225	0.502	-0.84
I_Z	1.51	-0.065	-0.757	1.33
I_{XY}	-2.03	-0.150	-0.237	0.48
I_{XZ}	10.89	0.000	-0.267	0.56
I_{YZ}	-1.86	0.175	-0.202	-0.17
I_{XYZ}	3.94	0.000	0.157	0.00

Con los valores de las influencias calculadas pueden obtenerse las ecuaciones polinómicas de las funciones objetivo cuyos coeficientes resultan ser la mitad de los efectos calculados. Semejantes coeficientes se obtienen ajustando los datos experimentales mediante un método de regresión no lineal, algoritmo de Marquardt (apartado 9.4.1. del apéndice).

$$R_{NTBE} = 65.46 + 2.20 \cdot X + 3.78 \cdot Y + 0.75 \cdot Z - 1.01 \cdot XY + 5.44 \cdot XZ - 0.93 \cdot YZ + 1.97 \cdot XYZ \quad [6.18]$$

$$R_{TBA} = 0.372 - 0.025 \cdot X + 0.112 \cdot Y - 0.032 \cdot Z - 0.075 \cdot XY + 0.087 \cdot YZ \quad [6.19]$$

$$R_{C_B} = 0.684 + 0.168 \cdot X + 0.251 \cdot Y - 0.379 \cdot Z - 0.119 \cdot XY - 0.134 \cdot XZ - 0.101 \cdot YZ + 0.079 \cdot XYZ \quad [6.20]$$

$$S_{NTBE} = 98.38 - 0.19 \cdot X - 0.42 \cdot Y + 0.66 \cdot Z + 0.24 \cdot XY + 0.28 \cdot XZ - 0.87 \cdot YZ \quad [6.21]$$

donde X, Y, Z representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior, de las variables temperatura (Tr), tiempo espacial (M/A) y razón molar (n) de acuerdo con la nomenclatura de la tabla 6.36 y del apartado 9.4.1. del apéndice.

Para estudiar la significación de las distintas influencias se determinaron los intervalos de confianza de cada variable mediante el parámetro t de Student (Box, 1978) y la significación relativa de variables utilizando el test F (Davies, 1978; Box, 1978).

En la tabla 6.39 se muestran los valores de las medias, desviaciones estándar e intervalos de confianza para cada una de las funciones objetivo a partir de las replicaciones del punto central.

Tabla 6.39

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).
Parámetros estadísticos de significación de efectos.

Función objetivo	\bar{y}_{pc}	s	I.C.
R_{NTBE}	79.70	2.120	3.370
R_{TBA}	0.12	0.055	0.087
R_{C^B}	0.34	0.073	0.116
S_{NTBE}	99.43	0.150	0.240

En las tablas 6.40 a 6.43 se indican los resultados obtenidos en las pruebas de significación de cada una de las variables e interacciones para las distintas funciones objetivo.

Tabla 6.40

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo R_{MTBE} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 3.37 , $s = 2.120$).

Influencia		Test t Efecto > I.C.	Test F		
Variable o interacción	Efecto		F_e	F_t	Significación %
X	4.40	SI	8.62	5.27	90
Y	7.56	SI	25.40	8.89	95
Z	1.51	NO	1.01	2.43	<75
XY	-2.03	NO	1.83	2.43	<75
XZ	10.89	SI	52.77	27.67	99
YZ	-1.86	NO	1.53	2.43	<75
XYZ	3.94	SI	6.93	5.27	90

Tabla 6.41

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo R_{TBA} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.087 , $s = 0.055$).

Influencia		Test t Efecto > I.C.	Test F		
Variable o interacción	Efecto		F_e	F_t	Significación %
X	-0.050	NO	1.65	2.43	<75
Y	0.225	SI	33.47	27.67	99
Z	-0.065	NO	2.79	2.43	75
XY	-0.150	SI	14.88	8.89	95
XZ	0.000	NO	0.00	2.43	<75
YZ	0.175	SI	20.25	8.89	95
XYZ	0.000	NO	0.00	2.43	75

Tabla 6.42

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo R_c (Intervalo de confianza I.C. = ± 0.116 , $s = 0.073$).⁸

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto	Efecto > I.C.	F_e	F_t	Significación %
X	0.337	SI	31.62	27.67	99
Y	0.502	SI	94.77	27.67	99
Z	-0.757	SI	215.35	131.60	99.9
XY	-0.237	SI	21.17	8.89	95
XZ	-0.267	SI	26.85	8.89	95
YZ	-0.202	SI	15.39	8.89	95
XYZ	0.157	SI	9.31	8.89	95

Tabla 6.43

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).Prueba de significación para la función objetivo S_{NTBE} .(Intervalo de confianza I.C. = ± 0.240 , $s = 0.15$).

Influencia		Test t	Test F		
Variable o interacción	Efecto	Efecto > I.C.	F_e	F_t	Significación %
X	-0.39	SI	13.59	8.89	95
Y	-0.84	SI	62.72	27.67	99
Z	1.33	SI	157.23	131.60	99.9
XY	0.48	SI	20.48	8.89	95
XZ	0.56	SI	28.37	27.67	99
YZ	-0.17	NO	2.72	2.43	75
XYZ	0.00	NO	0.00	2.43	<75

Del estudio de la significación de las variables e interacciones para las funciones objetivo, se deduce las influencias significativas con un grado de confianza superior al 95%:

- Rendimiento en MTBE

Las variable tiempo espacial (Y) y la interacción de primer orden temperatura-razón molar (XZ). También se pueden considerar la variable temperatura de reacción (X) y la interacción de segundo orden temperatura-tiempo espacial-razón molar (XYZ), dado que poseen un grado de significación superior al 95% según el test t de Student y próximo a dicho nivel de confianza según el test F.

- Rendimiento en TBA.

Solo son significativas la variable y las interacciones de primer orden influidas por el efecto de tiempo espacial (Y).

- Rendimiento en C₈^m

Tienen influencias significativas todas las variables e interacciones.

- Selectividad a MTBE.

Son significativas todas las variables y las interacciones de primer orden a excepción de la interacción tiempo espacial-razón molar (YZ).

A continuación se determinó la posible existencia de curvatura, indicativo de la presencia de una zona de máximo rendimiento que nos permita optimizar las funciones objetivo. En la tabla 6.44 se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de la curvatura. Para ello se determinó el valor medio de las funciones objetivo en el intervalo estudiado y en el punto central, desviación estándar del error experimental, curvatura e intervalo de confianza para una probabilidad superior al 95% con un valor del parámetro t de Student de 3.182 (tres grados de libertad), (apartado 9.4.1. del apéndice).

Tabla 6.44

Optimación XN-1010. Primer diseño factorial (2^3 experimentos).

Curvatura e intervalo de confianza.

Función objetivo	\bar{y}	y_{pc}	s	Intervalo		Efecto de curvatura
				Curvatura $\pm ts \cdot \sqrt{1/n + 1/r}$		
R_{MTBE}	65.46	79.70	2.120	14.24 \pm	4.13	SI
R_{TBA}	0.37	0.12	0.055	0.25 \pm	0.11	SI
$R_C =$ S_B	0.68	0.34	0.073	0.34 \pm	0.14	SI
S_{MTBE}	98.38	99.43	0.150	1.05 \pm	0.29	SI

Del análisis del efecto de curvatura se deduce que éste es muy marcado para las funciones objetivo seleccionadas. Por esta razón no resulta aconsejable el empleo de un modelo lineal (diseño factorial del tipo 2^N) para describir el sistema, sino que es preciso realizar un diseño factorial a más niveles. De esta forma se podrán deducir ecuaciones no lineales para las funciones objetivo, que incluyan las influencias correspondientes a términos cuadráticos.

ii) DISEÑO FACTORIAL AMPLIADO (2 x 3 EXPERIMENTOS)

Como se indicó anteriormente entre las diversas posibilidades existentes para realizar un diseño factorial ampliado que permita considerar los efectos cuadráticos en el sistema, se optó por un diseño en estrella que constaba de seis experimentos realizados a una distancia $\pm \alpha$ del punto central. El valor de α que dimensiona el diseño en estrella viene fijado para tres variables en 1.215 (Davies, 1979). En la tabla 6.45 se indica la matriz de experimentos realizados, así como los valores de las funciones objetivos obtenidos en ellos.

Tabla 6.45

Optimación XN-1010. Diseño factorial ampliado.

Matriz de experimentos y valor de las funciones objetivo.

Tr		M/A		n		R _{MTBE}	R _{TBA}	R _{C₈}	S _{MTBE}
°C	X	h	Y		Z	%	%	%	%
67.1	+1.215	1.5	0	1.20	0	73.13	0.41	0.55	98.70
42.8	-1.215	1.5	0	1.20	0	62.26	0.01	0.00	99.99
55	0	2.1	+1.215	1.20	0	82.95	0.18	0.33	99.38
55	0	1.9	-1.215	1.20	0	73.50	0.46	0.31	98.97
55	0	1.5	0	1.44	+1.215	85.57	0.09	0.06	99.83
55	0	1.5	0	0.96	-1.215	68.30	0.25	0.46	98.97

De los resultados anteriores puede concluirse que las funciones objetivo seleccionadas vienen representadas en el intervalo experimental investigado con grado de confianza del 95% por las siguientes ecuaciones polinómicas obtenidas mediante un ajuste de los datos experimentales. Tomando la variable X (temperatura), Y (tiempo espacial) y Z (razón molar), valores comprendidos entre -1 y +1 de acuerdo con el diseño factorial empleado:

$$R_{MTBE} = 83.87 + 2.81 \cdot X + 4.31 \cdot Y + 5.45 \cdot X \cdot Z - 11.44 \cdot X^2 - 3.47 \cdot Y^2 + 1.97 \cdot X \cdot Y \cdot Z \quad [6.22]$$

$$R_{TBA} = 0.084 - 0.115 \cdot Y - 0.058 \cdot X \cdot Y + 0.070 \cdot Y \cdot Z + 0.195 \cdot Y^2 + 0.049 \cdot Z^2 - 0.04 \cdot X \cdot Y^2 + 0.254 \cdot Y \cdot Z^2 \quad [6.23]$$

$$R_{C_8} = 0.158 + 0.200 \cdot X + 0.186 \cdot Y - 0.321 \cdot Z - 0.119 \cdot X \cdot Y - 0.134 \cdot X \cdot Z - 0.101 \cdot Y \cdot Z + 0.118 \cdot X^2 + 0.199 \cdot Y^2 + 0.158 \cdot Z^2 \quad [6.24]$$

$$S_{MTBE} = 99.86 - 0.29 \cdot X - 0.18 \cdot Y + 0.47 \cdot Z + 0.30 \cdot X \cdot Y + 0.22 \cdot X \cdot Z - 0.51 \cdot X^2 - 0.65 \cdot Y^2 - 0.43 \cdot Z^2 \quad [6.25]$$

Las ecuaciones 6.22 y 6.25 permiten estimar los resultados con desviaciones mínimas. Los errores medios en la reproducción del rendimiento en MTBE y selectividad a MTBE son inferiores al 3% y 1% respectivamente. Los errores medios obtenidos en la reproducción del rendimiento en TBA y rendimiento en C_8 fueron inferiores al 18%. Las desviaciones en la estimación matemática de ambas funciones objetivo es debida a las pequeñas cantidades obtenidas de los subproductos que se encuentran dentro del intervalo del propio error experimental.

111) OPTIMACION DE LAS VARIABLES DE OPERACION

Como se ha indicado anteriormente, las ecuaciones 6.22 y 6.25 permiten reproducir los resultados experimentales para los rendimientos en productos y selectividad a MTBE. Pueden utilizarse, por tanto, para realizar una optimación de las variables de operación del proceso utilizando como catalizador la amberlita XN-1010.

Dado que en el intervalo estudiado los valores del rendimiento y selectividad a MTBE aumentan continuamente para razones molares crecientes, se fijó la razón molar $MeOH/1-C_4$ en 1.4 (extremo superior del intervalo estudiado) para optimizar el resto de variables. En la figura 6.55 se representa las curvas de igual rendimiento en MTBE en función de la temperatura y el tiempo espacial, para una razón molar $MeOH/1-C_4$ de 1.4. Puede observarse la presencia de un máximo en el rendimiento en MTBE superior al 86% que corresponde a temperaturas entre 55 y 60°C y tiempos espaciales comprendidos entre 1.80 y 1.90 h.

La determinación de estas condiciones óptimas puede realizarse directamente a partir de las curvas de igual rendimiento, o analíticamente, utilizando las ecuaciones [6.22] a [6.25] obtenidas en el diseño factorial ampliado.

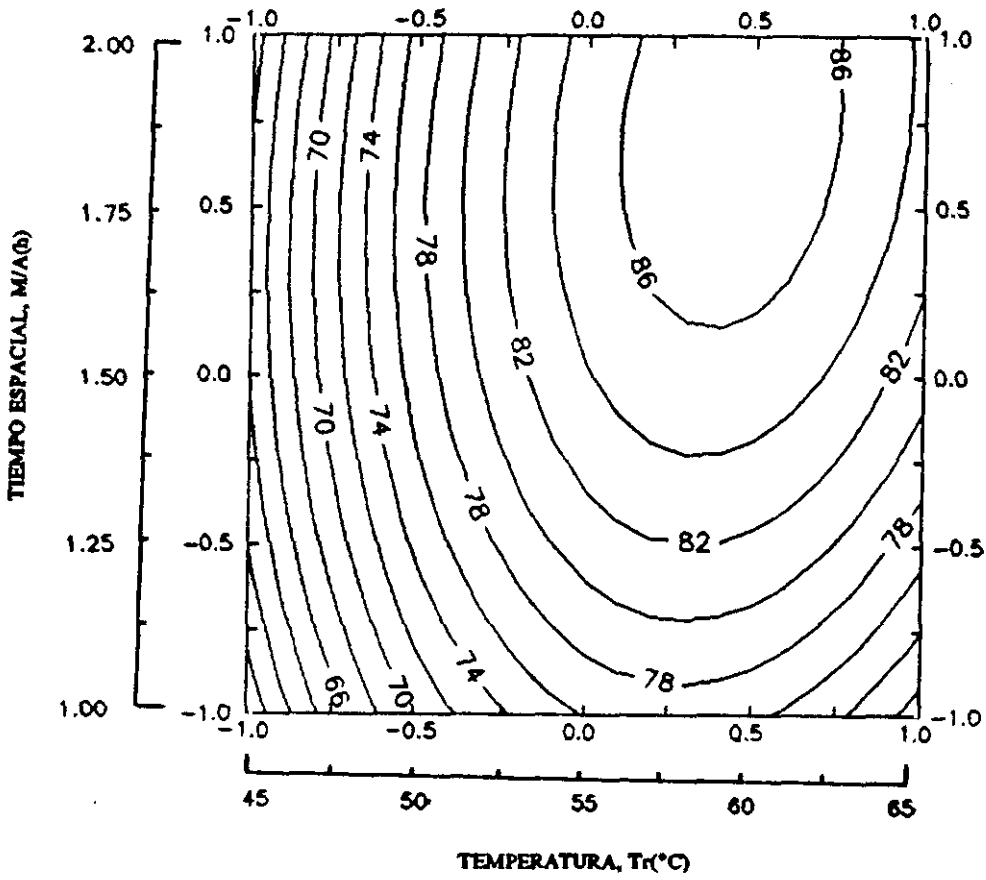


Figura 6.55

Optimación XN-1010.

Curvas de nivel para la función objetivo R_{MTBE} .

El criterio de optimación de las variables de operación se basa en obtener el máximo rendimiento en MTBE para selectividades a MTBE superiores al 98%, y rendimientos en TBA y C_8^F inferiores al 0.5%, respectivamente.

$$\frac{\partial R_{MTBE}}{\partial (x,y)} = 0 \quad [6.26]$$

$$S_{MTBE} > 98 \% \quad [6.27]$$

$$R_{C_8^F} < 0.5 \% \quad [6.28]$$

$$R_{TBA} < 0.5 \% \quad [6.29]$$

Resolviendo el sistema de inecuaciones resultante, se obtienen los siguientes valores de las variables para el máximo rendimiento en MTBE:

$$\text{Temperatura (X)} = 0.428 \quad \langle \rangle \quad 59.28 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Tiempo espacial (Y)} = 0.741 \quad \langle \rangle \quad 1.87 \text{ h}$$

$$\text{Razón molar (Z)} = 1.00 \quad \langle \rangle \quad 1.4$$

que conducen a los siguientes valores de los parámetros de reacción:

$$R_{MTBE} = 86.60 \%$$

$$S_{MTBE} = 99.38 \%$$

$$R_{C_8^F} = 0.37 \%$$

$$R_{TBA} = 0.18 \%$$

En definitiva y después del estudio de optimación se llegó a la conclusión que las condiciones de operación que conducen a un máximo rendimiento y selectividad a MTBE, fueron las siguientes:

$$\text{Temperatura de reacción, } T_r = 59 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Tiempo espacial, } M/A = 1.87 \text{ h}$$

$$\text{Razón molar, } n = 1.4$$

6.2.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION

Conocidas las condiciones óptimas de operación con la amberlita XN-1010 en fase gas, se consideró oportuno estudiar y comparar la influencia de las variables de operación para cada uno de los catalizadores tipo resina de intercambio iónico seleccionados en la presente investigación.

Según se detalló en el apartado 2.7 de la introducción, los catalizadores amberlita 15, XN-1010 e IR-120 son resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas con una composición química semejante, basada en un copolímero de estireno-divinil benceno con grupos sulfónicos que actúan como centros activos.

Los tres catalizadores se desactivan cuando son sometidos a temperaturas superiores a 110°C y son envenenados por compuestos básicos que pueden neutralizar los grupos sulfónicos. No obstante, sus diferentes propiedades físicas y químicas provocan dispares comportamiento como catalizadores no solo en actividad, sino en selectividad de productos. Así para la reacción de síntesis de MTBE a partir de metanol e isobuteno, con los tres catalizadores se obtiene TBA, mientras que sólo se detecta DME cuando se emplea IR-120 y diisobuteno cuando se utiliza amberlita 15 y XN-1010.

Los factores que influyen más decisivamente en la actividad catalítica de las resinas de intercambio iónico dependen de (Meurier, 1991):

- La naturaleza de la resina: porosidad, grado de reticulación, tamaño de las micropartículas, naturaleza de los centros activos.
- El medio de reacción: tamaño y propiedades de las moléculas de los reactivos, pureza de los reactivos y polaridad de las sustancias presentes en el medio de reacción.

En la tabla 6.46 se detallan los valores de las propiedades más significativas de las amberlitas seleccionadas (apartado 9.2.1. del apéndice).

TABLA 6.46

Estudio de las variables de operación.
Propiedades de las amberlitas IR-120, 15 y XN-1010.

Propiedad	IR-120	15	XN-1010
Superficie específica (m ² /g)	< 0.1	50	540
Densidad de entrecruzamiento (% divinilbenceno)	gel	20	75
Capacidad de intercambio (meq/g)	1.2	4.7	3.6

La amberlita IR-120 es un polímero de gel hidratado compuesto de copolímeros de poliestireno-divinilbenceno sulfonado. Esta resina tiene una gran capacidad de hinchamiento en medio polar y para acceder a los centros activos, grupos sulfónicos situados en la matriz del polímero, debe encontrarse en un medio polar que proporcione el hinchamiento necesario.

Por otro lado las resinas amberlita 15 y XN-1010 son estructuras macrorreticulares consistentes en aglomerados de micropartículas de gel de poli(estireno-divinilbenceno) entrecruzados con macroporos. Dos diferentes clases de grupos funcionales existen en las resinas. Una fracción de los grupos están localizados en la superficie de las micropartículas otorgando un fácil acceso a los reactivos. La otra fracción de los grupos funcionales está localizada dentro de la matriz del polímero de las micropartículas por lo que los reactivos deben penetrar a través de la matriz para ganar los grupos funcionales (Ahn y col., 1988; Ihn y col., 1988).

Dado que la mayor parte de los centros activos están situados en el interior de la masa polimérica, la actividad del catalizador depende de la difusión al interior de la matriz. Esta propiedad está regida por la estructura y el grado de penetrabilidad determinado por la expansión del polímero (Meunier, 1991). Diferentes autores, Dooley y col. (1982), Ihn y col. (1988) sugieren que los grupos ácidos sulfónicos sobre la superficie son menos activos que los grupos dentro de la micropartícula.

Por otro lado el grado de reticulación afecta al área superficial del catalizador macrorreticular. A mayor grado de reticulación mayor área superficial y porosidad. Una mayor área superficial es acompañada por una directa capacidad de localizar mayor cantidad de grupos sulfónicos por lo que se incrementa la actividad catalítica, pero al mismo tiempo la accesibilidad de los grupos sulfónicos activos dentro de la masa polimérica decrece.

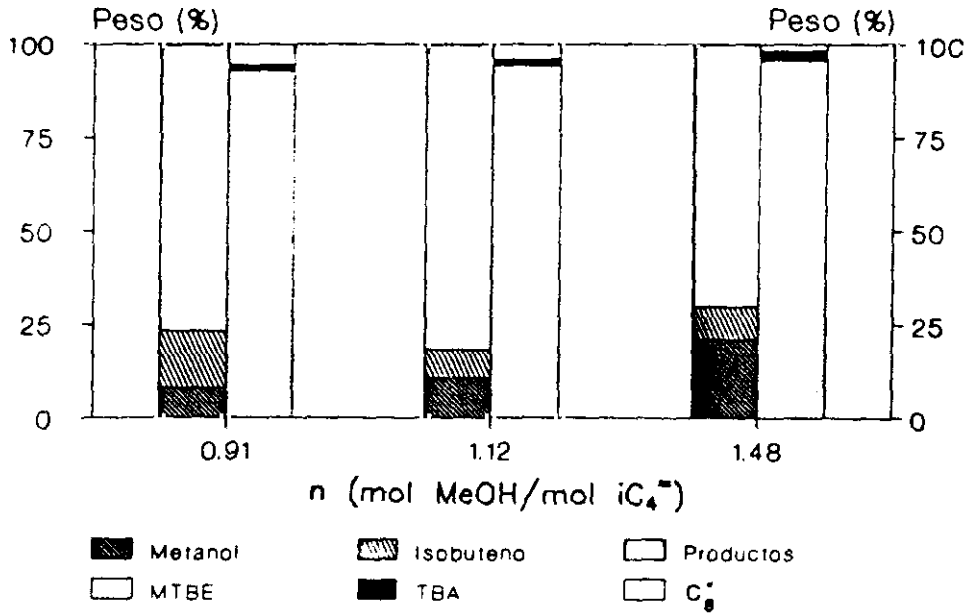
En definitiva dependiendo del grado de reticulación las resinas de intercambio iónico podrán sufrir procesos de hinchamiento o expansión en medios de reacción polares. La amberlita 15 puede hincharse solvatándose los grupos sulfónicos en medio polar, no ocurriéndolo mismo con la amberlita XN-1010.

Con el fin de determinar y comprender el efecto de cada uno de los catalizadores tipo amberlita seleccionados en la síntesis de MTBE, se estudió la influencia de las variables de operación en los parámetros característicos de reacción y en la distribución de productos con cada una de las amberlitas.

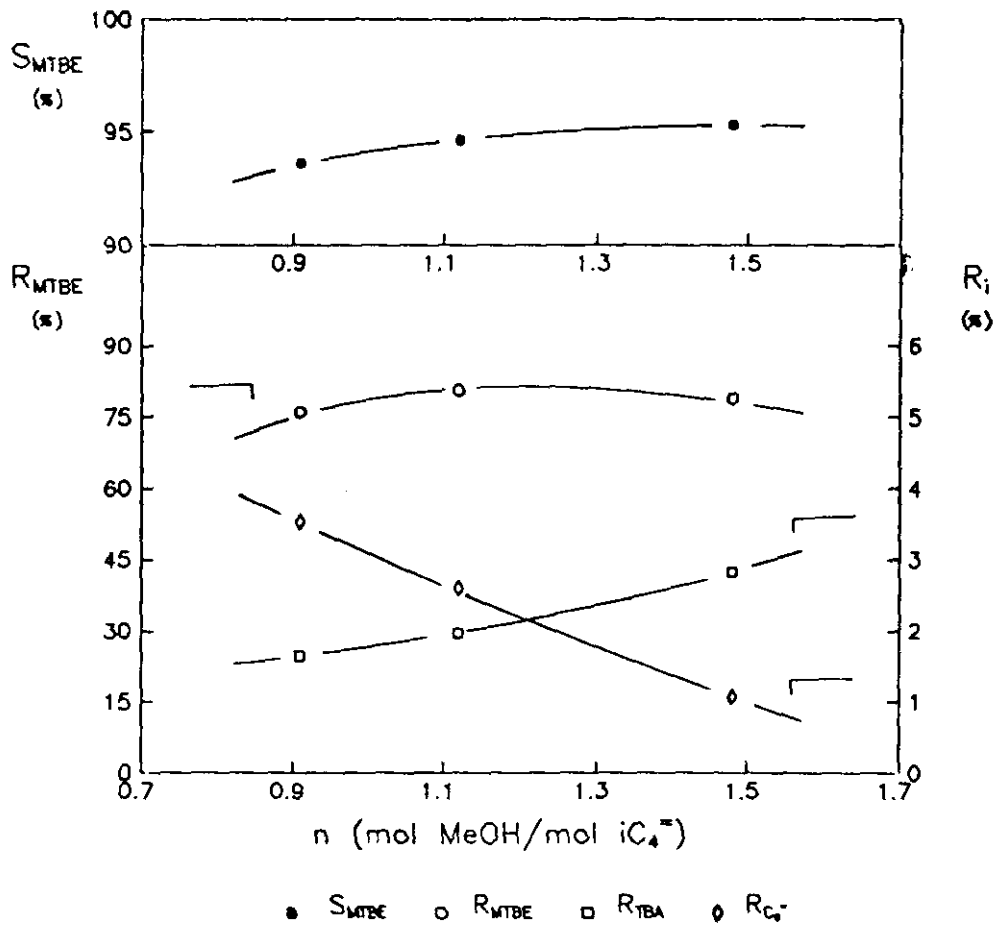
1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR METANOL/ISOBUTENO

En las figuras 6.56 a 6.58 se representan la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción para los tres catalizadores tipo amberlita. Dichos experimentos se realizaron variando la relación molar $\text{MeOH}/\text{IC}_4^x$, manteniendo constante el resto de variables de operación. (tabla 5.48 a 5.50).

Se puede observar que para la amberlita 15 e IR-120 (figuras 6.56 y 6.57, respectivamente), el rendimiento en MTBE aumenta con la razón molar hasta un valor por encima del cual permanece constante: 1.1, en el caso de la amberlita 15 y 1.25, para la IR-120. Esta tendencia es más marcada para el caso de la amberlita IR-120, cuya actividad aumenta un 60% con la razón molar aunque con un valor notablemente inferior al obtenido con la amberlita 15. Nótese que el rendimiento en MTBE detectado con la amberlita IR-120 es prácticamente la mitad del que se observa con la amberlita 15.



a) Distribución de productos.

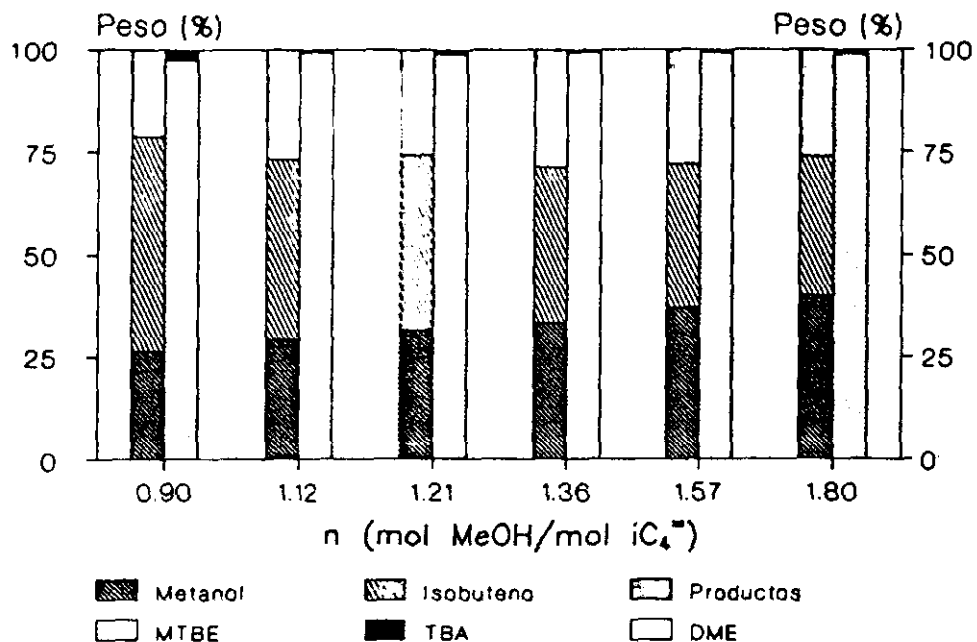


b) Parámetros característicos de reacción.

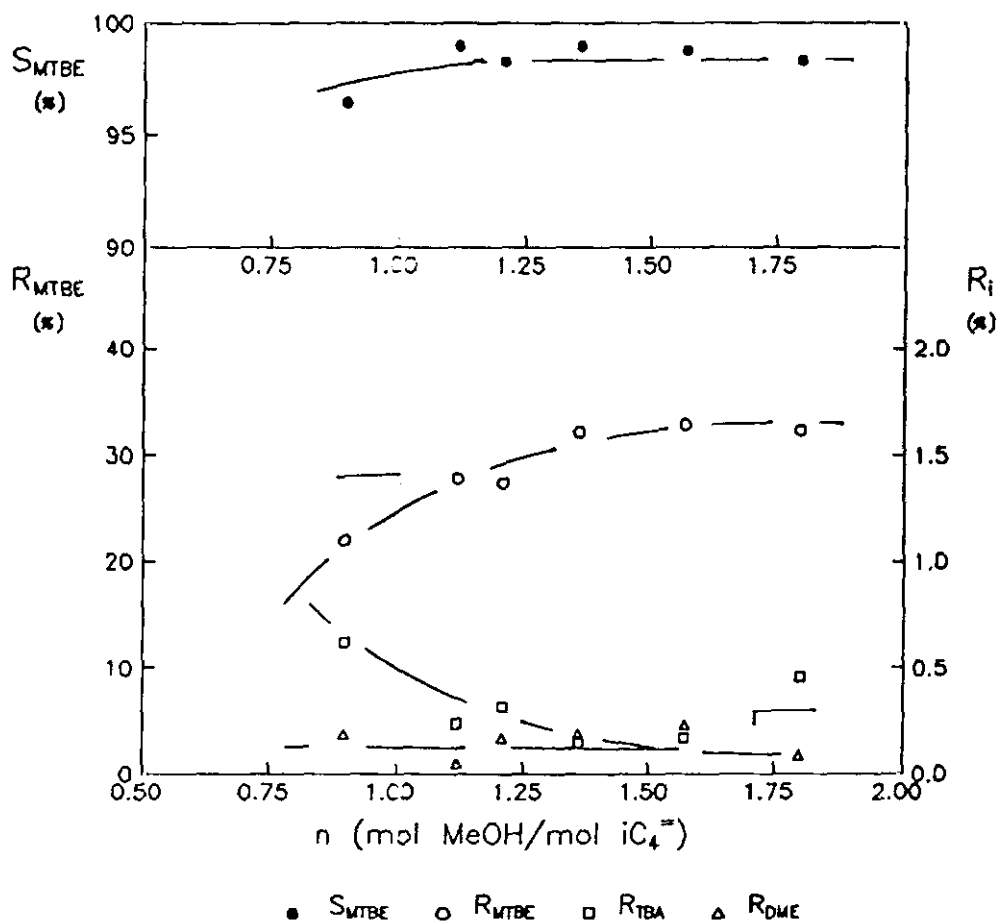
Figura 6.56

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.

Amberlita 15. $T_r = 40^\circ C$, $M/A = 2.0$ h



a) Distribución de productos.



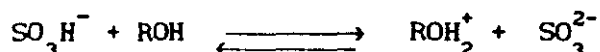
b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.57

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.

Amberlita IR-120. T_r = 60°C, M/A = 1.8 h

Para este tipo de resinas el catalizador actúa a través de los grupos sulfónicos (SO_3H^-) unidos a la macromolécula insoluble, que son los encargados de la protonación del isobuteno y posterior reacción para formar MTBE. Diversos autores en sus estudios de conversión de olefinas y alcoholes utilizando resinas de intercambio iónico: Gates y Rodríguez (1973), Thorton y Gates (1974), Ancillotti y col. (1977, 1978), Gicquel y Torck (1983), Subramaniam y Bathia (1987), Adams y col. (1986), Al-Jarallah y col. (1988) concluyeron que el mecanismo de reacción depende de la polaridad del medio. A bajas concentraciones de alcohol, la resina mantiene una red de enlaces de puente de hidrógeno entre los grupos sulfónicos o entre éstos y el alcohol. A altas concentraciones de alcohol, los protones pueden ser solvatados, llegando a ser los agentes catalíticos, y la red de enlaces de hidrógeno desaparecen. Se puede suponer el siguiente equilibrio de reacción:



que variará dependiendo de la concentración de alcohol.

Según Gates y Rodríguez (1973), los grupos sulfónicos son especies más ácidas que los protones solvatados, en consecuencia el rendimiento en MTBE aumenta hasta que la concentración de metanol es suficientemente alta como para provocar la solvatación del protón y dada su menor acidez, la velocidad de reacción decrecerá provocando una constancia en el rendimiento en MTBE.

Los subproductos obtenidos con ambos catalizadores amberlita IR-120 y 15 son diferentes pues se tratan de resinas distintas: una es un gel hidratado y la otra una resina macrorreticular con cierta estructura porosa. Con la amberlita 15 se obtiene $\text{C}_8^=$ cuyo rendimiento decrece con la razón molar ya que la formación de dímero se ve favorecida por la fuerza ácida de los centros activos y esta disminuye al solvatarsse gradualmente los grupos sulfónicos al aumentar la concentración de metanol. De la misma manera el rendimiento en TBA aumenta con la razón molar.

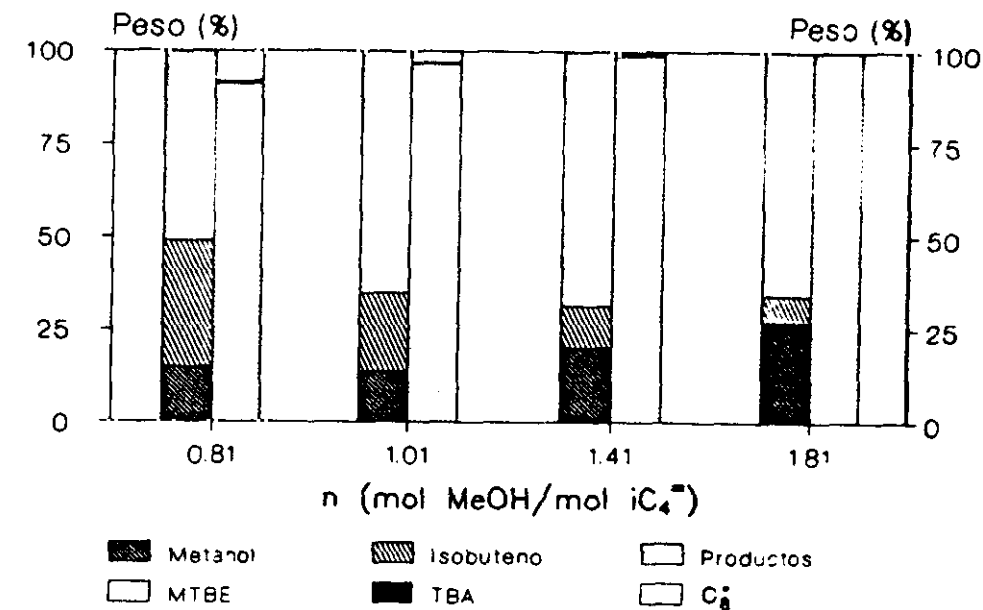
Con la resina IR-120 no se detecta $\text{C}_8^=$ y si DME y TBA, cuyos rendimientos se ven escasamente afectados por el incremento de la razón molar lo que se traduce en un valor estable de la selectividad.

Por otro lado, utilizando amberlita XN-1010 (figura 6.58) se observa que un aumento en la razón molar provoca un continuo incremento del rendimiento en MTBE no llegándose a estabilizarse en el intervalo de razón molar estudiado. Dado que la concentración de grupos sulfónicos en la amberlita XN-1010 es cinco veces superior al que posee la amberlita 15, se esperaría que el rendimiento en MTBE fuese de igual forma superior. El resultado obtenido es del mismo orden de magnitud que el observado al utilizar la amberlita 15.

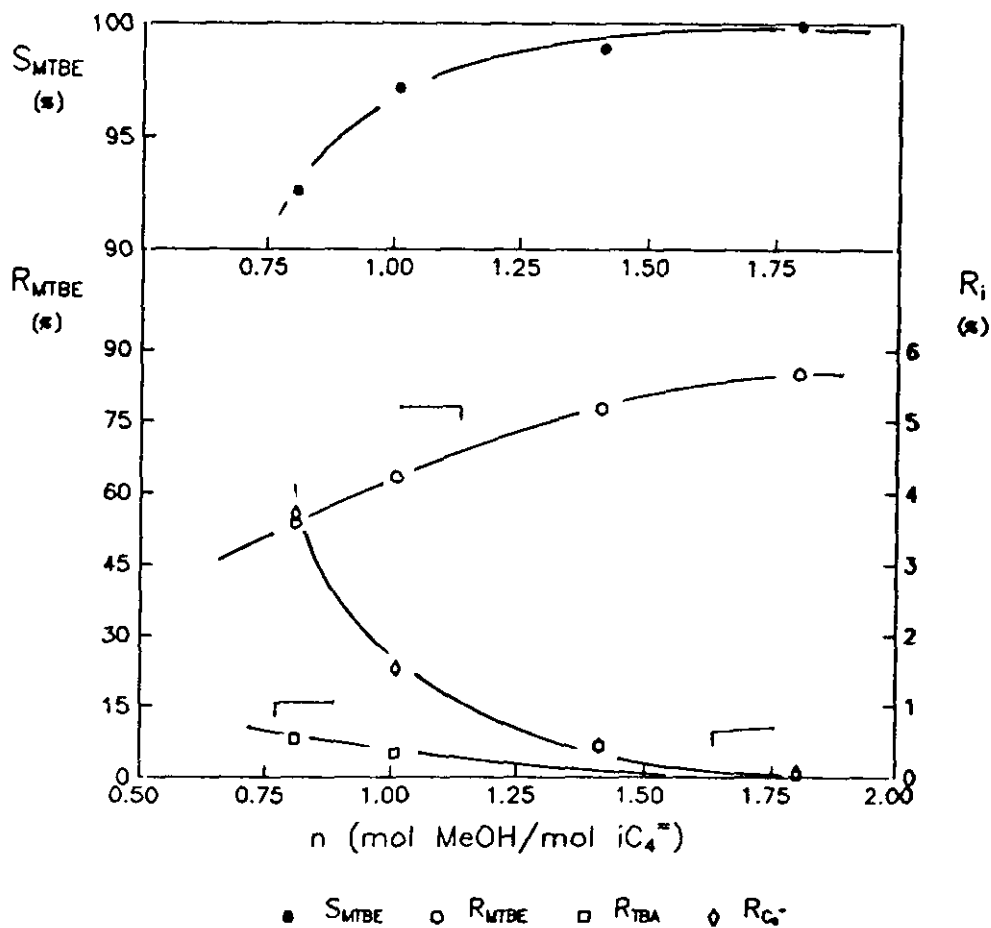
Este hecho se explica teniendo en cuenta que estas resinas de intercambio iónico con alto grado de reticulación, recordemos que la amberlita XN-1010 posee un 75% de divinilbenceno (agente reticulante), producen estructuras tan rígidas que el hinchamiento en medios polares, necesario para acceder a los grupos sulfónicos de la matriz, es virtualmente imposible por lo que la velocidad de reacción decrece. Un aumento en la reticulación produce un incremento en las restricciones de orientación de los grupos sulfónicos. Al mismo tiempo hay un incremento de repulsión electrostática del SO_3H^- a causa de su proximidad. En consecuencia la fuerza de interacción de los grupos ácidos con moléculas de reactivos decrece (Dooley, 1982). Por lo tanto aunque la amberlita XN-1010 posee cinco veces más grupos sulfónicos que la amberlita 15, su actividad en la conversión de isobuteno y metanol en MTBE es semejante a la obtenida con la amberlita 15, ya que la fuerza ácida y la accesibilidad a los grupos activos disminuye.

Para este tipo de resinas, con alto grado de reticulación, el acceso de moléculas más polares como alcoholes a los grupos ácidos, está más restringido dado su entramado tan rígido y diminuto (Dooley, 1982). Por lo tanto un aumento en la concentración de metanol provoca un acusado incremento en el rendimiento en MTBE. La posibilidad que cualquier molécula de isobuteno activada reaccione con una molécula de metanol para formar MTBE se aumenta evitando de ese modo reacciones secundarias de dimerización del isobuteno.

Diversos autores (Gates y Johnson, 1971; Thorton y Gates, 1974) concluyen que el paso limitante de la velocidad de reacción de diferentes esterificaciones es la adsorción de alcohol sobre dos o más centros ácidos. Por lo tanto, un aumento de la razón molar, y en consecuencia de la concentración de metanol, provocará un incremento de la velocidad de reacción y en definitiva del rendimiento en MTBE.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.58

Estudio de las variables de operación. Influencia relación molar.

Amberlita XN-1010. $T_r = 70^\circ C$, $M/A = 2.0$ h

Por el contrario, dicho aumento de la razón molar provoca un descenso en el rendimiento de C_8^+ . Se puede observar que el valor del rendimiento en C_8^+ disminuye prácticamente un 90% al aumentar la razón molar de 0.9 a 1.4. Se utiliza un exceso de metanol para eliminar la reacción de formación de diisobuteno, favorecida para razones molares inferiores a la unidad.

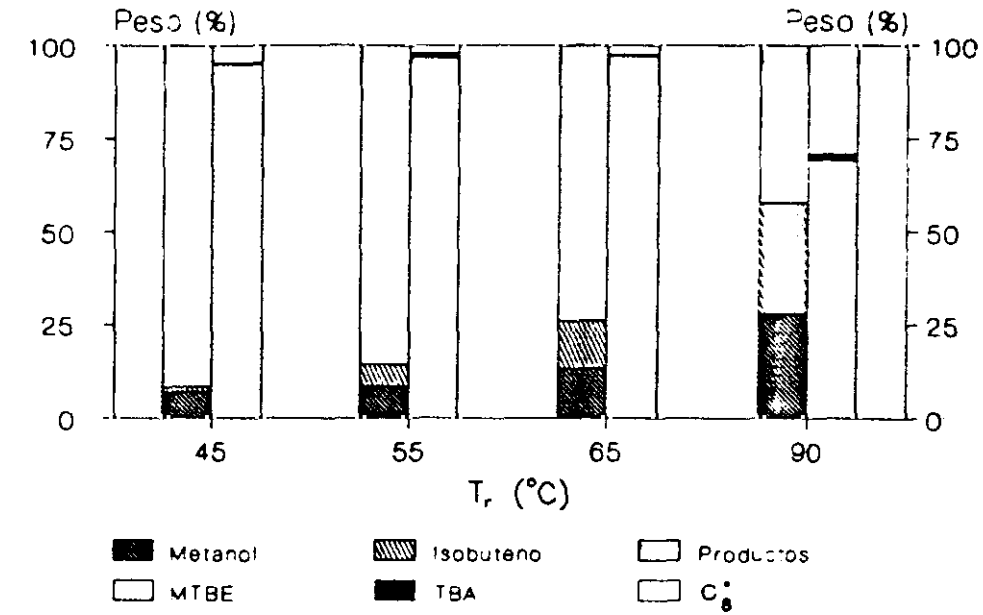
Así mismo, el rendimiento en TBA tiende a disminuir con el aumento de la razón molar. En consecuencia, el incremento de la razón molar ocasiona un apreciable aumento de la selectividad a MTBE. Llegando a ser prácticamente 100% para valores de n superiores a 1.4.

11) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

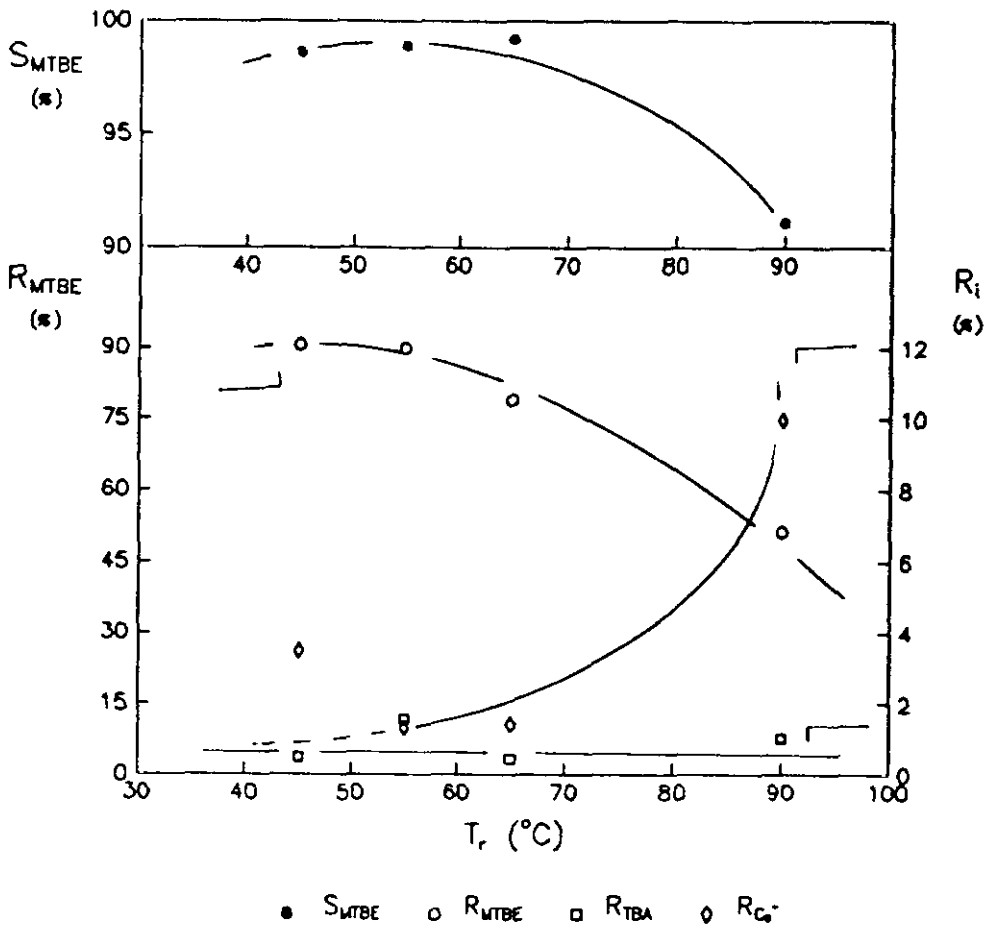
Con el fin de determinar la influencia de la temperatura sobre la distribución de productos utilizando las diferentes amberlitas como catalizador, se realizaron tres series de experimentos variando la temperatura de reacción, manteniendo constante el resto de variables de operación (tabla 5.51 a 5.53). En las figuras 6.59 a 6.61 se representa la distribución y los rendimientos en productos, así como la selectividad a MTBE obtenidos con las resinas de intercambio iónico, amberlita 15, XN-1010 e IR-120, respectivamente.

En todos los casos se observa que incrementos en la temperatura ocasionan descensos en el rendimiento de MTBE, ya que al tratarse de una reacción exotérmica, el equilibrio está favorecido por la disminución de temperatura. En el intervalo de temperatura estudiado, para el caso del catalizador amberlita 15 se observa un descenso continuo del rendimiento, por el contrario para el catalizador XN-1010 se detecta una zona máxima en rendimiento en MTBE, alrededor de los 60°C, por encima de la cual se produce un descenso ocasionado por el mencionado carácter exotérmico de la reacción.

Con la amberlita IR-120 se observa la aparición de un máximo alrededor de 60°C; no obstante, el efecto de la temperatura no es tan marcado como con las otras amberlitas, de hecho el rendimiento en MTBE obtenido es prácticamente el 50% del que se obtiene con las resinas macrorreticulares amberlita 15 y XN-1010.



a) Distribución de productos.

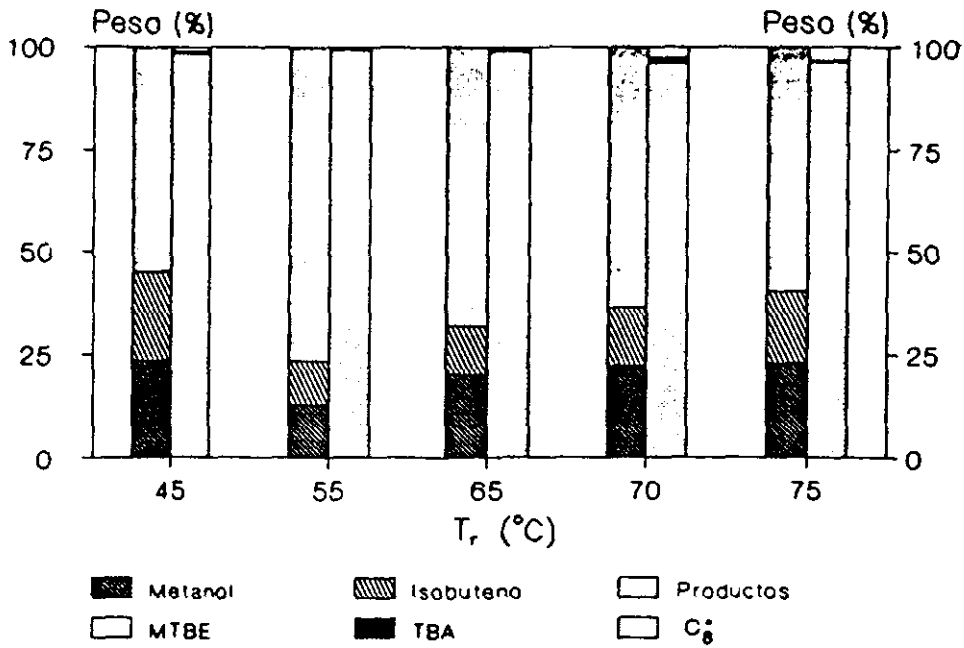


b) Parámetros característicos de reacción.

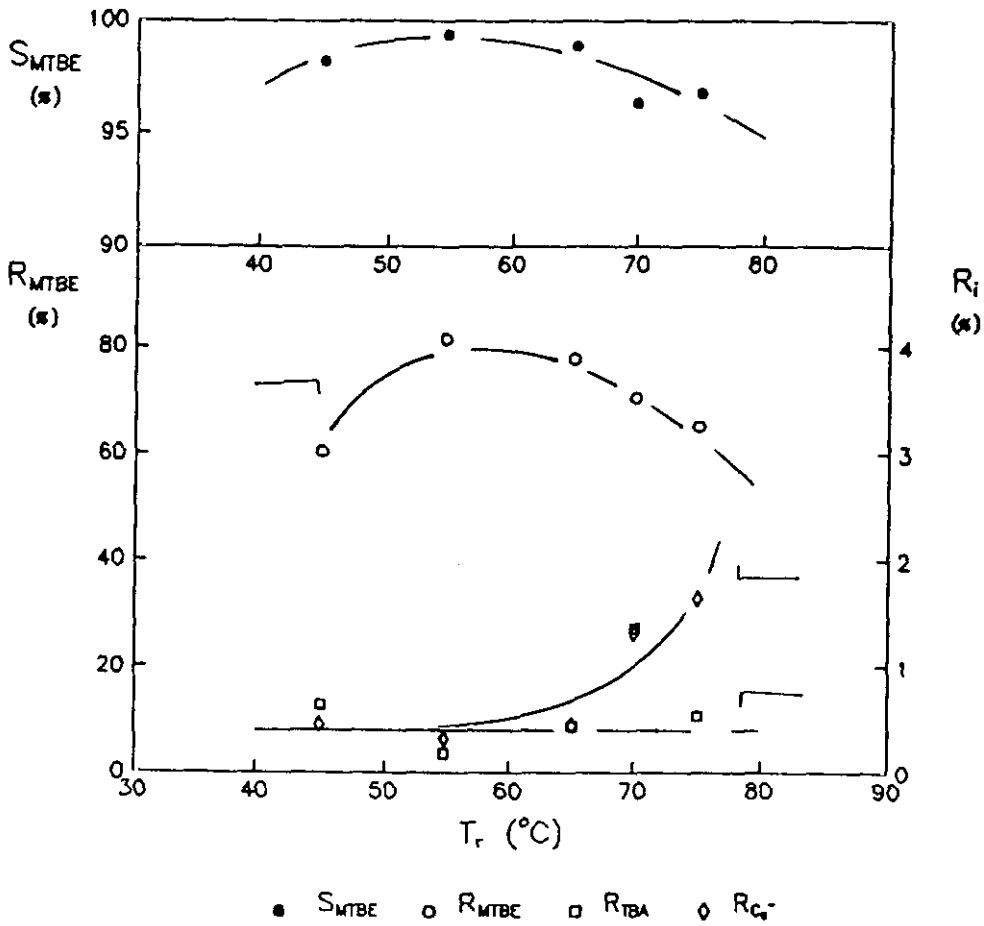
Figura 6.59

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

Amberlita 15. $M/A = 1.5$ h, $n = 1.1$



a) Distribución de productos.

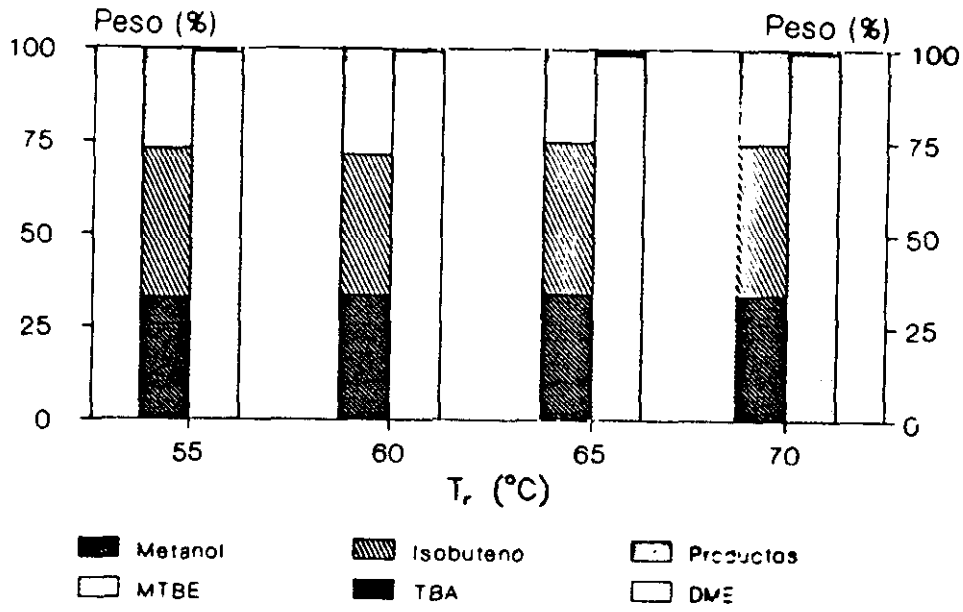


b) Parámetros característicos de reacción.

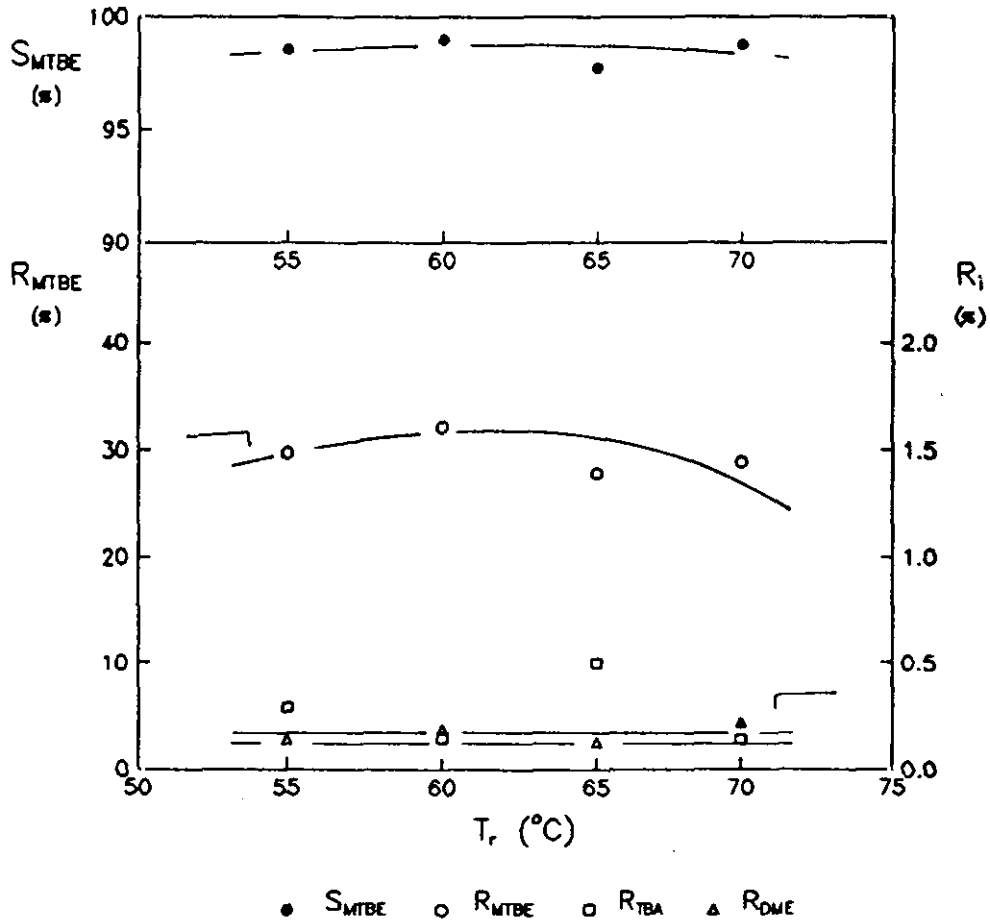
Figura 6.60

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

Amberlita XN-1010. M/A = 1.5 h, n = 1.1



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.61

Estudio de las variables de operación. Influencia temperatura.

Amberlita IR-120. $M/A = 1.5$ h, $n = 1.1$

Amberlita IR-120. M/A = 1.5 h, n = 1.1

En cuanto a la distribución de los subproductos, con las amberlitas 15 y XN-1010 el rendimiento en C_8^+ aumenta con la temperatura. El rendimiento de TBA no se ve prácticamente afectado por la temperatura.

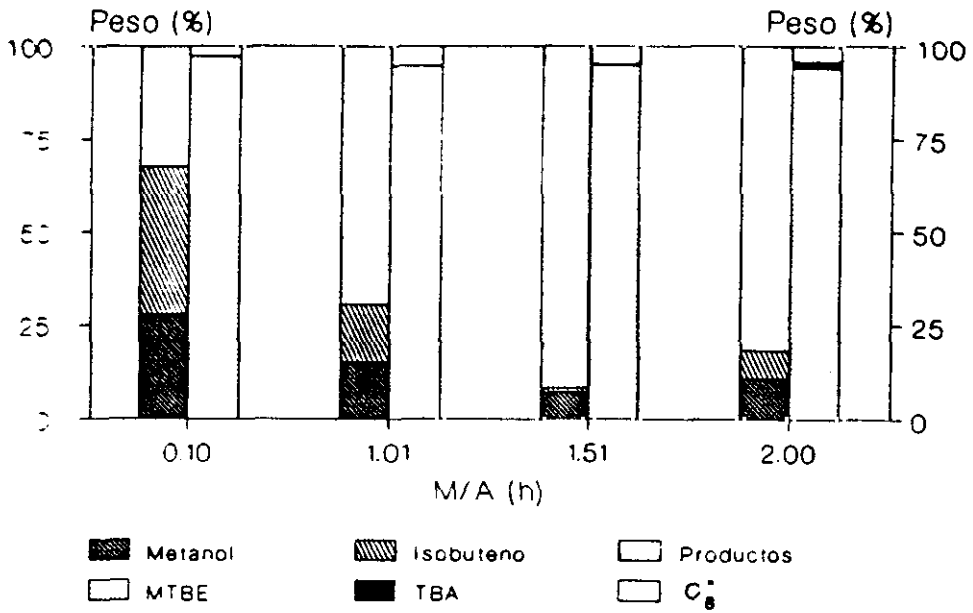
Utilizando el catalizador IR-120, la formación de subproductos no se ve modificada apreciablemente en el intervalo de temperaturas estudiado.

En consecuencia un aumento de temperatura provoca un descenso en la selectividad a MTBE con los catalizadores amberlita 15 y XN-1010 ya que se favorece las reacciones de oligomerización del isobuteno, y permanece prácticamente constante con la IR-120 ya que las reacciones secundarias (formación de TBA y DME) se dan en muy pequeña extensión.

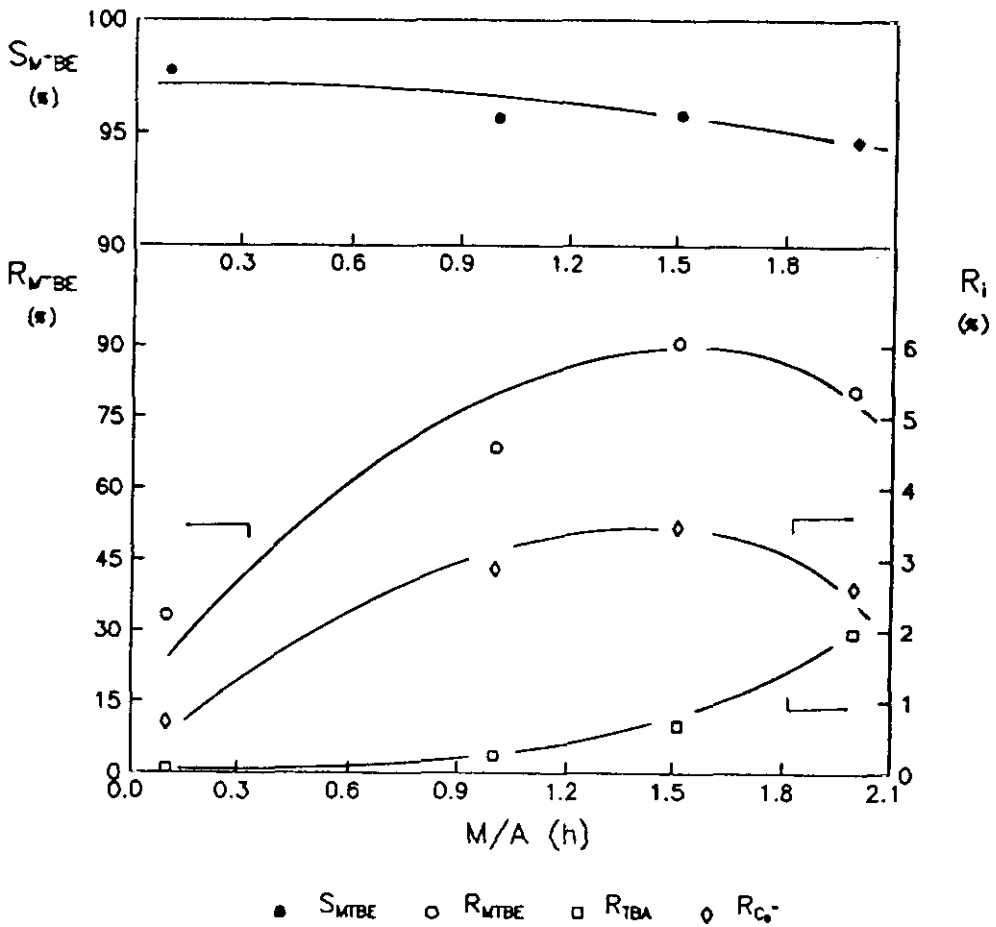
111) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

En las figuras 6.62 a 6.64 se representan la distribución y rendimiento en productos, así como la selectividad a MTBE obtenidos variando el tiempo espacial y manteniendo constantes el resto de las variables de operación para cada una de las amberlitas, resinas de intercambio iónico, motivo de este estudio (tablas 5.54 a 5.56).

Para los tres catalizadores se observa un máximo en el rendimiento en MTBE debido a la existencia de dos fenómenos contrapuestos. Por un lado, el aumento del tiempo espacial facilita la adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador aumentando el rendimiento en MTBE. Por otro lado, un tiempo espacial elevado desplaza el equilibrio hacia los reactivos, favoreciendo la descomposición de MTBE formado (Tejero, 1989).



a) Distribución de productos.

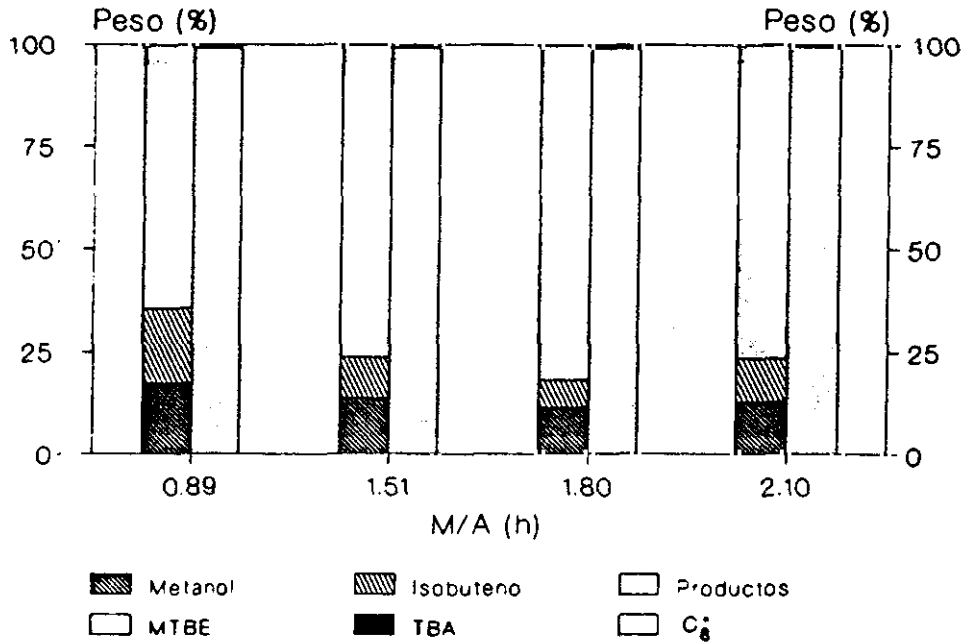


b) Parámetros característicos de reacción.

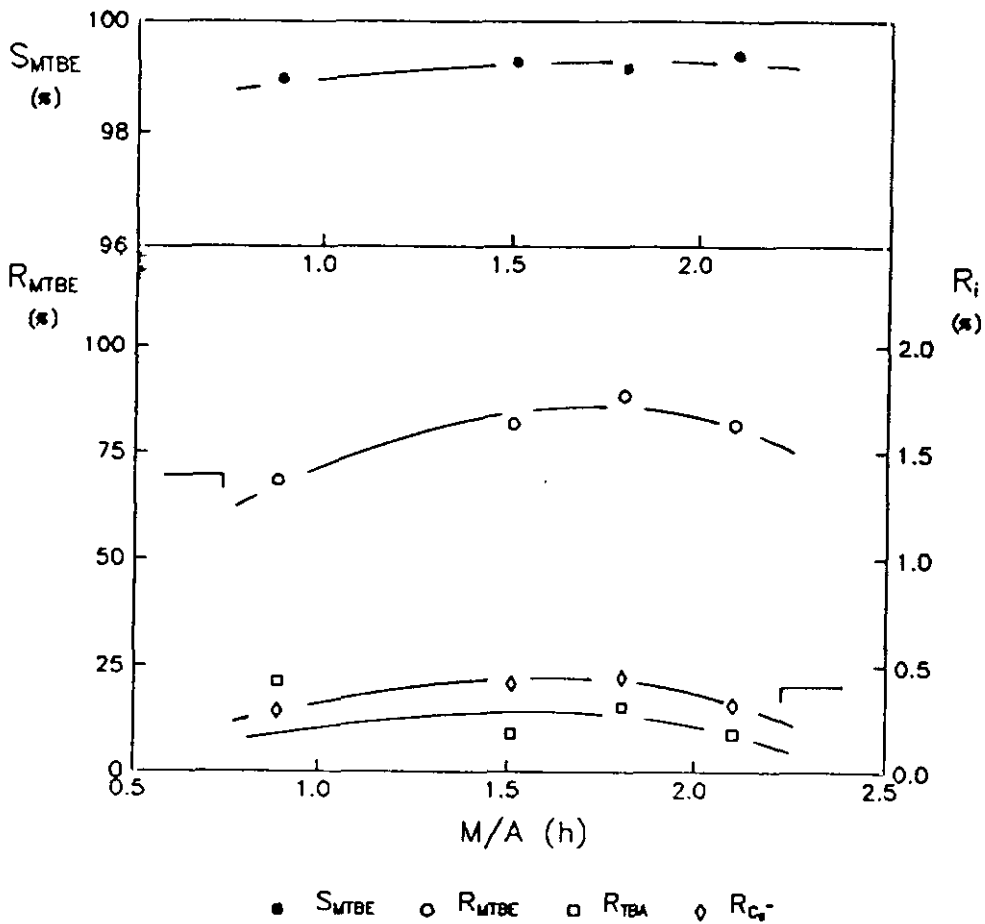
Figura 6.62

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

Amberlita 15. T_r = 45°C, n = 1.1



a) Distribución de productos.

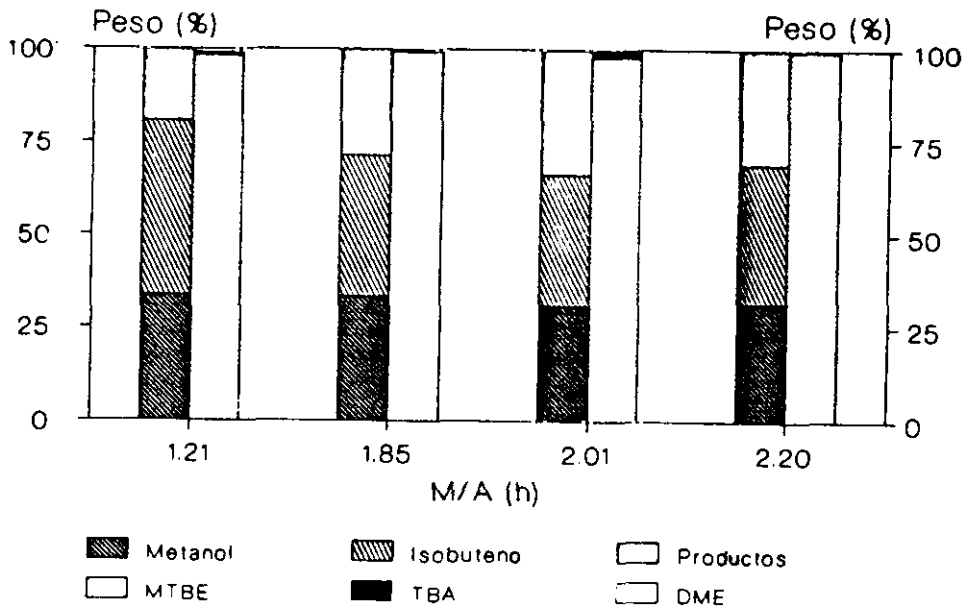


b) Parámetros característicos de reacción.

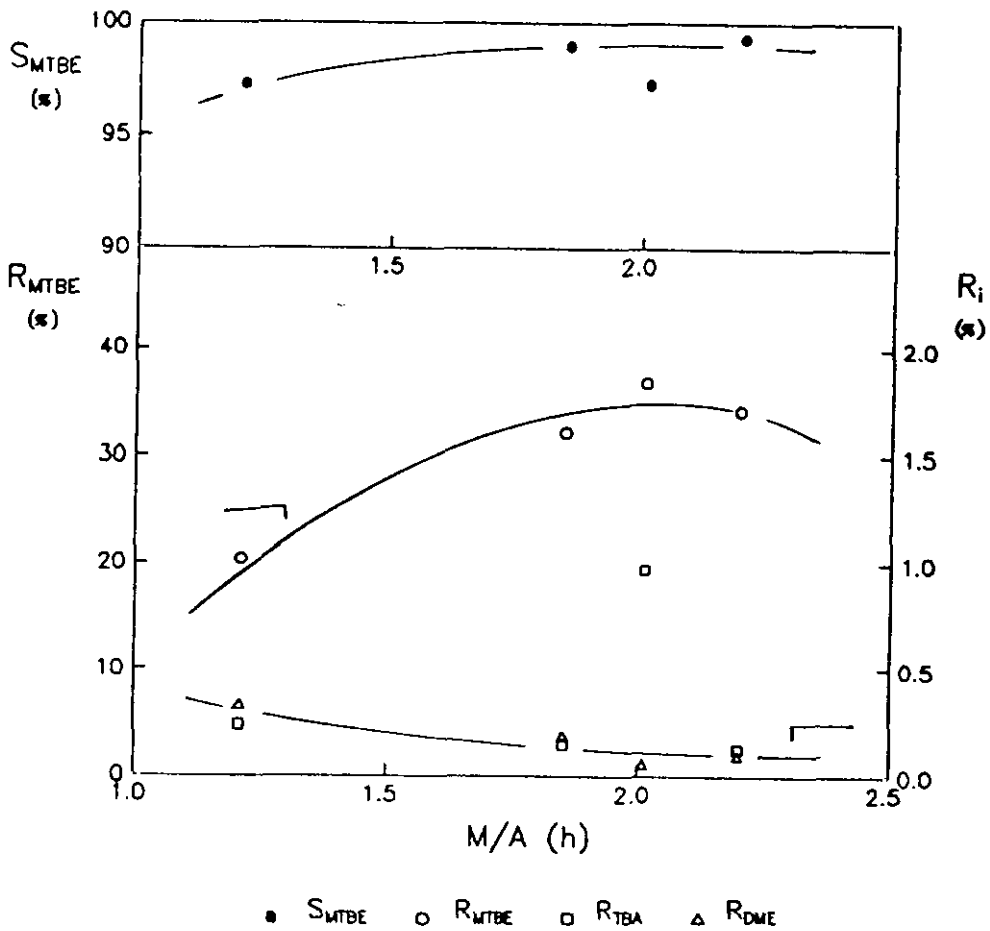
Figura 6.63

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

Amberlita XN-1010. Tr = 55°C, n = 1.4



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.64

Estudio de las variables de operación. Influencia tiempo espacial.

Amberlita IR-120. Tr = 60°C, n = 1.3

En cuanto a las reacciones secundarias, al utilizar amberlita 15 y XN-1010 se observa en ambos casos que la formación de diisobuteno presenta un máximo en el mismo valor que el obtenido para el rendimiento en MTBE. Por otro lado el rendimiento de TBA aumenta con el tiempo espacial al utilizar 15 como catalizador, consecuencia del aumento de concentración de isobuteno en el medio de reacción y de agua imposible de eliminar en la etapa de secado. Según informó Tejero (1989), la amberlita 15 sometida a un flujo de nitrógeno a 110°C durante 2 h, todavía posee 1.4% en peso de agua lo que equivale a 1 mol H₂O/ 6 mol grupos sulfónicos.

Con la amberlita IR-120 los subproductos se ven también escasamente afectados por la variación del tiempo espacial. La selectividad a MTBE parece aumentar ligeramente hasta valores del tiempo espacial de 1.5 h, por encima de cual permanece constantes con las resinas XN-1010 e IR-120. Por el contrario con la amberlita 15, disminuye inicialmente permaneciendo constante para tiempos espaciales superiores a 1 h.

Como se indicó en la Introducción de esta memoria, esta investigación forma parte de un programa sobre síntesis de MTBE a partir de MeOH e iC₄^{*}. En estudios anteriores (Tamayo, 1989; Cabrera, 1990) se optimizaron las variables de operación empleando como catalizadores amberlitas 15 e IR-120. Por lo tanto, esto nos permitirá comparar los resultados obtenidos con los tres catalizadores empleados.

En la tabla 6.47 se resumen los resultados obtenidos al optimizar las variables de operación para cada uno de los catalizadores. De ella que se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La amberlita XN-1010 proporciona, al igual que la amberlita 15, los mayores rendimientos en MTBE, pero la extensión de la principal reacción secundaria (formación de C₈⁼⁼) es menor, por lo que la selectividad a MTBE es muy superior a la que se obtiene con la amberlita 15.
- Con el catalizador IR-120 se obtiene el rendimiento más bajo en MTBE, prácticamente la actividad del mismo para la síntesis del MTBE se reduce a la mitad comparado con las otras dos amberlitas. No obstante, su selectividad a MTBE es muy elevada.

TABLA 6.47

Estudio de las variables de operación.

Resultados de la optimación de las variables de operación.

Catalizador	XN-1010	15	IR-120
Optimación RMTBE			
Razón molar	1.4	1.1	1.4
Temperatura (°C)	59	51	60
Tiempo espacial (h)	1.9	1.5	2.2
RMTBE	86.6	86.4	36.7
SMTBE	99.4	96.4	98.9
Rc_{θ}^{π}	0.4	1.5	-
RTBA	0.2	0.4	0.9
RDME	-	-	0.2

- Se observan las mismas reacciones secundarias con las amberlitas 15 y XN-1010, pero la dimerización se produce en mayor extensión con la amberlita 15. Por lo tanto, la selectividad de MTBE utilizando la XN-1010 es superior a la obtenida con la 15.
- Con amberlita IR-120 no se detectó la reacción de dimerización, siendo los únicos subproductos TBA y DME.
- La temperatura de reacción óptima para obtener el máximo rendimiento en MTBE y máxima selectividad a MTBE es superior para la amberlita XN-1010 que para la 15 por lo que su velocidad de reacción será mayor.

Por todo ello se puede considerar la amberlita XN-1010 la resina de intercambio iónico que entre las estudiadas presenta mayores ventajas para su utilización como catalizador en la síntesis de MTBE a partir de metanol e isobuteno en fase vapor, ya que proporciona un elevado rendimiento en el producto principal, con una selectividad a dicho producto del 99%.

6.3. SINTESIS DE MTBE EN FASE LIQUIDA

Los experimentos en fase gaseosa tuvieron el objetivo de discriminar y seleccionar los catalizadores más ventajosos en la síntesis de MTBE, entre las zeolitas sintéticas y resinas de intercambio iónico elegidas en esta investigación.

De los resultados obtenidos, después de estudiar la preparación de los catalizadores así como la optimización de las variables de operación en fase gas, se concluyó que la zeolita HZSM-5 y la amberlita XN-1010 fueron los catalizadores que proporcionaron las mejores actividades, tanto en rendimiento en MTBE como en selectividad a MTBE.

En consecuencia se consideró oportuno estudiar la reacción de obtención de MTBE con dichos catalizadores en condiciones industriales, por lo tanto en fase líquida. Se analizaron la influencia de las variables de operación, comparando los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores.

6.3.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objeto fundamental de los experimentos previos fue determinar el intervalo de las condiciones de operación que permitiera la obtención de resultados reproducibles, comprobándose el buen funcionamiento de la instalación preparada para trabajar a presiones superiores a la atmosférica, así como el error del procedimiento experimental utilizado.

1) REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS

A fin de comprobar la reproducibilidad del método experimental se realizaron tres experimentos comparativos, en las mismas condiciones de reacción utilizando como catalizador zeolita HZSM-5. En la figura 6.65 se representan los resultados obtenidos para estos experimentos (tabla 5.57).

En la tabla 6.48 se resumen los valores obtenidos al aplicar el test de confianza t-Student a cada uno de los parámetros de reacción de los tres experimentos realizados.

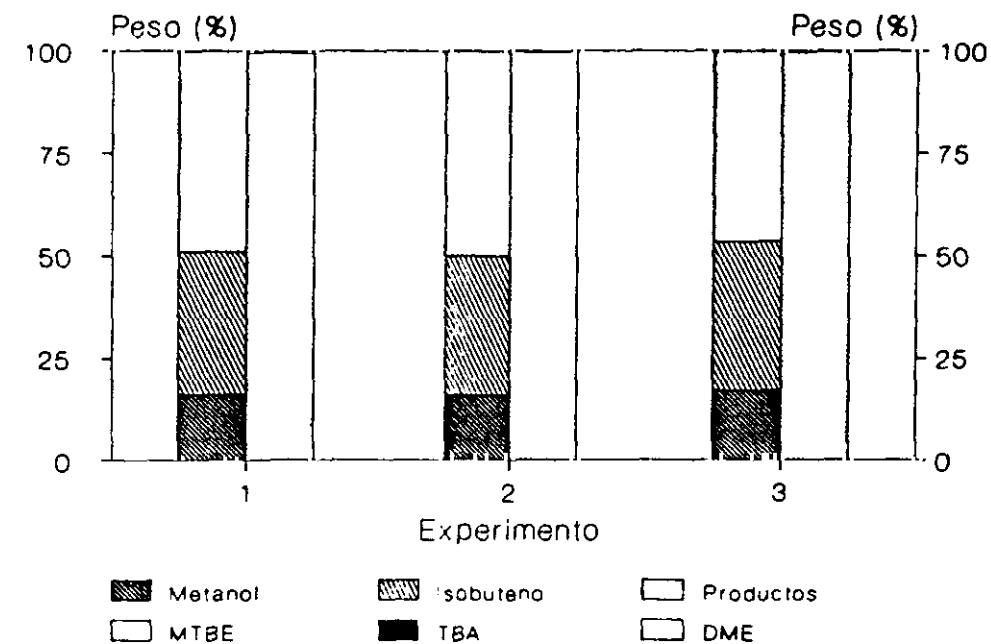
Tabla 6.48

Experimentos previos fase líquida. Reproducibilidad de resultados.

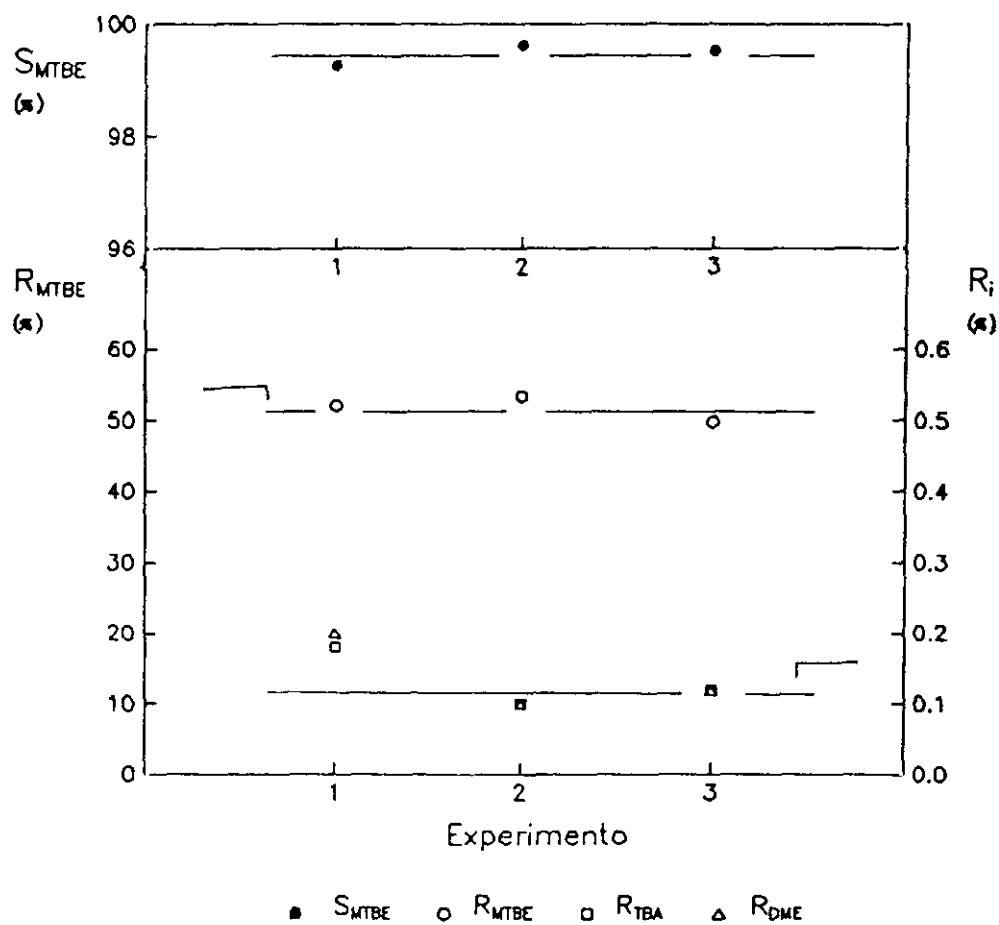
Prueba de confianza t-Student para los parámetros de reacción.

Variable	Desviación típica de la media (s) $\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Error estándar de la media (cm) $\frac{s}{\sqrt{n}}$	Parámetro t-Student (t) $\frac{(x_i - \bar{x})/n}{\epsilon_m}$	Probabilidad
R _{MTBE}	1.796	1.037	1.252	> 99
R _{TBA}	0.042	0.024	1.290	> 99
R _{C₈}	0.053	0.030	1.300	> 99
S _{MTBE}	0.180	0.104	1.270	> 99

De los resultados obtenidos se deduce que cada uno de los valores de los parámetros de reacción tiene una probabilidad superior al 99% de encontrarse dentro del intervalo definido por su media \pm desviación típica, por lo tanto considerando además el margen de error propio del método análisis utilizado, el test t-Student vuelve a poner de manifiesto la buena reproducibilidad de los resultados conseguida con la instalación a presión y el procedimiento experimental empleado.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.65

Experimentos previos fase líquida. Reproducibilidad de resultados.

HZSM-5. $T_r = 95^\circ\text{C}$, $M/A = 0.5$ h, $n = 0.90$, $P_r = 25.5$ bar.

11) VIDA DEL CATALIZADOR

A fin de determinar la vida de los catalizadores HZSM-5 y XN-1010 se ha investigado la influencia del tiempo de operación sobre la actividad de los mismos. Se han realizado reacciones de larga duración para cada uno de los catalizadores, manteniéndose constante las condiciones de operación.

En la figura 6.66 se representan los parámetros característicos de reacción en función del tiempo de operación para la zeolita HZSM-5 (tabla 5.58). Se puede observar que transcurridas las ocho primeras horas se alcanza el estado estacionario. El rendimiento en MTBE, después de 50 h de operación, parece disminuir ligeramente. Se pasa de un rendimiento del 66% a uno del 60%. Esto equivale a una pérdida de actividad no superior al 10%. Semerjantes resultados fueron obtenidos por otros investigadores (Pien, 1990).

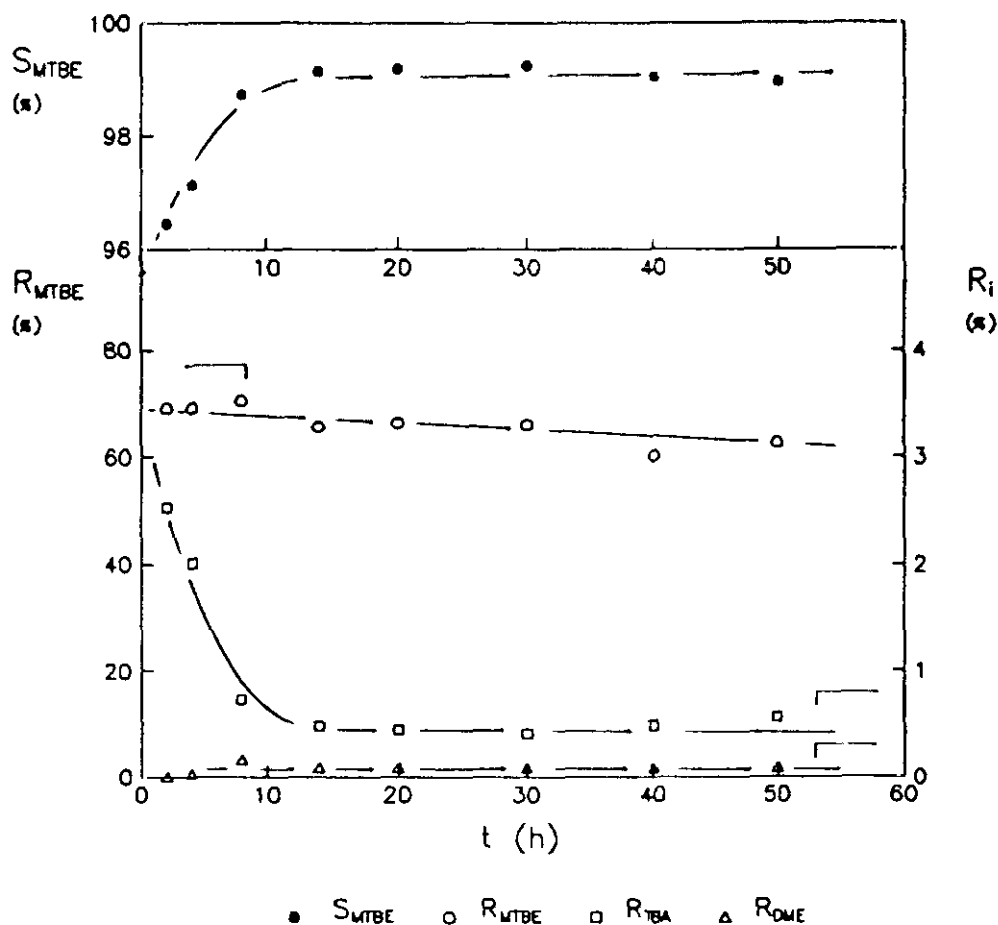


Figura 6.66

Experimentos previos fase líquida. Vida del catalizador.

HZSM-5. $T_r = 105^\circ\text{C}$, $M/A = 0.3$ h, $n = 1.10$, $P_r = 25.5$ bar.

En cuanto a los subproductos, sus rendimientos descienden hasta alcanzar el estado estacionario momento en que se hacen constantes. Como se puede observar al igual que con los subproductos, alcanzado el estado estacionario la selectividad se hace constante con valores superiores al 99%.

A continuación se estudió la actividad catalítica de la amberlita XN-1010 en función del tiempo de reacción. En la figura 6.67 se representa los parámetros característicos de reacción obtenidos durante un experimento de 50 h de duración (tabla 5.59). Se puede observar que transcurridas las ocho primeras horas necesarias para alcanzar el estado estacionario, todos los parámetros de reacción permanecen constantes con el tiempo de operación. En relación a las reacciones secundarias y a diferencia con la zeolita HZSM-5, se obtiene un tercer subproducto, diisobuteno.

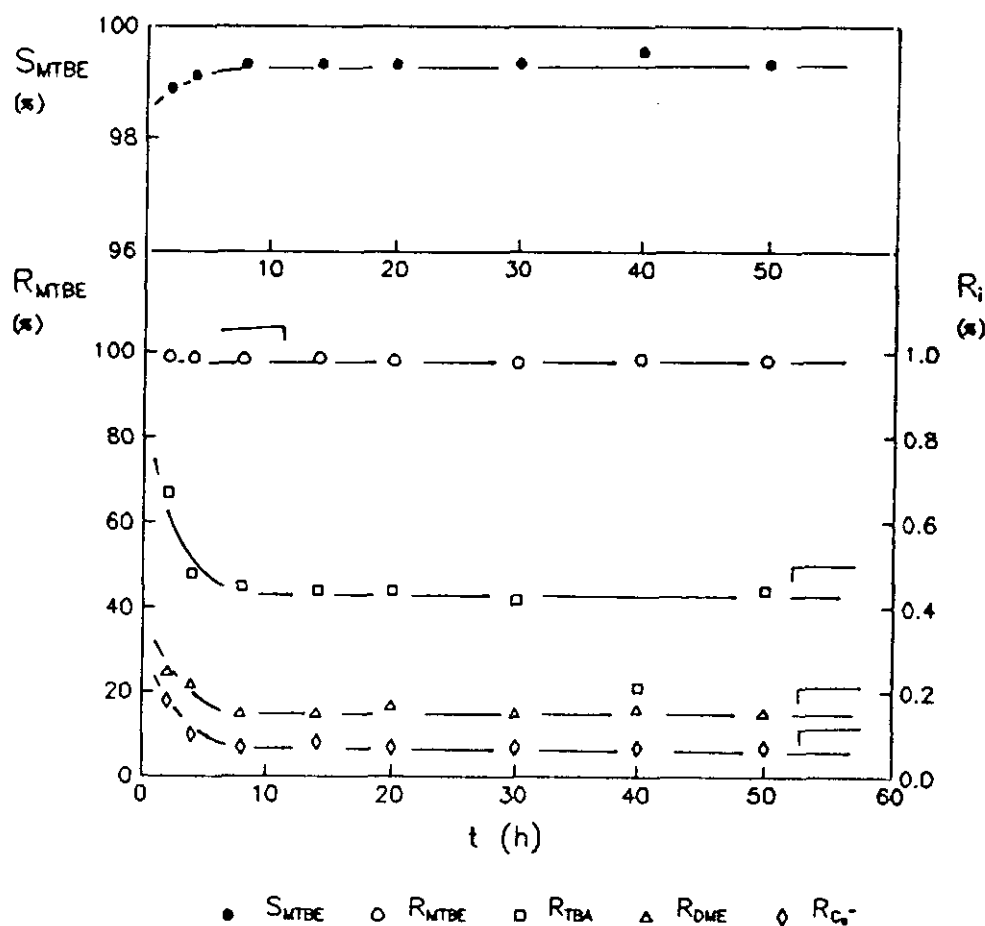


Figura 6.67

Experimentos previos fase líquida. Vida del catalizador.

Amberlita XN-1010 Tr = 55°C, M/A = 0.5 h, n = 1.10, Pr = 14.7 bar.

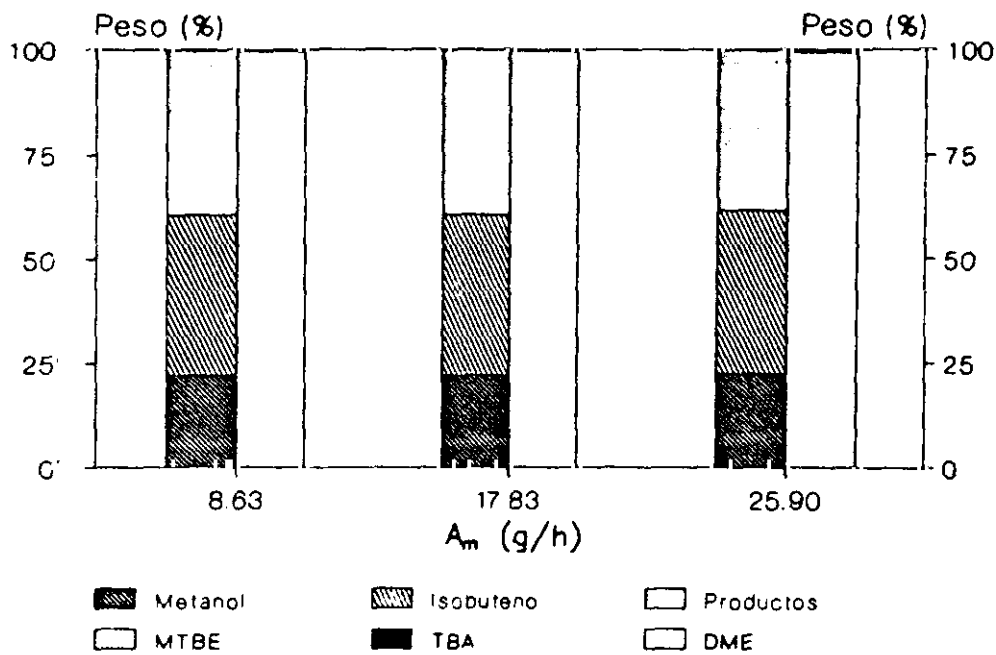
Puede considerarse que para las condiciones de operación estudiadas, el catalizador amberlita XN-1010 no experimenta fenómenos de desactivación apreciables durante el tiempo de reacción considerado. Por el contrario con el catalizador de zeolita se detectó una ligera caída de la actividad, comprobándose que la zeolita HZSM-5 recupera la actividad inicial después de someterla a un proceso de regeneración con aire en horno de mufla.

111) DIFUSION EXTERNA

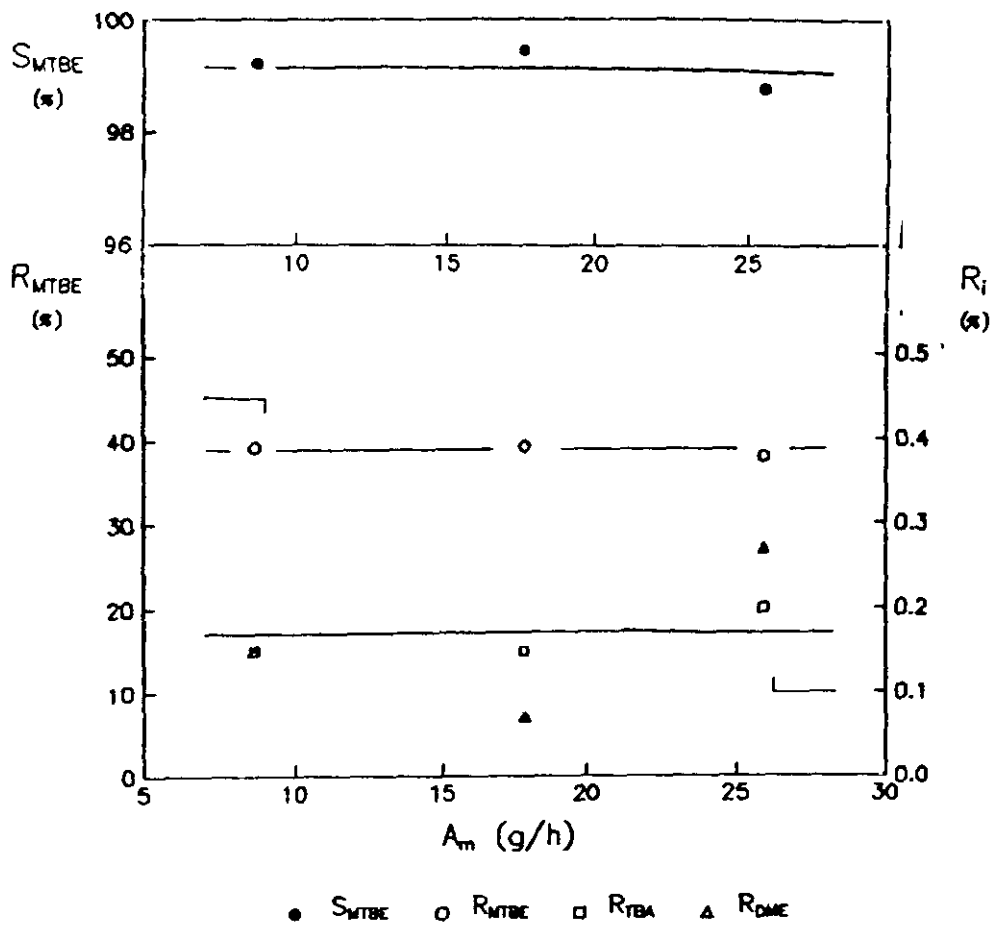
Con objeto de estudiar el efecto de la difusión externa de los reactantes en la velocidad de reacción del proceso con cada uno de los catalizadores seleccionados, se realizaron dos series de experimentos en las mismas condiciones de reacción variando el caudal de metanol y la masa de catalizador.

En las figuras 6.68 y 6.69 se representan la distribución de productos de reacción y los rendimientos en los distintos productos, así como la selectividad a MTBE en función del caudal de metanol alimentado utilizando como catalizador zeolita HZSM-5 y amberlita XN-1010 (tablas 5.60 y 5.61).

Puesto que la distribución de productos es prácticamente constante y las diferencias entre los valores de rendimientos y selectividad a MTBE se encuentran dentro del error experimental, la etapa de transferencia de materia a través de la película laminar no influye significativamente en la velocidad global de proceso para ambos catalizadores.



a) Distribución de productos.

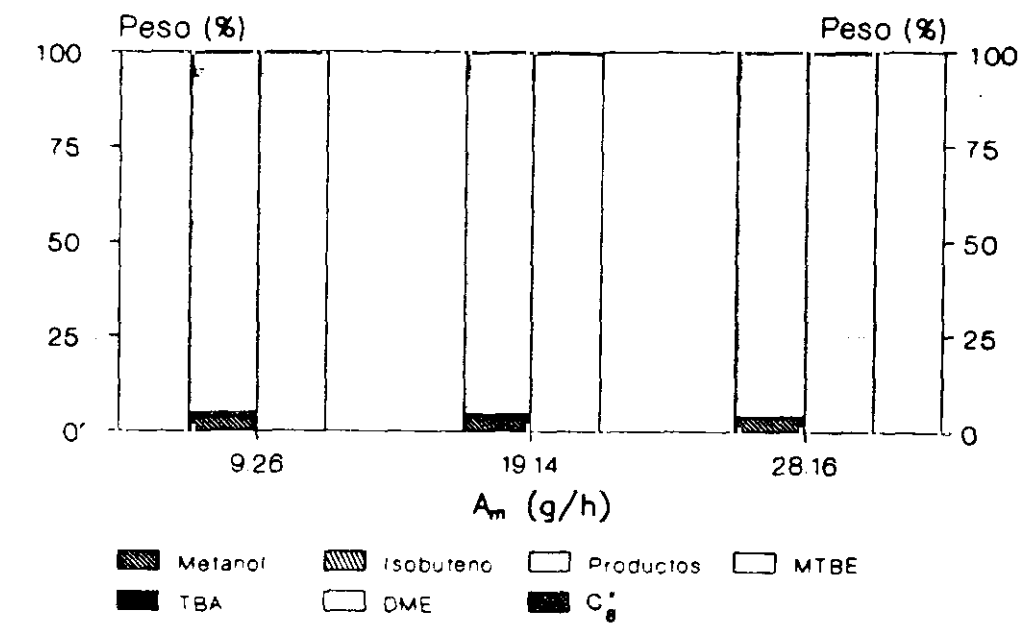


b) Parámetros característicos de reacción.

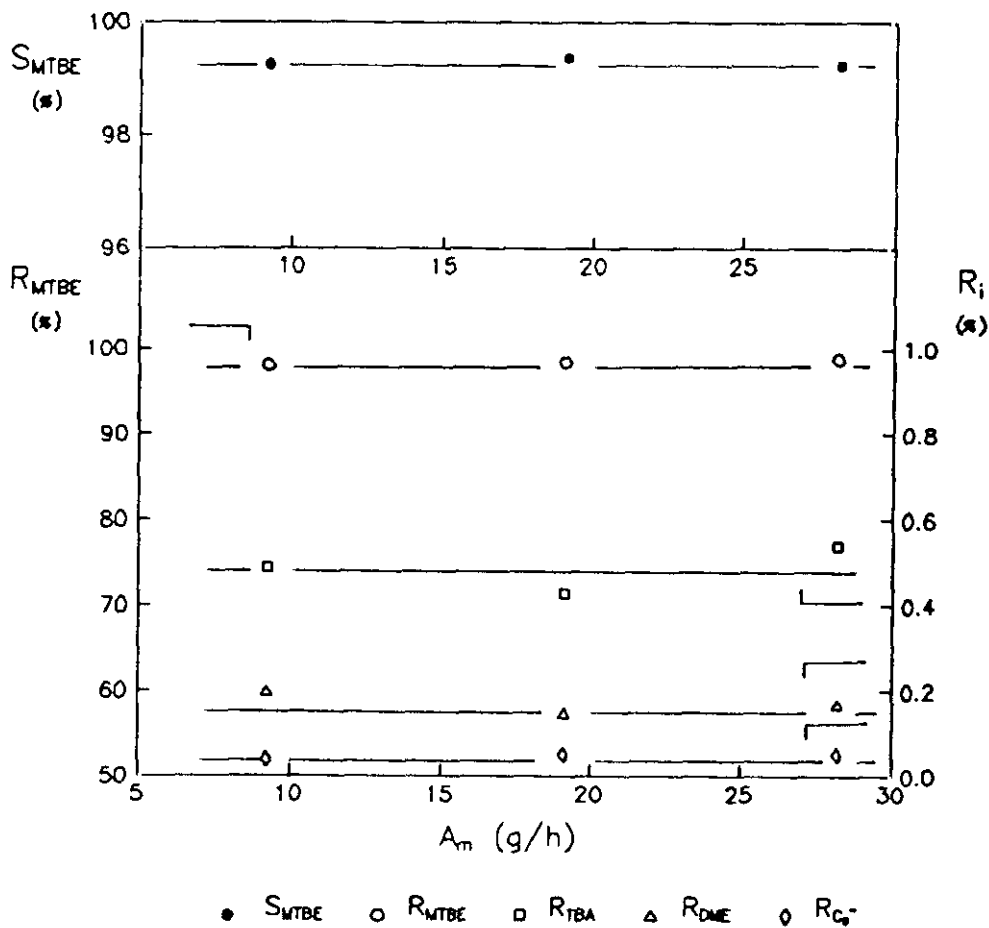
Figura 6.68

Experimentos previos fase líquida. Difusión externa.

HZSM-5. $T_r = 95^\circ\text{C}$, $M/A = 0.3$ h, $n = 1.00$, $P_r = 25.5$ bar.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.69

Experimentos previos fase líquida. Difusión externa.

Amberlita XN-1010 $T_r = 55^\circ C$, $M/A = 0.5$ h, $n = 1.10$, $P_r = 14.7$ bar.

6.3.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION EN FASE LIQUIDA

De los resultados obtenidos en los experimentos previos se deduce lo siguiente:

- En el intervalo estudiado no se observaron fenómenos de desactivación apreciables en la amberlita XN-1010, detectándose una ligera pérdida de actividad en la zeolita HZSM-5 que se recupera tras una etapa de regeneración.
- Se comprobó que no existen problemas difusionales en el intervalo de caudal estudiado.
- En semejantes condiciones de operación se obtuvieron rendimientos en MTBE superiores con la amberlita XN-1010 aunque la selectividad a MTBE fue siempre superior para la zeolita, con valores que nunca fueron inferiores al 99%.
- Con ambos catalizadores se obtuvieron TBA y DME, detectándose $C_8^=$ exclusivamente con la amberlita XN-1010.

A continuación se realizó un estudio de la influencia de las variables de operación en la síntesis de MTBE en fase líquida. Para ello se analizó el efecto de la relación molar $MeOH/iC_4^=$, la temperatura, el tiempo espacial y la presión en la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción.

1) INFLUENCIA DE LA RELACION MOLAR METANOL/ISOBUTENO

En las figuras 6.70 y 6.71 se representa la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción para los dos catalizadores objeto de estudio. Dichos experimentos se realizaron variando la relación molar $MeOH/iC_4^=$ y manteniendo constante el resto de variables de operación (tablas 5.62 y 5.63).

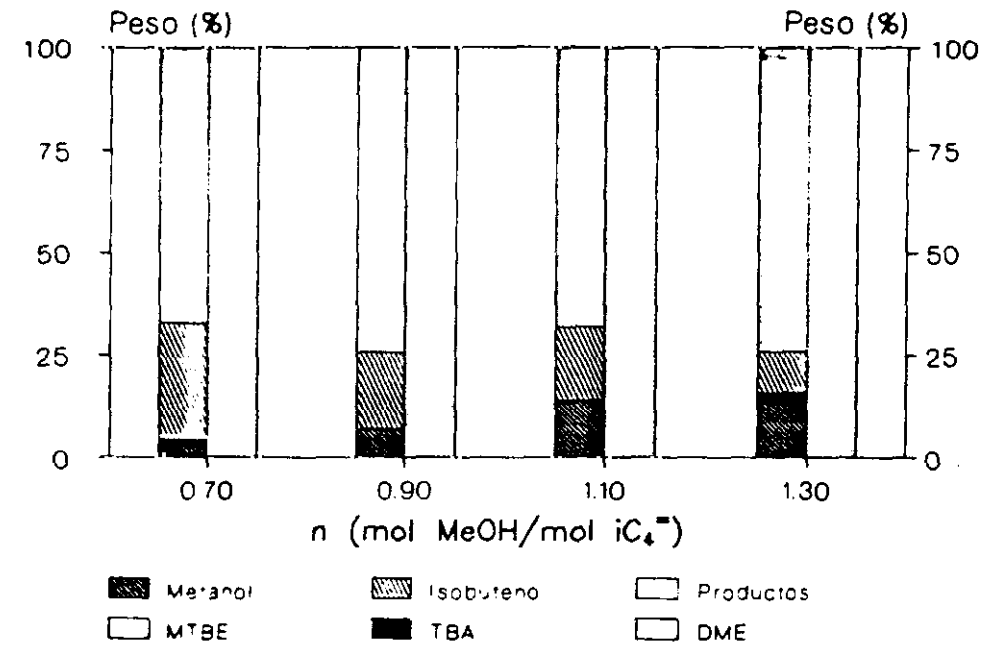
Con el catalizador HZSM-5 (figura 6.70), se observa que el rendimiento en MTBE disminuye con la razón molar tomando un valor constante para relaciones $\text{MeOH}/\text{IC}_4^+$ superiores a 1. Iguales resultados han sido obtenidos por otros autores (Ancillotti y col., 1977; Gicquel y Torch, 1983; Subramaniam y col., 1987; Pien, 1990). Vuelve a confirmarse que la protonación del isobuteno es el paso limitante de la velocidad de reacción ya que un aumento en la concentración de metanol induce a un descenso en el rendimiento en MTBE.

Es importante destacar que en todos los experimentos realizados la selectividad a MTBE es prácticamente 100%, debido a la poca extensión de las reacciones secundarias en la zeolita HZSM-5, formación de TBA y DME.

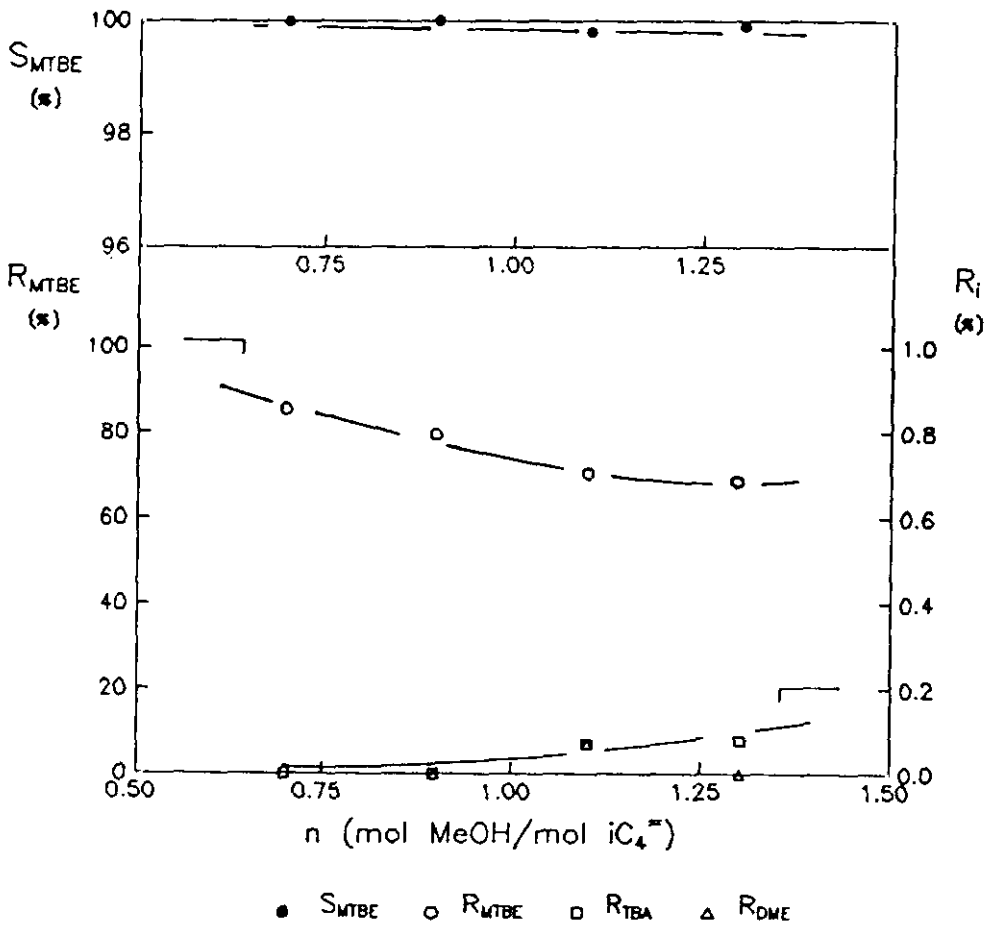
En el caso de la amberlita XN-1010 (figura 6.71) se puede observar que un aumento en la razón molar ocasiona un ligerísimo incremento en el rendimiento en MTBE. La relación molar parece no tener una influencia decisiva en la síntesis de MTBE en fase líquida. En cuanto a los subproductos detectados, se observa un descenso general de los mismos con la razón molar hasta valores superiores a la unidad. Entre los subproductos analizados se encontró TBA, DME y C_8^+ , cuyos rendimientos nunca fueron superiores al 1%, obteniéndose selectividades a MTBE cercanas al 100% en la mayoría de los experimentos.

Semejantes tendencias fueron notificadas en los experimentos en fase gas (apartado 6.2.3. de la discusión de resultados) observándose que un aumento en la razón molar ocasionaba un aumento más sensible en el rendimiento en MTBE, siendo la forma más adecuada para evitar las reacciones secundarias.

En definitiva se observa que la zeolita HZSM-5 es más sensible a la influencia de la razón molar, disminuyendo el rendimiento en MTBE con la relación $\text{MeOH}/\text{IC}_4^+$ (n); por el contrario la amberlita XN-1010 no parece afectarse en gran medida por la variación de la razón molar, observándose un ligerísimo aumento al hacerlo n. En las condiciones de operación utilizadas se obtiene mayores rendimientos en MTBE con la amberlita XN-1010 en ningún caso inferiores al 97%. En contraposición las selectividades a MTBE fueron inferiores a las obtenidas con la zeolita HZSM-5 que en todos los casos fueron prácticamente del 100%.



a) Distribución de productos.

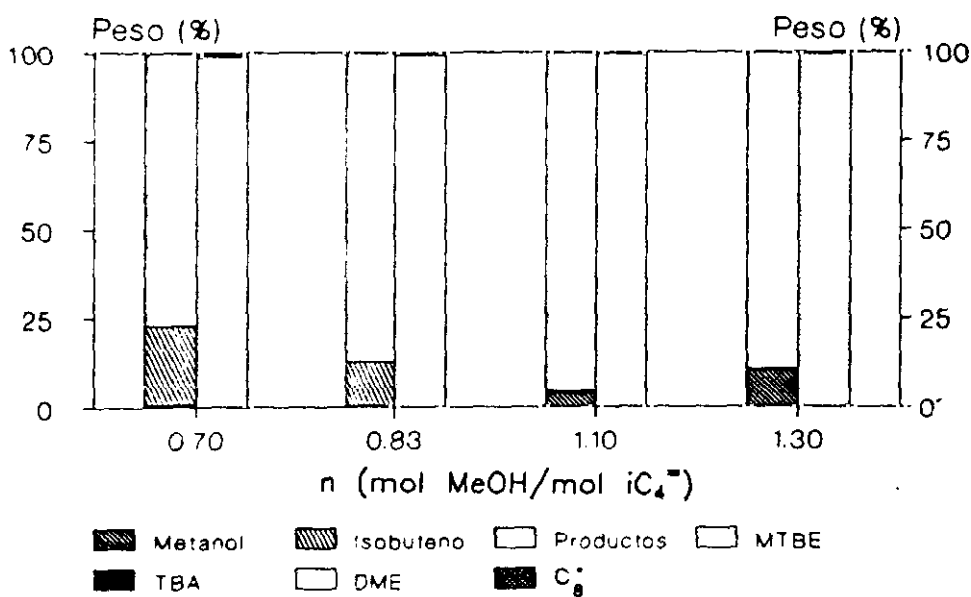


b) Parámetros característicos de reacción.

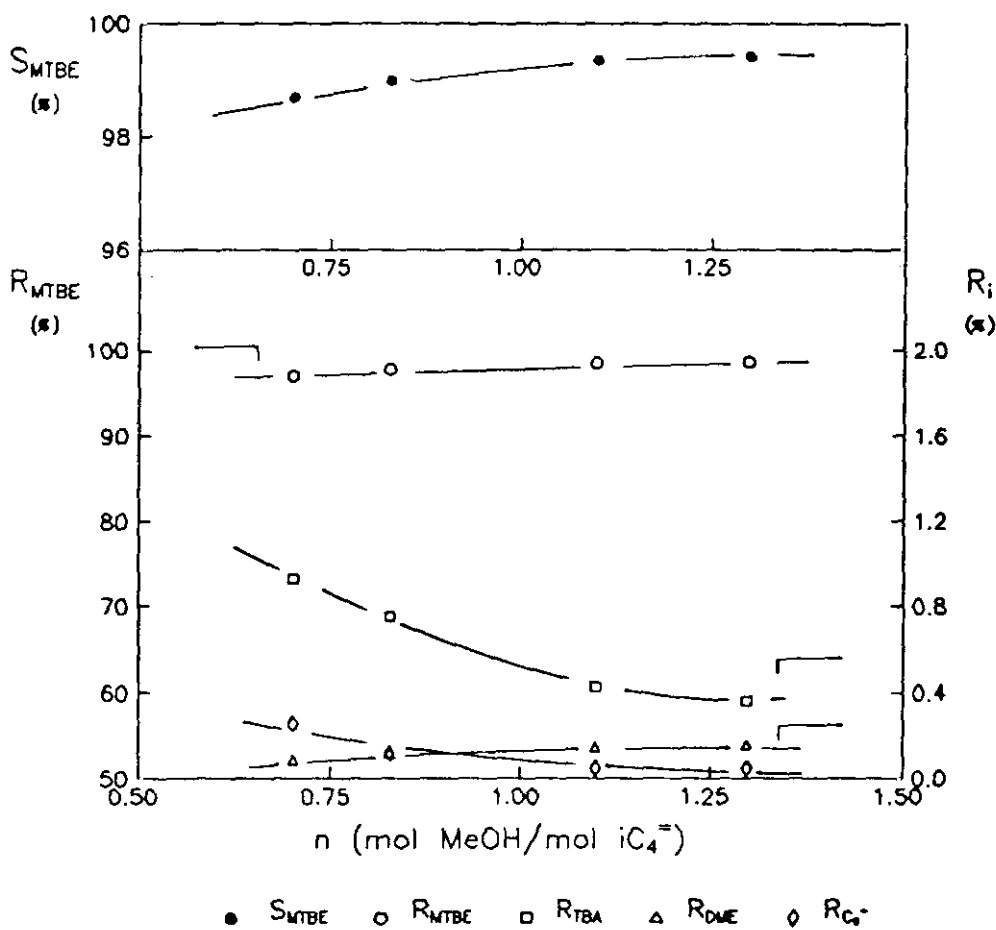
Figura 6.70

Estudio variables operación fase líquida. Influencia razón molar.

HZSM-5 T_r = 105°C, M/A = 0.3 h, P_r = 25.5 bar.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.71

Estudio variables operación fase líquida. Influencia razón molar.

Amberlita XN-1010 $T_r = 55^\circ C$, $M/A = 0.5$ h, $P_r = 14.7$ bar.

11) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Con el fin de determinar la influencia de la temperatura sobre la distribución de productos utilizando la zeolita HZSM-5 y la amberlita XN-1010 como catalizadores, se realizaron dos series de experimentos variando la temperatura de reacción, manteniendo constante el resto de variables de operación (tablas 5.64 y 5.65). En las figuras 6.72 y 6.73 se representa la distribución y los rendimientos en productos, así como la selectividad a MTBE para los dos catalizadores seleccionados.

Con la zeolita HZSM-5 se observa que el rendimiento en MTBE aumenta significativamente en el intervalo de temperaturas estudiado. Al tratarse de una reacción exotérmica y reversible, el equilibrio estará desfavorecido por la temperatura pero un aumento de la presión de reacción ocasionará un desplazamiento del equilibrio hacia productos, en este caso MTBE. Por lo tanto si se trabaja con una presión de reacción suficiente para mantener todos los reactivos en fase líquida se podrá utilizar temperaturas de reacción más elevados, incrementando la velocidad de reacción y en consecuencia el rendimiento en MTBE. Por el contrario los rendimientos en subproductos disminuyen ostensiblemente con la temperatura, llegándose a obtener una selectividad a MTBE del 100% con una temperatura de reacción de 115°C.

Al utilizar la amberlita XN-1010 como catalizador, se observa que en el intervalo de temperaturas estudiado el rendimiento en MTBE prácticamente permanece constante. En las condiciones de operación utilizadas la temperatura parece no influir en la actividad del catalizador. La temperatura nunca fue superior a 90°C para evitar posibles desactivaciones del catalizador por pérdidas de grupos sulfónicos. Al igual que el rendimiento en MTBE, los rendimientos en subproductos no se ven afectados por la temperatura, por lo que la selectividad se mantiene constante en el intervalo de temperaturas analizado.

En conclusión parece que la zeolita HZSM-5 se ve fuertemente influenciada por la temperatura de reacción pudiéndose trabajar a mayores temperaturas ya que el equilibrio se desplaza por efecto de la presión. Por el contrario con la amberlita XN-1010 no existe una influencia directa de la temperatura sobre la actividad del catalizador pero si hay una clara limitación de la misma por problemas de desactivación.

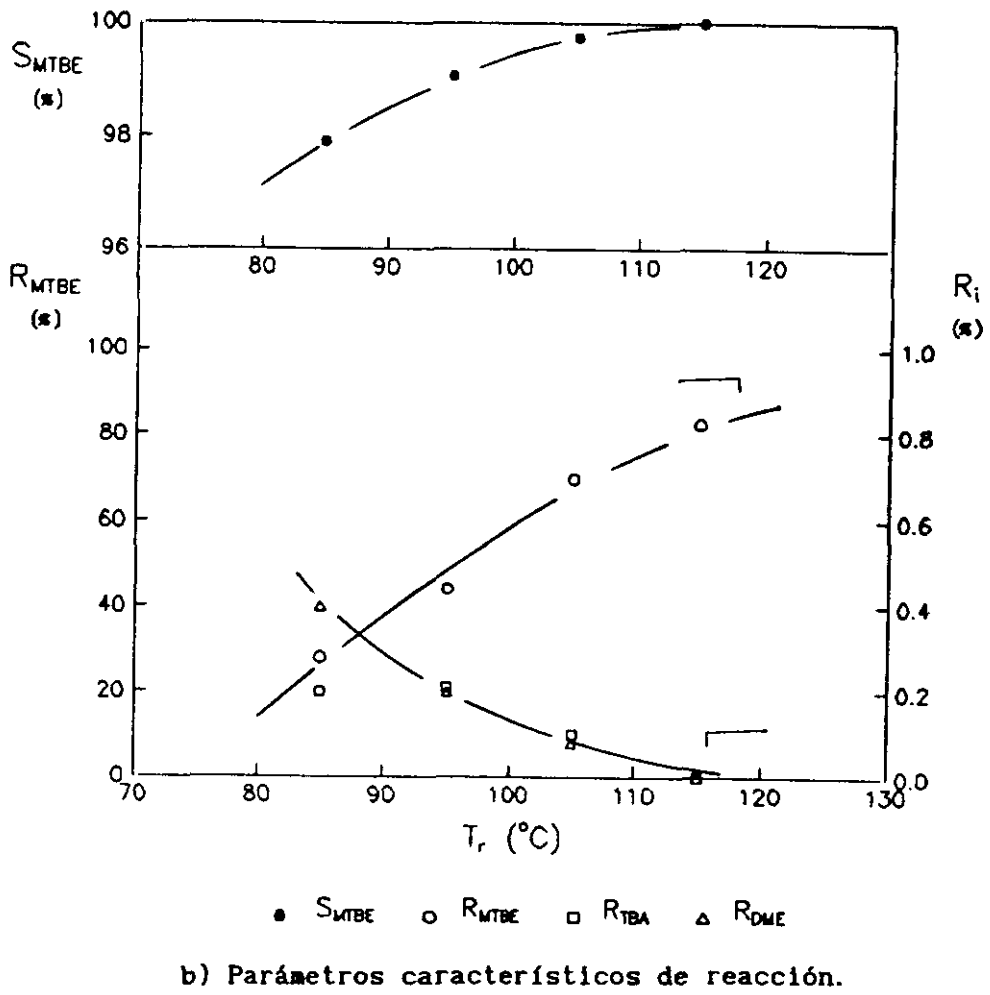
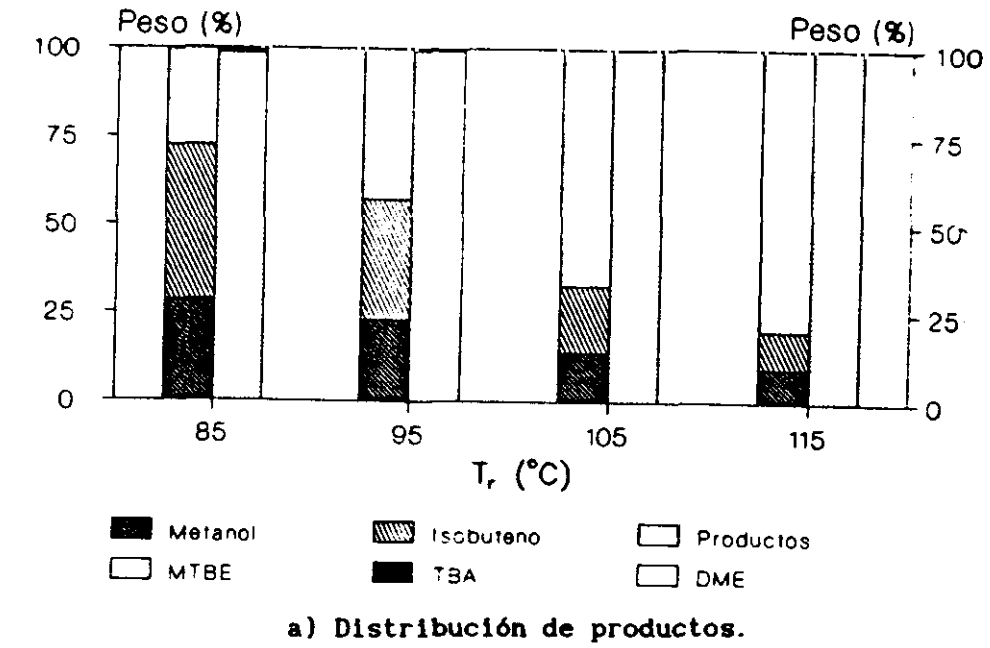
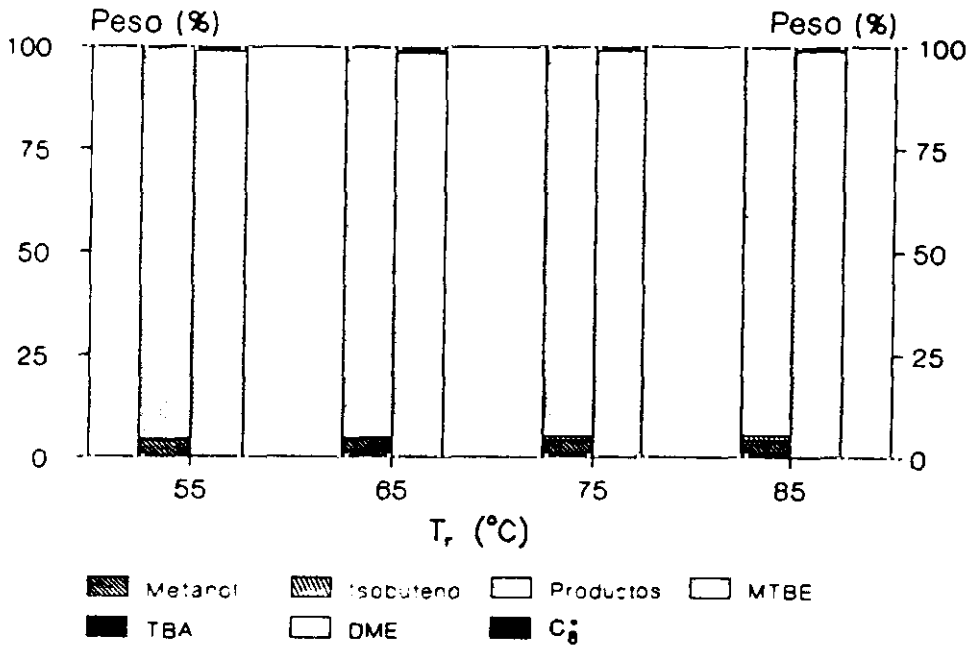


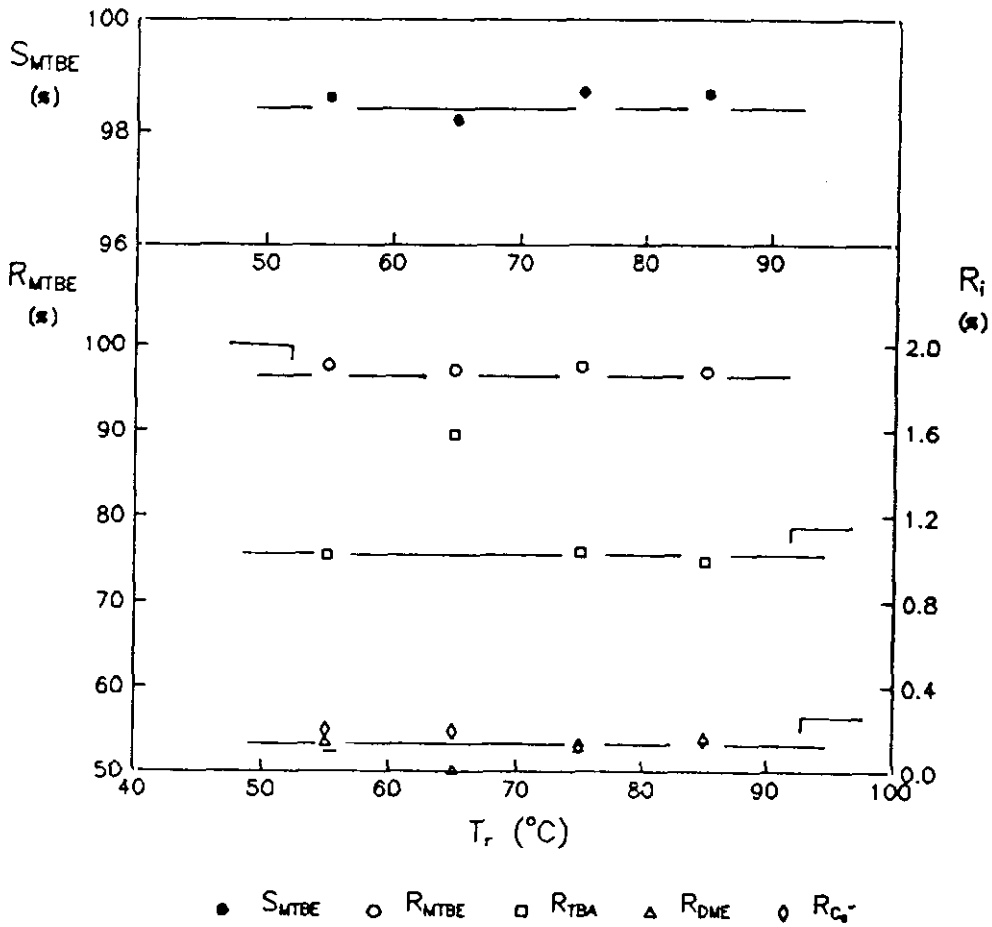
Figura 6.72

Estudio variables operación fase líquida. Influencia temperatura.

HZSM-5 $n = 1.1$, $M/A = 0.3$ h, $P_r = 29.4$ bar.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.73

Estudio variables operación fase líquida. Influencia temperatura.

Amberlita XN-1010 n = 1.1, M/A = 0.5 h, P_r = 14.7 bar.

111) INFLUENCIA DEL TIEMPO ESPACIAL

En las figuras 6.74 y 6.75 se representan la distribución y rendimiento en productos, así como la selectividad a MTBE obtenidos variando el tiempo espacial y manteniendo constante el resto de las variables de operación para los dos catalizadores seleccionados (tablas 5.66 y 5.67).

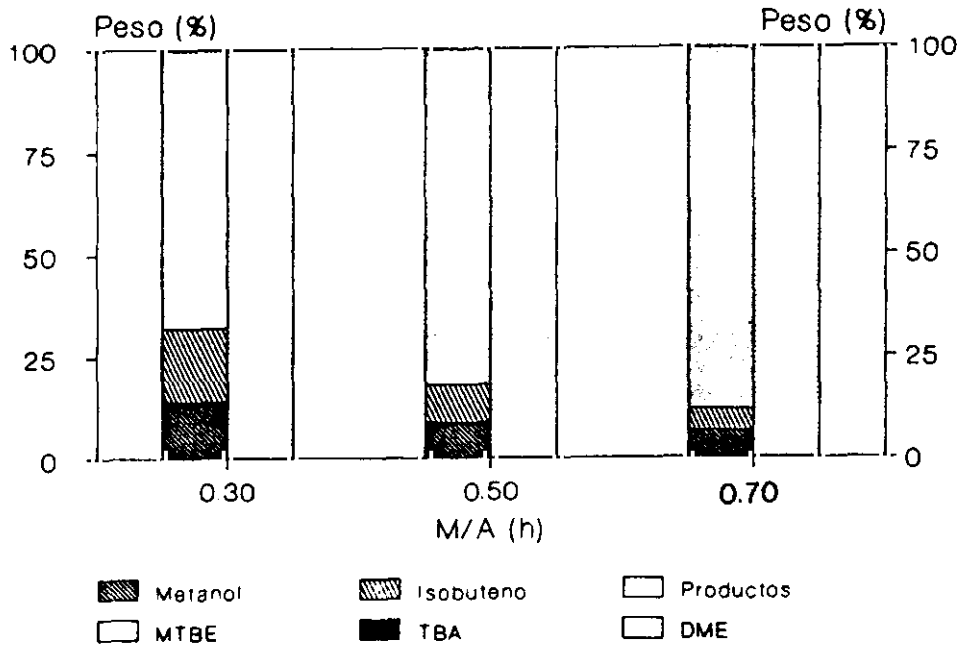
Para el catalizador HZSM-5 se observa que el rendimiento en MTBE aumenta con el tiempo espacial ya que se facilita la adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador. En cuanto a las reacciones secundarias, tanto la formación de TBA y DME se ven muy desfavorecidas al incrementar el tiempo espacial. Prácticamente se puede considerar que la selectividad a MTBE es 100%.

Al utilizar amberlita XN-1010, la variación del tiempo espacial no influye sobre la distribución de productos y los parámetros característicos de reacción en el intervalo estudiado. Se comprueba de nuevo la poca influencia de las variables de operación en la actividad de la amberlita XN-1010. Dada la constancia en los rendimientos en productos la selectividad a MTBE permanece invariable en el intervalo de tiempos espaciales estudiado.

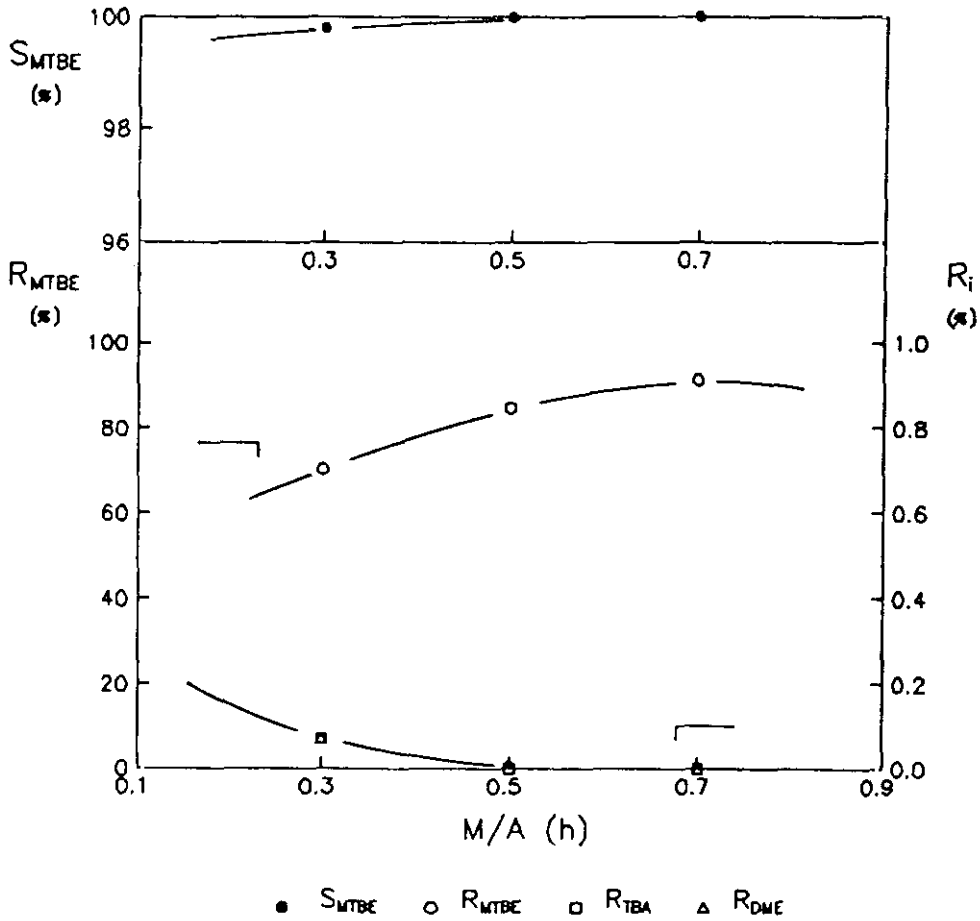
1v) INFLUENCIA DE LA PRESION

Con el objetivo de determinar la influencia de la presión sobre la distribución de productos utilizando la zeolita HZSM-5 y la amberlita XN-1010 como catalizador, se realizaron dos series de experimentos variando la presión de reacción, manteniendo constante el resto de variables de operación (tablas 5.68 y 5.69). En las figuras 6.76 y 6.77 se representa la distribución y los parámetros característicos de reacción para los dos catalizadores seleccionados.

En ambos casos se puede observar que no existe ninguna influencia de la presión sobre la actividad de los catalizadores.



a) Distribución de productos.

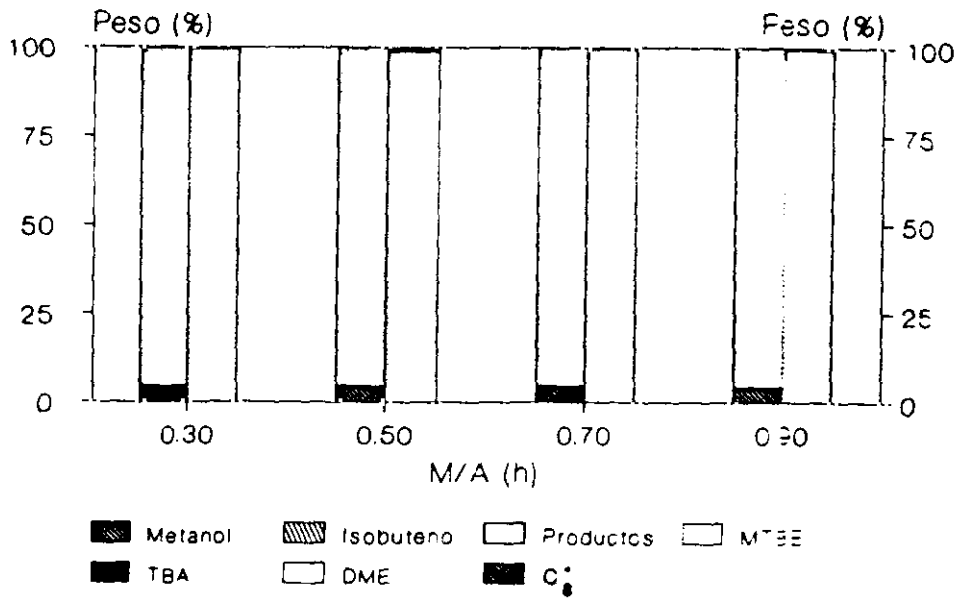


b) Parámetros característicos de reacción.

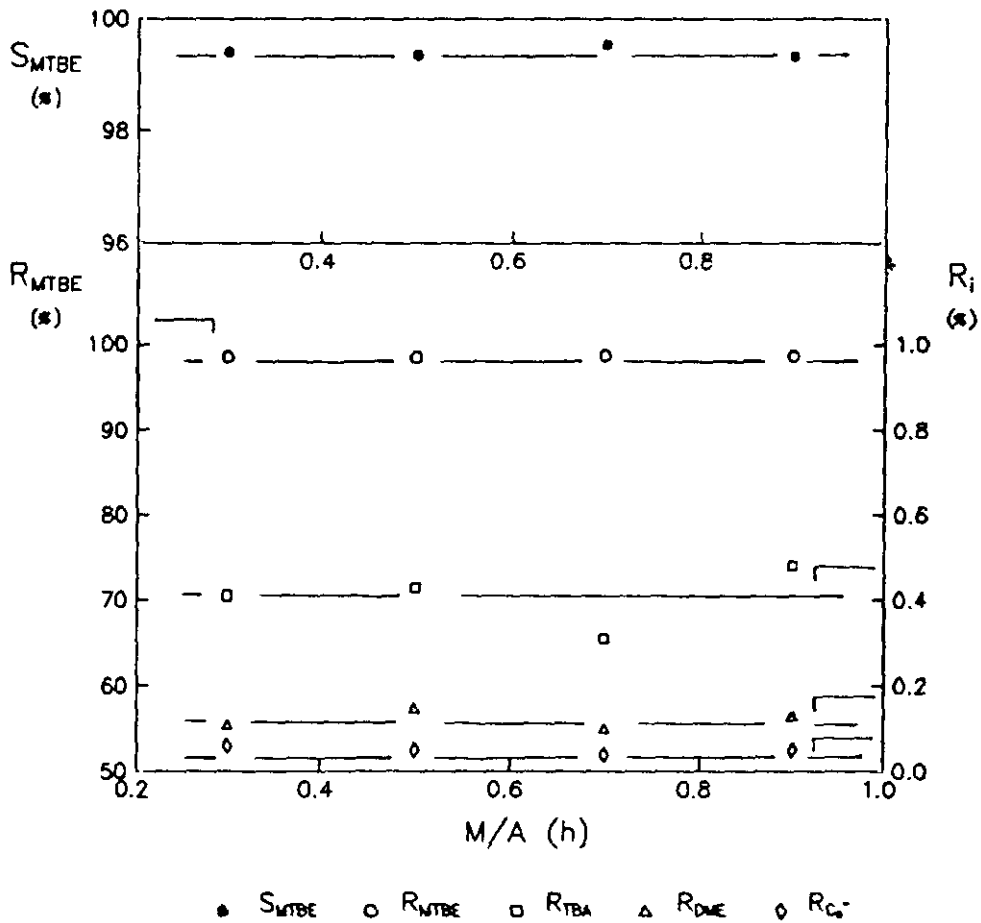
Figura 6.74

Estudio variables operación fase líquida. Influencia tiempo espacial.

HZSM-5 $T_r = 105^\circ\text{C}$, $n = 1.1$, $P_r = 25.5$ bar.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.75

Estudio variables operación fase líquida. Influencia tiempo espacial.

Amberlita XN-1010 $T_r = 55^\circ\text{C}$, $n = 1.1$, $P_r = 14.7$ bar.

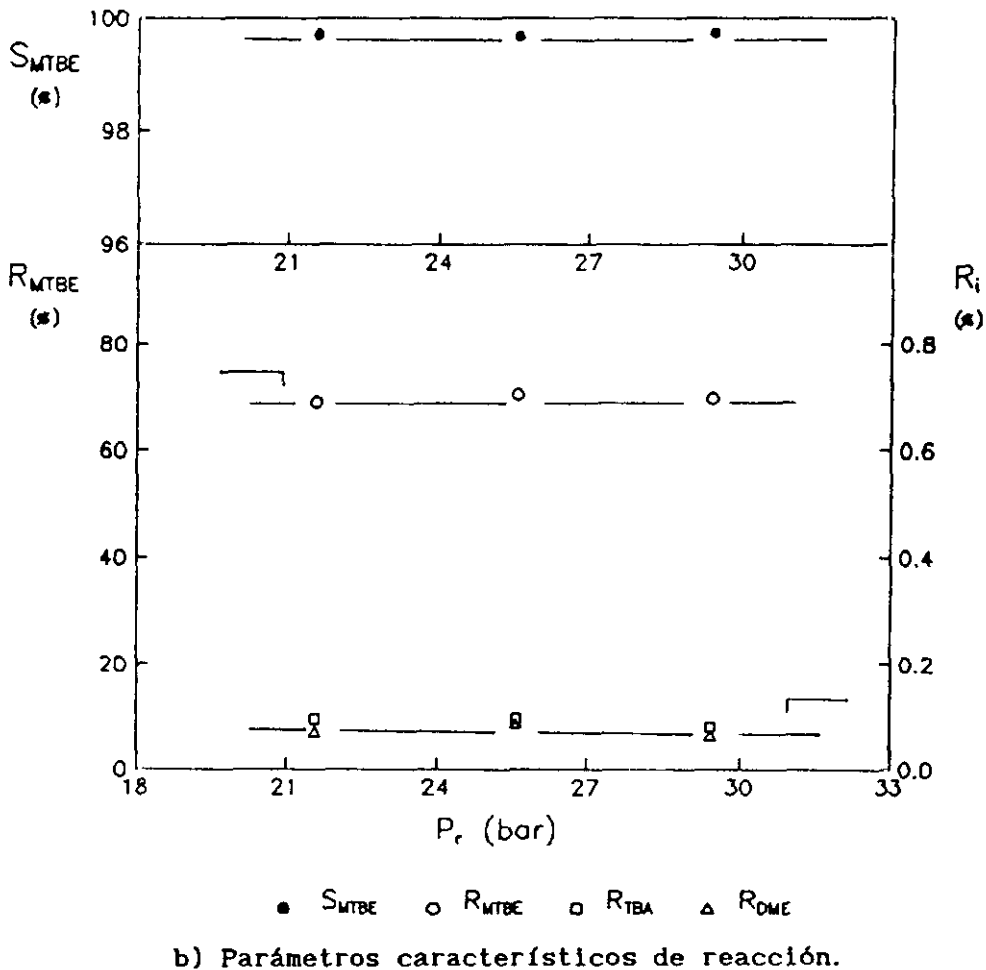
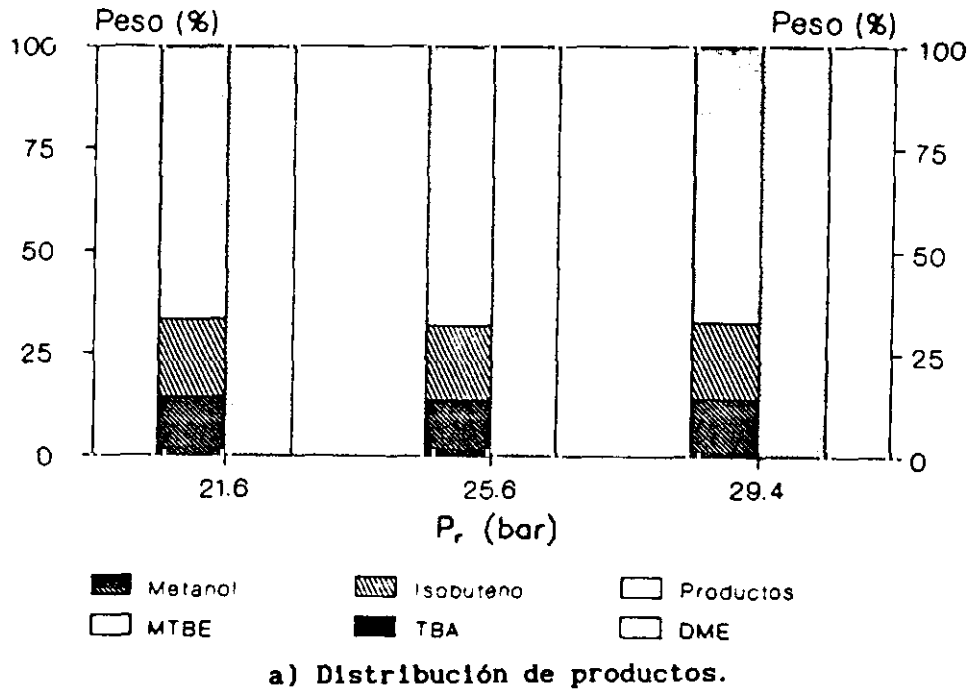
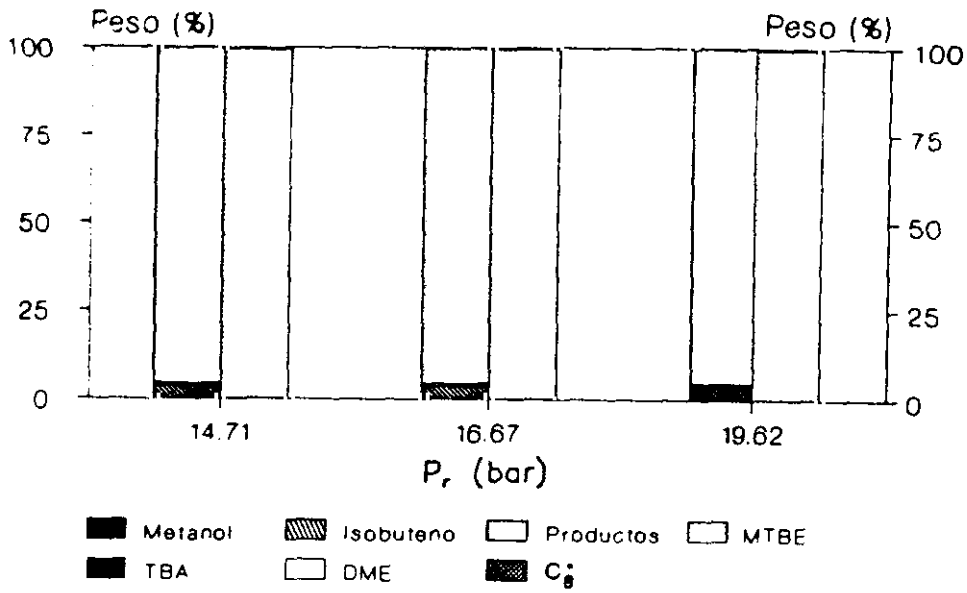


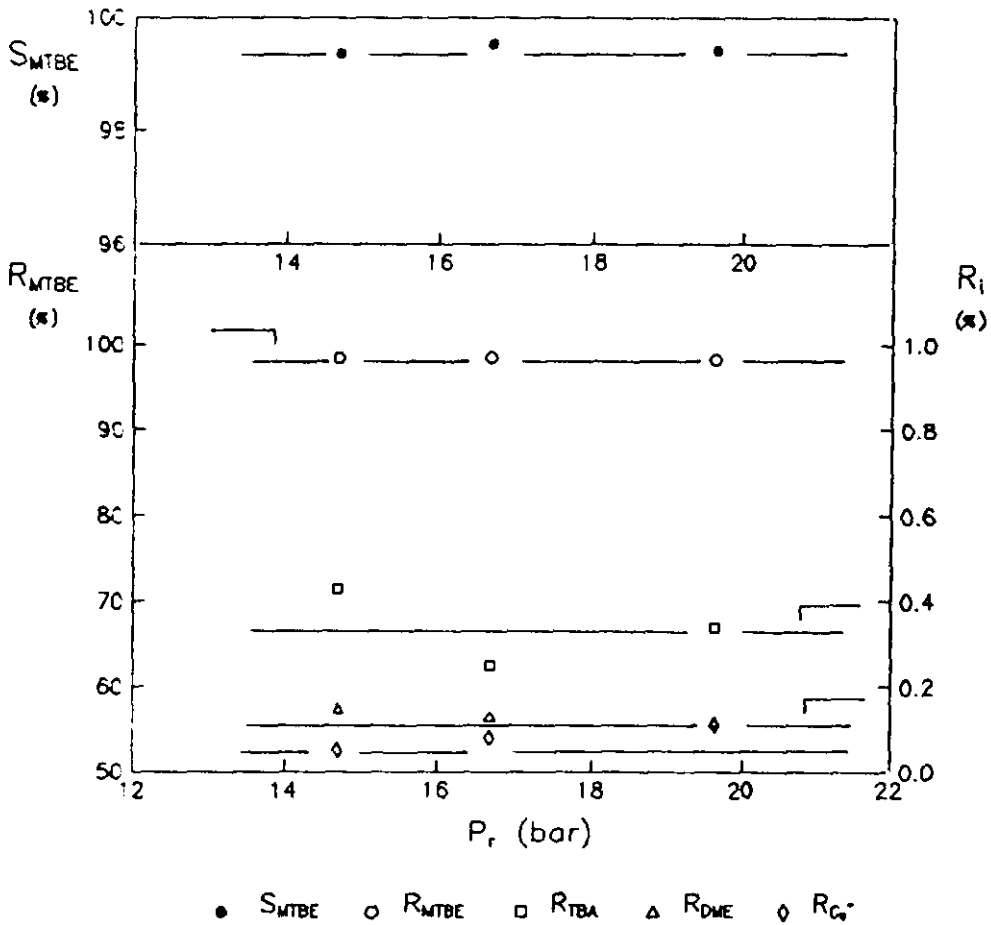
Figura 6.76

Estudio variables operación fase líquida. Influencia presión.

HZSM-5 $T_r = 105^\circ\text{C}$, $n = 1.1$, $M/A = 0.3$ h.



a) Distribución de productos.



b) Parámetros característicos de reacción.

Figura 6.77

Estudio variables operación fase líquida. Influencia presión.

Amberlita XN-1010 $T_r = 55^\circ\text{C}$, $n = 1.1$, $M/A = 0.5$ h.

Después del estudio exploratorio en fase líquida de los dos catalizadores seleccionados tras el análisis realizado con diferentes zeolita y amberlitas en fase gas, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La amberlita XN-1010 proporciona mayores rendimientos en MTBE que la zeolita HZSM-5, aunque con la zeolita se obtuvieron selectividades superiores, en la mayoría de los casos cercanas al 100%.
- La zeolita HZSM-5 tiene mayor resistencia térmica que la amberlita XN-1010 por lo tanto se pueden utilizar temperaturas más elevadas y en consecuencia su velocidad de reacción se incrementa. Cabe recordar que la amberlita XN-1010 no debe superar temperaturas de 110°C ya que puede sufrir desactivaciones irreversibles produciendo efluentes ácidos.
- Con la amberlita XN-1010 no se han observado fenómenos de desactivación en el intervalo de tiempo de reacción estudiado, al contrario de lo detectado al utilizar la zeolita cuya actividad descendió un 10% recuperándose al nivel inicial después de una etapa de regeneración.
- Al utilizar zeolita HZSM-5 se obtienen como subproductos TBA y DME en las reacciones efectuadas en las condiciones menos favorables. En el caso de la amberlita XN-1010 se obtiene además diisobuteno, compuesto que podría llegar a desactivar el catalizador por tapamiento de canales y centros activos.

En definitiva se puede concluir que los catalizadores seleccionados, zeolita HZSM-5 y amberlita XN-1010, son perfectamente válidos para utilizarlos en la reacción de síntesis de MTBE en sustitución de cualquiera de los catalizadores comerciales existentes en el mercado como amberlita 15, lewatic 118, etc. Dependiendo de los objetivos marcados sería aconsejable utilizar un catalizador u otro. En el caso que se necesite MTBE de alta pureza el catalizador más ventajoso es la zeolita HZSM-5 dada su mayor selectividad. Si el principal interés es la producción, sería aconsejable utilizar la amberlita XN-1010 ya que posee mayor actividad y su rendimiento en MTBE es superior.

CONCLUSIONES

7

7

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la obtención catalítica de MTBE a partir de metanol e isobuteno, se deducen las siguientes conclusiones:

CATALIZADORES TIPO ZEOLITA EN FASE GAS

1. El método de preparación de los catalizadores tipo zeolitas utilizados, ZSM-5, ZSM-11 e Y, constó de una etapa inicial de intercambio iónico de la zeolita sódica con HCl 0.6 N durante 6 h, posterior calcinación en horno de mufla con aire estático a 480°C durante 14 h. A continuación se le sometió a un proceso de aglomeración con 30% de montmorillonita sódica, molienda y tamizado a un tamaño medio de partícula de 0.75 mm. Por último se realizó una segunda etapa de intercambio iónico con HCl 0.6 N durante 2.5 h y posterior calcinación en horno de mufla a 480°C durante 24 h.
2. Ninguno de los catalizadores presentó problemas difusionales, tanto en la capa laminar gaseosa externa como en el interior de los poros, en las condiciones de operación utilizadas. Por el contrario se observaron fenómenos de desactivación para las zeolitas HZSM-11 y HY en los intervalos de tiempos estudiados. No obstante, sometiendo a los catalizadores a una regeneración con aire, recuperaron su actividad inicial.

3. Con los tres catalizadores se detectaron TBA y DME como subproductos. Observándose diisobuteno exclusivamente con las zeolitas HZSM-11 y HY.
4. Se plantearon dos diseños factoriales de experimentos utilizando como catalizador HZSM-5, que condujeron a las ecuaciones representativas de las funciones objetivo seleccionadas: rendimiento en MTBE, TBA y DME, y selectividad a MTBE. Se realizó un estudio de optimación del rendimiento en MTBE, imponiendo rendimientos en subproductos inferiores al 0.5% y selectividades a MTBE superiores al 98%. Los valores óptimos de las condiciones de operación fueron los siguientes:

Temperatura : 82°C
Tiempo espacial: 1.8 h
Razón molar: 0.5

con los que se obtienen los siguientes valores de los parámetros de reacción:

Rendimiento en MTBE: 56.5%
Selectividad a MTBE: 98.3%
Rendimiento en TBA : 0.5%
Rendimiento en DME : 0.5%

5. Investigada la influencia de las variables de operación para cada uno de los catalizadores, HZSM-5, HZSM-11 y HY se pudieron establecer las siguientes consideraciones:

- Razón molar metanol/isobuteno: en todos los casos su aumento ocasionaba un descenso en el rendimiento en MTBE y en subproductos, obteniéndose en consecuencia selectividades a MTBE crecientes. Un exceso de metanol evita reacciones secundarias.

- Temperatura: en el intervalo estudiado se observó la existencia de un máximo en el rendimiento en MTBE provocado por el carácter exotérmico de la reacción que favorece el equilibrio a menor temperatura y por el efecto de la temperatura que aumenta la velocidad de reacción. Esta zona máxima se encontraba alrededor de los 80°C para las zeolitas HZSM-5 y HZSM-11 y sobre los 100°C para la zeolita HY. Las reacciones secundarias aumentaban con la temperatura por lo que la selectividad a MTBE disminuyó drásticamente.

- Tiempo espacial: para los tres catalizadores se observó un máximo en el rendimiento en MTBE, ya que un aumento del tiempo espacial facilita la adsorción de los reactivos pero en contraposición un tiempo espacial elevado ocasiona un desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos. El mismo efecto se detectó para la selectividad a MTBE.
6. De los tres catalizadores tipo zeolita probados en fase gas, la HZSM-5 fue la zeolita que presentó más ventajas en la síntesis de MTBE tanto por su mayor rendimiento en MTBE y selectividad a MTBE como por su superior resistencia a la desactivación.

CATALIZADORES TIPO AMBERLITA EN FASE GAS

1. La obtención de MTBE con las amberlitas seleccionadas, XN-1010, 15 e IR-120, no presentó problemas difusionales externos e internos, salvo el caso de la resina macrorreticular amberlita 15 en la que se detectó limitaciones en la capa laminar gaseosa externa por lo que siempre se utilizó un caudal de metanol superior a 2 g/min. Ninguno de los catalizadores presentó fenómenos de desactivación en las condiciones de operación estudiadas.
2. Las reacciones secundarias que tuvieron lugar con cada uno de los catalizadores fueron diferentes. En todos los casos se obtuvo TBA, detectándose diisobuteno en cantidades significativas en las amberlitas XN-1010 y 15 mientras que muy pequeñas cantidades de DME se obtuvieron cuando la reacción se realizó con amberlita IR-120.
3. Se plantearon dos diseños factoriales de experimentos utilizando como catalizador XN-1010, que condujeron a las ecuaciones representativas de las funciones objetivos seleccionadas: rendimiento en MTBE, TBA y C_8^- , y selectividad a MTBE. Se realizó un estudio de optimación del rendimiento en MTBE, imponiendo rendimientos en subproductos inferiores al 0.5% y selectividades a MTBE superiores al 98%. Los valores óptimos de las condiciones de operación fueron los siguientes:

Temperatura : 59°C
Tiempo espacial: 1.9 h
Razón molar: 1.4

con los que se obtienen los siguientes valores de los parámetros de reacción:

Rendimiento en MTBE:	86.6%
Selectividad a MTBE:	99.4%
Rendimiento en TBA :	0.2%
Rendimiento en C_8^* :	0.4%

4. Investigada la influencia de las variables de operación para cada uno de los catalizadores se pudieron establecer las siguientes consideraciones:

- Razón molar metanol/isobuteno: en todos los casos su aumento favorecía el rendimiento en MTBE disminuyendo la extensión de las reacciones secundarias y obteniéndose en consecuencia, selectividades a MTBE crecientes. Relaciones molares superiores a la unidad desfavorecen las reacciones secundarias.
- Temperatura: en todos los casos se observó que incrementos en la temperatura ocasionan descensos en el rendimiento en MTBE provocado por el carácter exotérmico de la reacción. Para las amberlitas XN-1010 e IR-120 se detectó un máximo en el rendimiento en MTBE alrededor de los 60°C y para la amberlita 15 sobre los 50°C. La formación de diisobuteno se favorece con la temperatura, no afectando al rendimiento en TBA y DME. En consecuencia la selectividad a MTBE disminuía en las amberlitas XN-1010 y 15 y permanecía prácticamente constante en la IR-120.
- Tiempo espacial: para los tres catalizadores se observó un máximo en el rendimiento en MTBE, ya que un aumento del tiempo espacial facilita la adsorción de los reactivos pero en contraposición un tiempo espacial elevado ocasiona un desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos. La selectividad a MTBE aumentó hasta valores del tiempo espacial de 1.5 h, por encima de los cuales se hizo constante con las amberlitas XN-1010 y 15. Con la resina IR-120 se observó un descenso inicial permaneciendo constante para tiempos espaciales superiores a 1 h.

5. De los tres catalizadores tipo amberlita probados en fase gas, la XN-1010 fue la amberlita que presentó más ventajas en la síntesis de MTBE ya que proporcionó un elevado rendimiento en MTBE con una selectividad del 99%.

CATALIZADORES ZEOLITA HZSM-5 Y AMBERLITA XN-1010 EN FASE LIQUIDA

1. Ninguno de los catalizadores presentó problemas difusionales en las condiciones de operación utilizadas. El catalizador amberlita XN-1010 no experimentó fenómenos de desactivación en el intervalo de tiempos estudiados. Por el contrario con el catalizador de zeolita HZSM-5 se observó una ligera caída de la actividad que se recuperaba con una etapa de regeneración con aire en horno de mufla.
2. Investigada la influencia de las variables de operación para cada uno de los catalizadores se pudieron establecer las siguientes consideraciones:
 - Razón molar metanol/isobuteno: la zeolita HZSM-5 fue más sensible a la influencia de la razón molar y un aumento de ésta provocó un descenso en el rendimiento en MTBE, mientras que la amberlita XN-1010 no experimentó una importante variación en el intervalo de relaciones molares estudiado obteniéndose un rendimiento en MTBE que en ningún caso fue inferior al 97%. La selectividad a MTBE fue inferior a la obtenida con la zeolita HZSM-5 que en todos los experimentos fue prácticamente del 100%.
 - Temperatura: con la zeolita HZSM-5 se observó que el rendimiento en MTBE aumentó considerablemente con la temperatura. Al ser una reacción exotérmica y reversible estaría desfavorecida por la temperatura, pero el aumento de la presión de reacción desplazó el equilibrio hacia productos, por lo que se pudieron utilizar temperatura más elevadas, incrementando la velocidad de reacción y en consecuencia el rendimiento en MTBE. Por el contrario el rendimiento en subproductos, TBA y DME, disminuyó drásticamente con la temperatura, obteniéndose selectividades a MTBE del 100%. Con la amberlita XN-1010 se observó en el intervalo de temperatura estudiado que el rendimiento en MTBE permanece prácticamente constante. La temperatura nunca fue superior a 90°C.

- Tiempo espacial: el rendimiento en MTBE aumentó con el tiempo espacial al utilizar como catalizador la zeolita HZSM-5, desfavoreciéndose las reacciones secundarias. Por el contrario con la amberlita XN-1010 no se observó una variación significativa en los parámetros de reacción.
 - Presión: con ambos catalizadores se observó que no existe ninguna influencia de la presión sobre la actividad.
3. La amberlita XN-1010 proporcionó mayores rendimientos que la zeolita HZSM-5, aunque con la zeolita se obtuvieron selectividades a MTBE superiores, en la mayoría de los casos muy cercanas al 100%.

RECOMENDACIONES

8

8

RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presente investigación se recomienda:

1. Estudiar la reacción de síntesis de MTBE en fase líquida utilizando como fuente de isobuteno una fracción C_4 de refinería con el objeto de analizar la selectividad de los catalizadores seleccionados.
2. Obtención del modelo cinético representativo del proceso tanto en fase gas como en fase líquida para los catalizadores investigados.
3. Estudio del proceso en instalaciones con regeneración y recirculación del catalizador, con el fin de minimizar el efecto de la desactivación de los catalizadores tipo zeolita.
4. Analizar la reacción de descomposición de MTBE para conocer la influencia de las condiciones de operación sobre el equilibrio de la reacción.

APENDICES

9

9

APENDICES

9.1. CATALIZADORES

En la presente investigación se ha utilizado dos diferentes clases de catalizadores: por un lado se han probado tres catalizadores tipo zeolita formados por una mezcla de zeolita activa y aglomerante y por otro lado se han seleccionados tres diferentes resinas de intercambio iónico. Las características de los catalizadores y sus método de preparación se describen a continuación.

9.1.1. CATALIZADORES TIPO ZEOLITA

Los catalizadores tipo zeolita utilizados estaban constituidos por una mezcla de zeolita ácida y de una arcilla aglomerante tipo montmorillonita sódica. Todas las zeolitas, ZSM-5, ZSM-11 e Y, fueron sintetizadas en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química. según los procedimientos descritos en la bibliografía para cada una de las zeolitas (Costa, E. y col., 1979; Ortega, 1985; Valverde, 1987).

1) CARACTERIZACION DE LAS ZEOLITAS

En los diversos experimentos realizados, se ha utilizado como base activa del catalizador una zeolita sintética, ya sea HZSM-5, HZSM-11 o HY. En la tabla 9.1 se resumen las características de cada una de las zeolitas seleccionadas.

Tabla 9.1

Características generales de las zeolitas HZSM-5, HZSM-11 y HY.

Propiedad	HZSM-5			HZSM-11	HY
Relación Si/Al	15	29	37	16	2.5
Cristalinidad (%)	100	>95	100	100	100
Superficie específica (BET, m ² /g)	330	371	352	398	310
Volumen de poro (cm ³ /g)		0.21			
Densidad aparente (g/cm ³)		0.92			
Agua de hidratación (%)	9.8	6.70	3.3	3.9	

Por otro lado en las figuras 9.1 a 9.5 se representan los difractogramas de las diferentes zeolitas utilizadas en esta investigación. En todos los casos la cristalinidad fue superior al 95%.

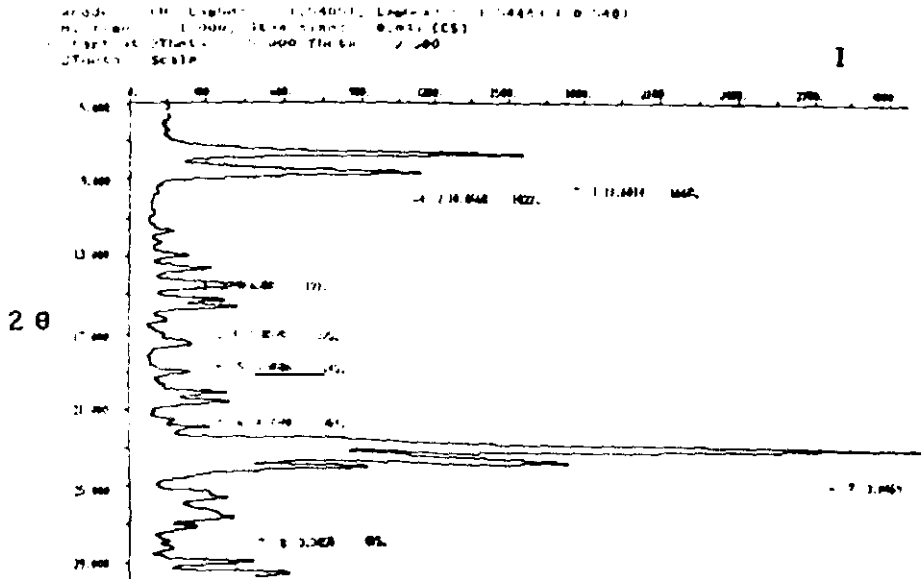


Figura 9.1
 Difractograma de la zeolita HZSM-5 (Si/Al=14)

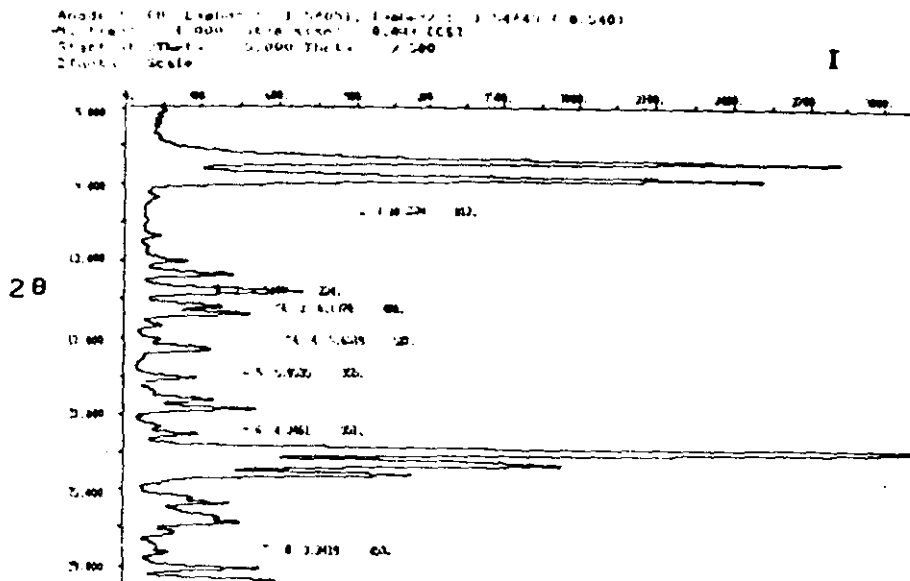


Figura 9.2
 Difractograma de la zeolita HZSM-5 (Si/Al=27)

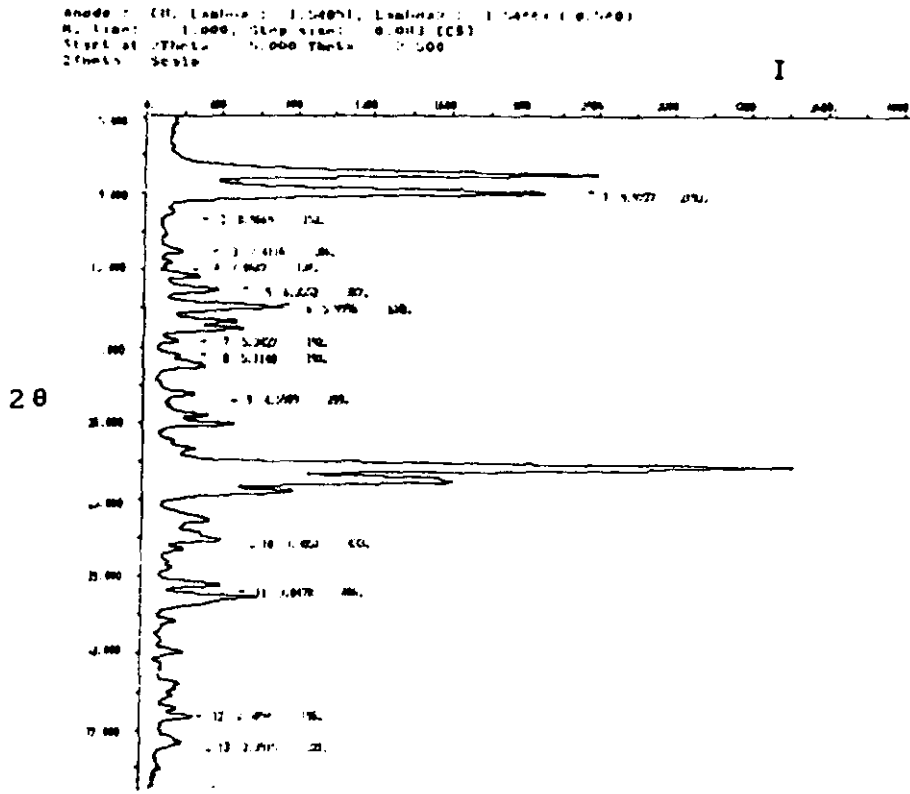


Figura 9.3

Difractograma de la zeolita HZSM-5 (Si/Al=37).

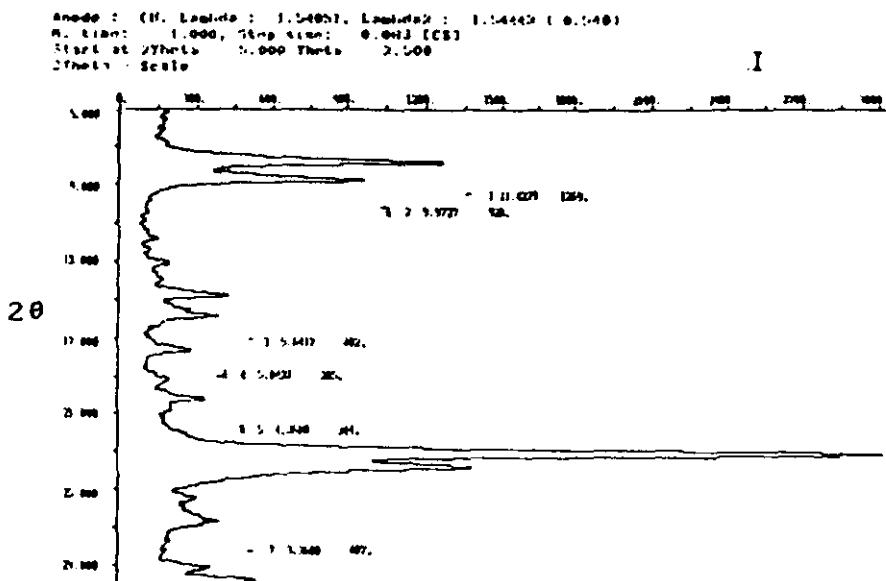


Figura 9.4

Difractograma de la zeolita HZSM-11 (Si/Al=16).

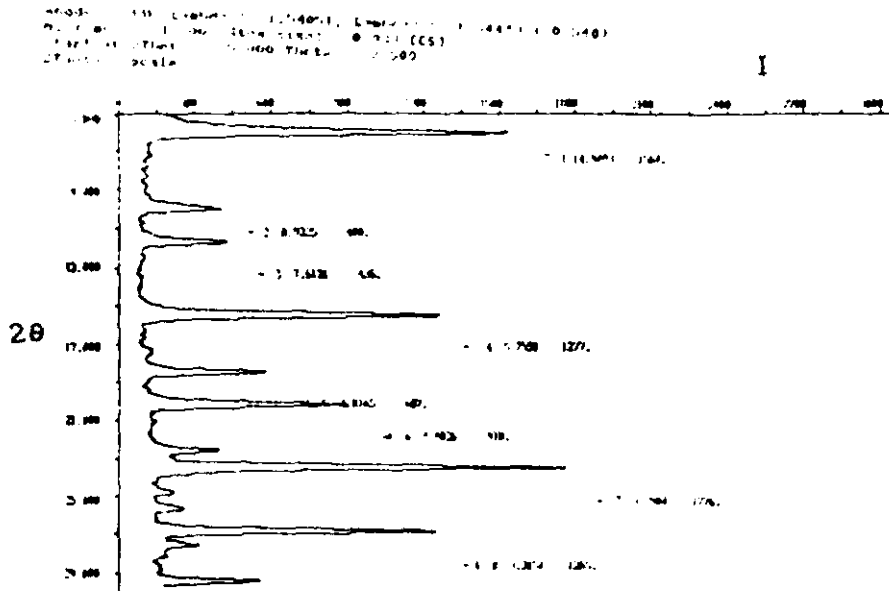


Figura 9.5
Difractograma de la zeolita HY (Si/Al=2.5).

11) PREPARACION DEL CATALIZADOR

Sintetizada la zeolita y después de los experimentos previos realizados se concluyó que la preparación del catalizador mezcla de zeolita y aglomerante óptimo para la reacción de síntesis de MTBE a partir de metanol e isobuteno, consta de las siguientes etapas:

1.- Intercambio iónico de la zeolita en forma sódica.

El método de intercambio iónico seguido para obtener la forma prótonica de la zeolita se iniciaba añadiendo 15 cm³ de HCl 0.6 N por gramo de zeolita sódica. El intercambio se realizaba a

30°C y durante 6 h. La suspensión se filtraba y lavaba con agua destilada hasta la ausencia de iones cloruro, circunstancia que se comprobaba con una disolución de nitrato de plata. A continuación la zeolita se secaba a 120°C durante 12 h.

En ciertos experimentos previos comparativos se utilizó el método de intercambio tradicional que pasa por el uso de cloruro amónico como agente protonador. El intercambio se iniciaba añadiendo 10 cm³ de NH₄Cl 1 N por gramo de zeolita sódica, calentándose a reflujo y agitándose durante una hora a temperatura comprendida entre 80 y 85°C, filtrándose posteriormente en una placa porosa. La torta resultante se volvía a tratar en las mismas condiciones en cinco operaciones sucesivas. Tras el último filtrado, se lavaba la zeolita con agua destilada hasta la ausencia de iones cloruros. A continuación la zeolita se secaba a 120°C durante 12 h.

2.- Calcínación de la zeolita ácida.

Con el fin de obtener la zeolita ácida activa se la sometía a un tratamiento en horno de mufla de aire estático a 480°C durante 14 h.

3.- Aglomeración de la zeolita activada.

Los catalizadores de zeolita, para su aplicación industrial, han de aglomerarse a fin de dotarlos de la resistencia mecánica adecuada. El agente utilizado para aglomerar las zeolitas fue montmorillonita sódica cuyas propiedades se detallan en la tabla 9.2.

El proceso de aglomeración comenzaba con la disolución de la arcilla en agua a una temperatura entre 70 y 80°C, manteniéndose la suspensión con agitación constante durante una hora. A continuación se añadía la zeolita activada en las proporciones deseadas y se mantenía la mezcla durante otra hora a la misma temperatura.

Una vez conseguida la homogeneidad de la mezcla, se filtraba y se secaba en estufa a 120°C durante 24 h. El sólido se molía y tamizaba hasta conseguir el tamaño de partícula deseado.

Tabla 9.2

Propiedades de la montmorillonita sódica

Propiedad	Montmorillonita sodica
Relación Si/Al	3.1
Superficie específica (BET, m ² /g)	210
Volumen de poro (cm ³ /g)	
Densidad aparente (g/cm ³)	0.75
Agua de hidratación (%)	15

4.- Intercambio iónico de la zeolita aglomerada.

Se repetía el intercambio iónico en las mismas condiciones expuestas anteriormente pero durante 2.5 h. El objetivo de este segundo intercambio era la regeneración de los centros ácidos perdidos durante la etapa de aglomeración.

5.- Activación final del catalizador.

En la última etapa, la zeolita aglomerada se volvía a someter a un tratamiento en horno de mufla a 480°C durante 24 h. Esta etapa tenía un doble objetivo, por un lado destruir la estructura cristalina del aglomerante aumentando la resistencia mecánica del catalizador, y por otro lado estabilizar los nuevos centros ácidos generados en la etapa previa de intercambio iónico.

111) CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES TIPO ZEOLITA

En la tabla 9.3 se resumen las características fundamentales de los catalizadores preparados mediante el método anteriormente descrito. Así mismo en las figuras 9.6 a 9.8 se presentan las fotografías realizadas por microscopía electrónica de barrido de los tres catalizadores preparados, mezcla de zeolita y montmorillonita.

Tabla 9.3.

Características generales de los catalizadores tipo zeolita preparados.
Zeolita + 30% Montmorillonita Sódica

Propiedad	H-ZSM5	H-ZSM11	HY
Relación Si/Al	5.4	5.7	1.6
Superficie específica (BET, m ² /g)	271	295	188
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.1		
Densidad aparente (g/cm ³)			

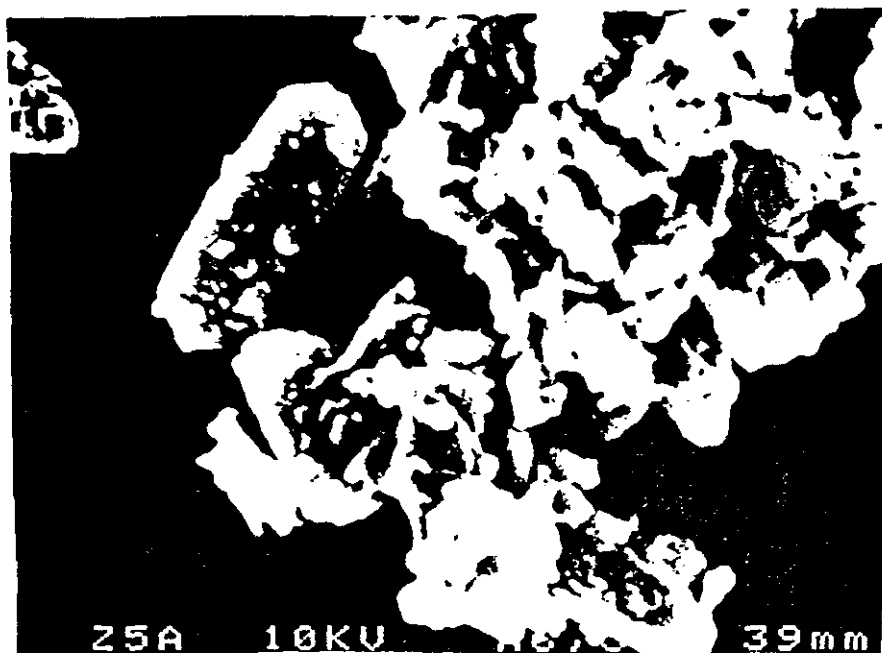


Figura 9.6

Micrografía del catalizador HZSM-5 + 30% Montmorillonita sódica.

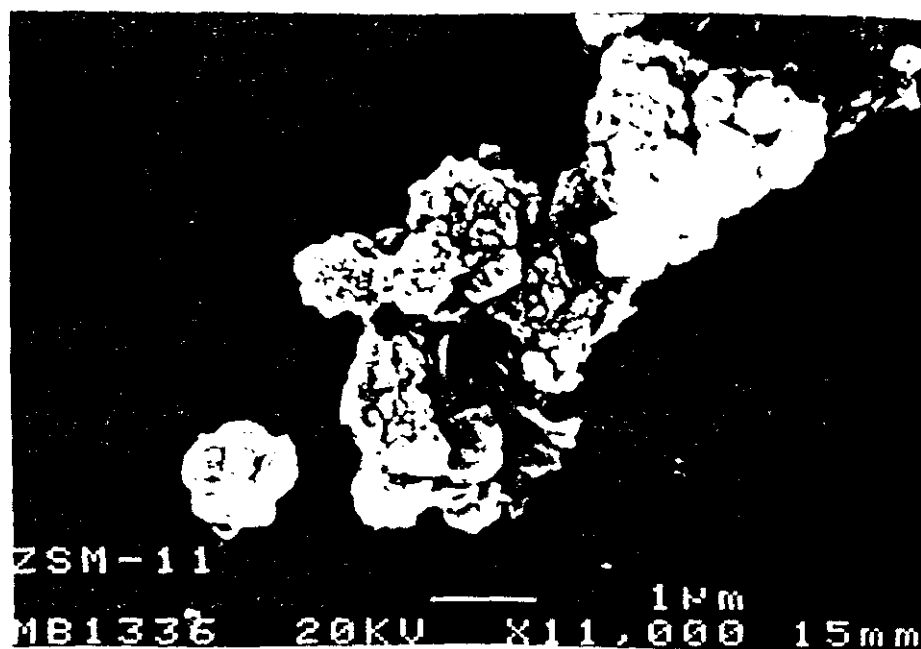


Figura 9.7

Micrografía del catalizador HZSM-11 + 30% Montmorillonita sódica.

Figura 9.8

Micrografía del catalizador HY + 30% Montmorillonita sódica.

9.1.2. CATALIZADORES TIPO AMBERLITA

Los catalizadores tipo amberlita son resinas de intercambio iónico que fueron proporcionadas por ROHM & HAAS. Entre los diferentes tipos de resinas se seleccionaron tres amberlitas, dos de las cuales fueron suministradas en forma ácida (amberlita 15 y XN-1010) y la otra fue suministrada en forma sódica (IR-120). Todas las resinas presentaban forma de perla, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.3 y 1.2 mm y un contenido elevado de humedad.

1) PREPARACION DE LAS AMBERLITAS

Las resinas de intercambio iónico se sometieron a un proceso de acondicionamiento con el fin de prepararlas correctamente como catalizadores ácidos. El tratamiento al que se sometieron las resinas constaba de las siguientes etapas:

1.- Preparación del lecho de resina.

Un volumen de 0.8 litros de resina se introducía en una columna en suspensión acuosa, agitándose vigorosamente con el fin de eliminar las burbujas de aire existentes en el lecho fijo y que impedirían un buen contacto entre el líquido y el sólido.

2.- Lavado del lecho de resina.

Con el fin de eliminar posibles impurezas superficiales de la resina se hacía circular por la columna 4 litros de agua con un caudal de $15 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para comprobar la eficacia del lavado se medía la conductividad del agua a la entrada y a la salida de la columna, finalizando este lavado cuando ambos valores de conductividad coincidían.

3.- Intercambio iónico de la resina.

En el caso de la amberlita IR-120, resina suministrada en forma sódica, fue necesario realizar una etapa adicional de intercambio iónico con el fin de obtener la forma ácida de la resina. Para ello, se hacía circular a través del lecho de amberlita IR-120 un volumen de 4 litros de una disolución acuosa de ácido nítrico con un caudal de $15 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se medía el pH de la disolución a la entrada y a la salida de la columna, dando por concluida esta etapa cuando ambos valores coincidían.

4.- Lavado del lecho de resina.

Para eliminar los posibles iones H^+ de la superficie de la resina se volvía a lavar el lecho de amberlita IR-120 con un volumen de 6 a 7 litros de agua destilada. Como en la etapa anterior de lavado se medía la conductividad del agua a la entrada y salida de la columna.

5.- Secado de la resina.

Las resinas, depositadas en bandejas de cristal de gran superficie para favorecer la eliminación de la humedad, se secaron en estufa a 40°C durante un tiempo que en ningún caso fue inferior a 5 días.

11) CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES TIPO AMBERLITAS

En la tabla 9.4 se resumen las características y propiedades de las tres amberlitas seleccionadas.

Tabla 9.4

Características generales de los catalizadores tipo amberlita.

Propiedad	XN-1010	15	IR-120
Capacidad intercambio (meq/g)	3.3	4.7	5.1
Densidad de entrecruzamiento (%DVB)	75	22	-
Superficie específica (BET, m ² /g)	540	50	< 0.1
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.5	0.4	-
Densidad aparente (g/cm ³)	0.6	0.6	0.7
Hinchamiento (%)	8	65	-

9.1.3. TECNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Las diferentes técnicas y equipos analíticos utilizados en la caracterización de los catalizadores empleados en la presente investigación, se resumen a continuación.

1) ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

El análisis cuantitativo del aluminio presente en los catalizadores de zeolita se efectuó por espectroscopía de absorción atómica, utilizando un aparato INSTRUMENTATION AA/EE SPECTROMOTOM: Modelo 357.

Las condiciones en que se llevaron a cabo los análisis fueron las siguientes:

Intensidad : 8 mA
Longitud de onda : 309.3 nm
Anchura de rendija: 320 nm
Llama : Oxido de nitrógeno-etileno.

Para posibilitar el análisis de las muestras de zeolitas fueron disueltas con ácido fluorhídrico diluyéndose hasta que la concentración de aluminio fuese menor de 50 ppm, con el fin de que el análisis tenga lugar dentro del intervalo de linealidad.

ii) DIFRACCION DE RAYOS X

Para la determinación del grado de cristalinidad de las zeolitas sintetizadas se utilizó un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de FNa. La radiación utilizada fue la K_{α} del Cu con filtro de Ni. El difractómetro está conectado a un microordenador DACO-MP V2.1 con salida gráfica de los resultados a través de una impresora LETTERWRITER 100.

De acuerdo con las características de las muestras a analizar se fijaron los siguientes parámetros:

Voltaje : 4 KV
Intensidad : 20 mA
Tamaño de paso : 0.083° de 2θ
Tiempo de Contaje por paso: 1 s
Escala eje X : 2°/cm
Escala eje Y : 200 pulsos/cm

iii) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La forma y tamaño de los cristales presentes en los catalizadores tipo zeolita se estudiaron mediante observación por microscopía electrónica

9.2. METODOS DE ANALISIS

El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo "Perkin Elmer Sigma 3B" con integrador "Perkin Elmer Sigma 1S" y válvula de gases.

Previamente a la realización de los experimentos se probaron distintas columnas y condiciones de análisis, buscando la resolución óptima de los picos del cromatograma. Los diferentes compuestos de la mezcla de reacción se identificaron midiendo los tiempos de retención de las sustancias puras.

9.2.1. ANALISIS DE PRODUCTOS GASEOSOS

Las condiciones del análisis y tipo de columna fueron:

- Columna: Tubo de acero inoxidable de 8 pulgadas de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro nominal. Relleno Porapak Q 80/100 mallas ASTM.
- Detector: Ionización de llama (FID)
- Temperatura del portal de inyección: 200°C
- Temperatura del detector: 200°C
- Caudal de gas portador (He): 30 cm³/min
- Programa de temperaturas del horno:
 - Temperatura inicial: 170°C durante 5 minutos.
 - Velocidad de calefacción: 10°C/min
 - Temperatura final: 200°C durante 2 minutos.

El análisis cuantitativo de los productos gaseosos de la reacción se realizó empleando la técnica de normalización interna. En este método, se supone que se han registrado en el cromatograma los picos de todos los componentes de la mezcla problema, por lo que la suma de sus áreas representa el 100% (Gasco, 1969).

Si representamos en coordenadas cartesianas el porcentaje en peso de cada compuesto de la mezcla frente al tanto por ciento en área

normalizada de dicho compuesto en el cromatograma, se obtiene la recta de calibrado de cada uno de los compuestos.

Los porcentajes en peso y área obtenidos para el calibrado de los gases de reacción (metanol, isobuteno y MTBE), se recogen en la tabla 9.5.

Tabla 9.5

Calibrado de los gases de reacción.

METANOL		ISOBUTENO		MTBE	
% PESO	% AREA	% PESO	% AREA	% PESO	% AREA
4.83	2.07	11.24	21.92	4.37	7.58
7.26	3.15	20.64	30.96	6.70	11.59
10.57	4.83	37.88	46.32	7.64	13.01
12.23	5.56	54.07	58.96	9.40	17.64
13.17	6.30	71.32	72.90	11.77	21.12
17.46	8.06	77.47	77.93	12.56	21.71
				15.74	26.27
				18.93	30.87

En las figuras 9.9 a 9.11 se representan las rectas de calibrado del metanol, isobuteno y MTBE, obtenidas a partir de los datos resumidos en la tabla 9.5.

Los ajustes de las rectas de calibrado obtenidas por el método de mínimos cuadrados proporcionan las siguientes expresiones para cada uno de los compuestos gaseosos:

$$\text{METANOL (\% Peso)} = 0.2740 + 2.122 \cdot (\% \text{ Area})_{\text{MeOH}} \quad [9.1]$$

$$\text{ISOBUTENO (\% Peso)} = -14.8910 + 1.170 \cdot (\% \text{ Area})_{\text{I-C}_4} \quad [9.2]$$

$$\text{MTBE (\% Peso)} = -0.339 + 0.602 \cdot (\% \text{ Area})_{\text{MTBE}} \quad [9.3]$$

Los coeficientes de correlación cuadráticos de los calibrados de los gases indicados anteriormente fueron siempre superiores a 0.99.

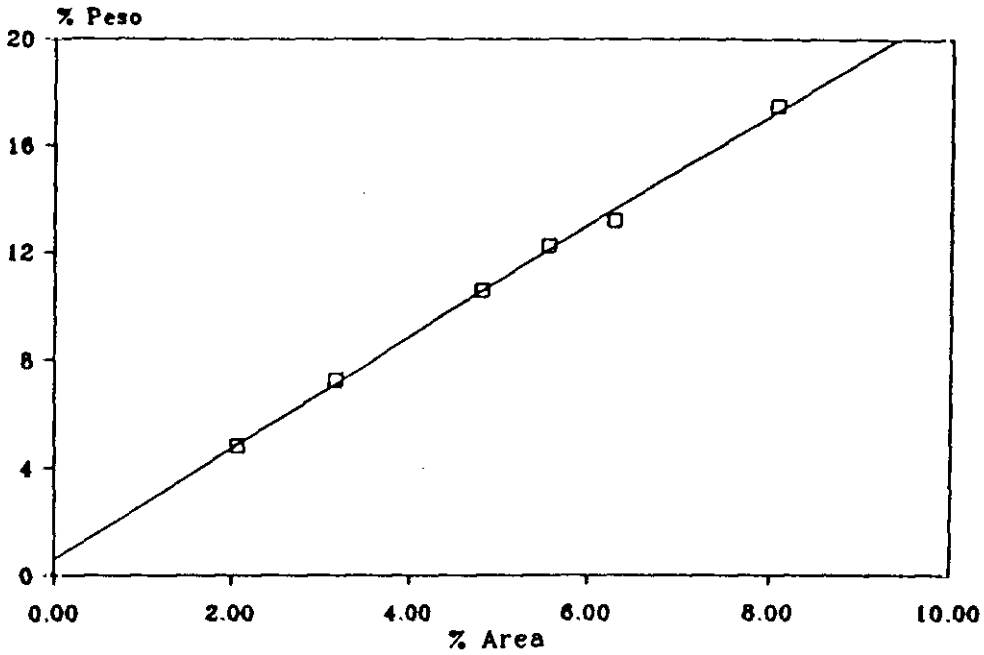


Figura 9.9
Recta de calibrado del metanol.

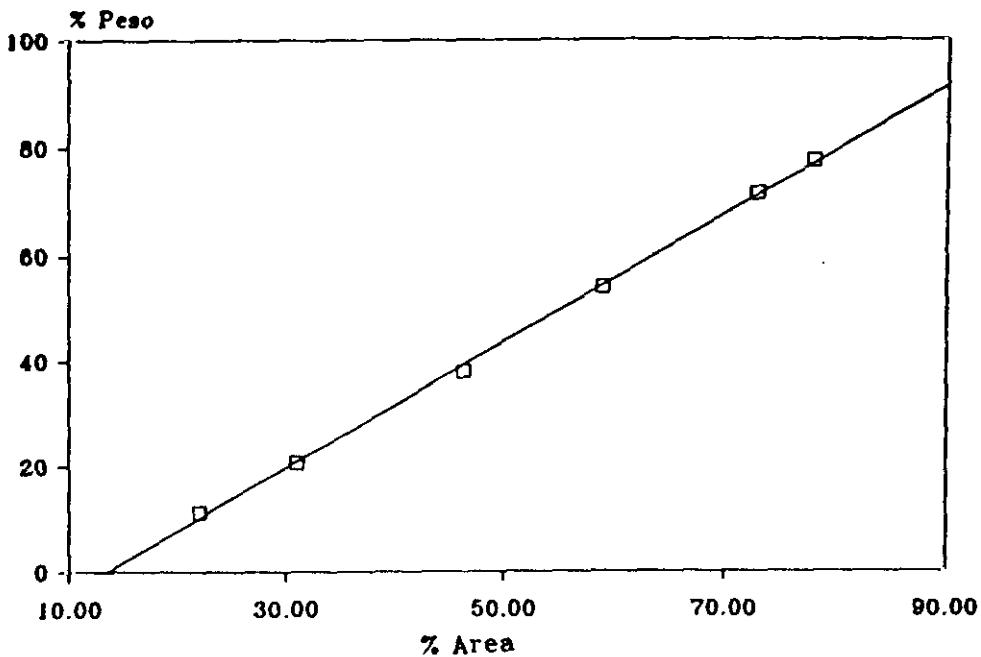


Figura 9.10
Recta de calibrado del isobutano

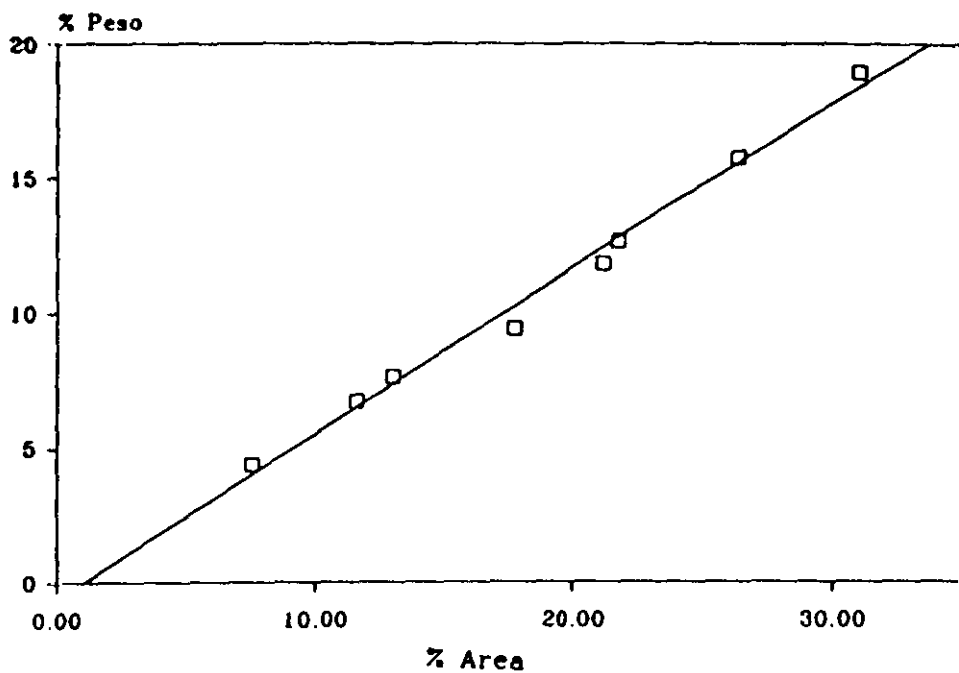


Figura 9.11

Recta de calibrado del MTBE.

En la figura 9.12 se muestra un cromatograma típico de la fase gaseosa obtenida en los experimentos.

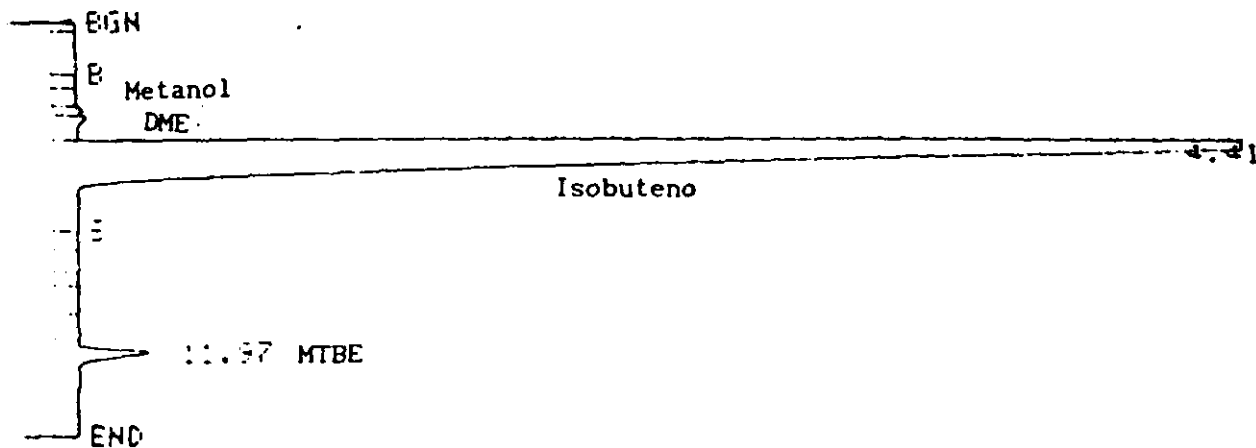


Figura 9.12

Cromatograma de la fase gaseosa.

9.2.2. ANALISIS DE PRODUCTOS LIQUIDOS

Las condiciones del análisis y tipo de columna elegido fueron:

- Columna: Tubo de acero inoxidable de 8 pulgadas de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro nominal. Relleno Porapak Q 80/100 mallas ASTM.
- Detector: Ionización de llama (FID)
- Temperatura del portal de inyección: 200°C
- Temperatura del detector: 200°C
- Caudal de gas portador (He): 30 cm³/min
- Programa de temperaturas del horno:
 - Temperatura inicial: 170°C durante 10 minutos.
 - Velocidad de calefacción: 10°C/min
 - Temperatura final: 200°C durante 15 minutos.

los productos de reacción en fase líquida detectados fueron metanol, isobuteno, alcohol *terc*-butílico (TBA), metil-*terc*butil éter (MTBE) y diisobuteno. Su análisis cuantitativo se realizó como se indica a continuación.

Para el análisis del isobuteno se utilizó la recta de calibrado que relaciona el porcentaje en peso del isobuteno en función del tanto por ciento en área en el cromatograma, ecuación [9.2].

El diisobuteno se cuantificó sabiendo que el factor de respuesta del mismo (pendiente de la recta de calibrado) es prácticamente la unidad para hidrocarburos líquidos (Dabrio, 1973).

El análisis cuantitativo de los restantes compuestos detectados en la fase líquida (metanol, TBA, y MTBE) se realizó empleando la técnica de patrón interno. A tal fin se eligió el 2-propanol como patrón interno (Johnson, 1987). El calibrado se realizó añadiendo una cantidad conocida de patrón a una cantidad de mezcla que contenga proporciones conocidas de los compuestos a analizar (Gasco, 1969). Si representamos en coordenadas cartesianas el tanto por ciento en peso de cada compuesto en la mezcla frente a

la relación de áreas del compuesto y el patrón interno 2-propanol en el cromatograma, se obtiene la recta de calibrado de cada uno de los compuestos.

El porcentaje en peso y relación de áreas compuesto/2-propanol obtenidas para el calibrado del metanol, TBA y MTBE se recogen en la tabla 9.6. En las figuras 9.13 a 9.15 se representan las rectas de calibrado del metanol, TBA y MTBE obtenidas mediante el método de patrón interno. Los ajustes de las rectas de calibrado obtenidas por el método de los mínimos cuadrados proporcionan las siguientes ecuaciones, con coeficientes de correlación superiores a 0.99.

$$\text{METANOL (\% Peso)} = 0.5445 + 341.668 \cdot \left(\frac{\text{Area}_{\text{MeOH}}}{\text{Area}_{\text{patrón}}} \right) \quad [9.4]$$

$$\text{TBA (\% Peso)} = 0.0299 + 142.143 \cdot \left(\frac{\text{Area}_{\text{TBA}}}{\text{Area}_{\text{patrón}}} \right) \quad [9.5]$$

$$\text{MTBE (\% Peso)} = 0.9879 + 155.221 \cdot \left(\frac{\text{Area}_{\text{MTBE}}}{\text{Area}_{\text{patrón}}} \right) \quad [9.6]$$

Tabla 9.6

Calibrado de metanol, TBA, MTBE.

METANOL		TBA		MTBE	
% PESO	A_i/A_p	% PESO	A_i/A_p	% PESO	A_i/A_p
7.02	0.018	1.55	0.008	4.37	0.023
12.23	0.033	2.33	0.021	7.51	0.042
22.22	0.051	2.67	0.016	12.56	0.075
28.42	0.084	4.06	0.033	18.93	0.119
31.49	0.094	4.46	0.030	24.43	0.144
37.58	0.109	6.72	0.047	30.68	0.192
44.15	0.129	7.37	0.048	37.68	0.235
48.93	0.148	8.68	0.056	41.21	0.249
58.43	0.174	9.42	0.069	49.96	0.315
66.89	0.188	10.44	0.076	58.07	0.368
74.35	0.220	10.90	0.076	62.16	0.395
82.98	0.243	12.46	0.088	83.71	0.533
89.82	0.259	13.39	0.094	90.65	0.582
94.08	0.269	14.64	0.101		

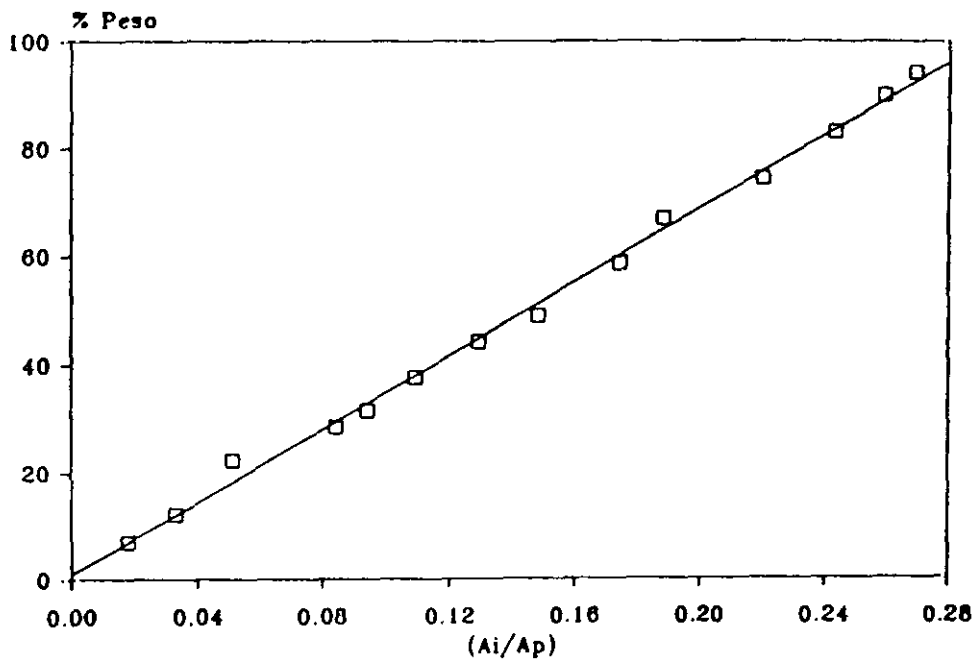


Figura 9.13
Recta de calibrado del metanol.

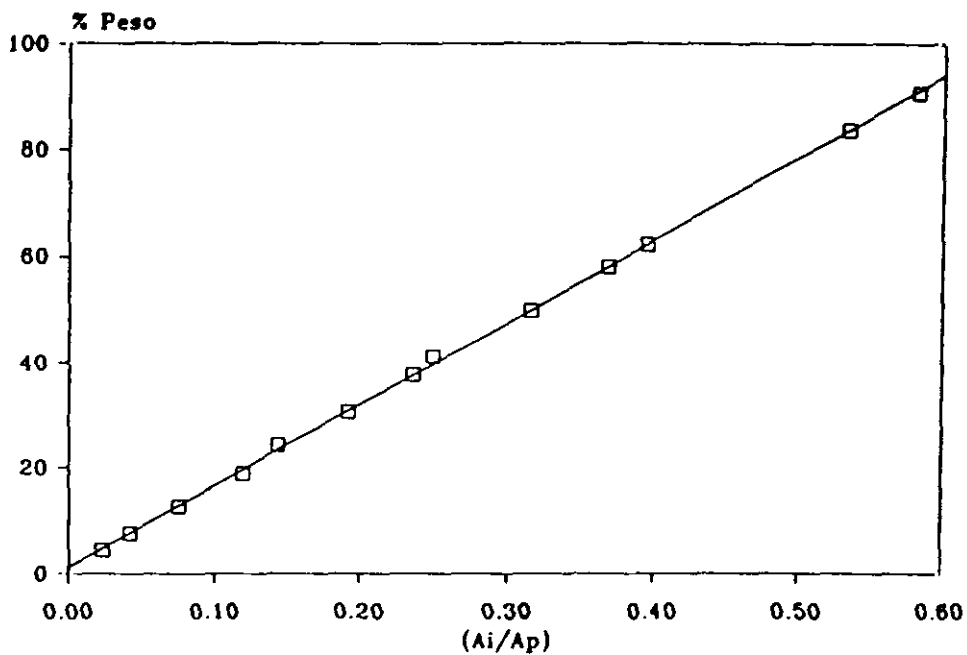


Figura 9.14
Recta de calibrado del MTBE.

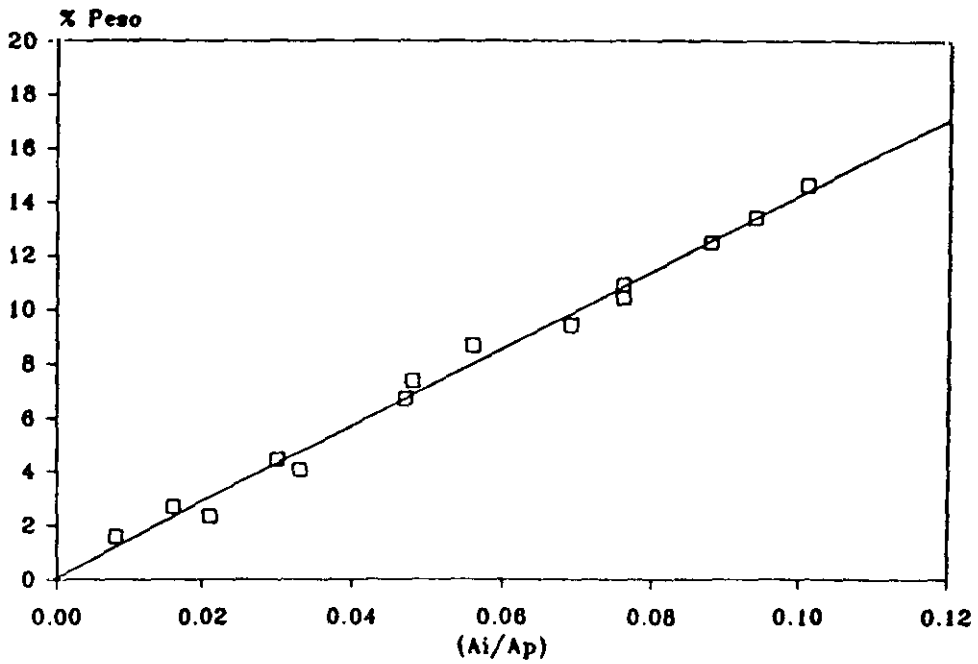


Figura 9.15
Recta de calibrado del TBA.

En la figura 9.16 se representa el cromatograma típico de la fase líquida.

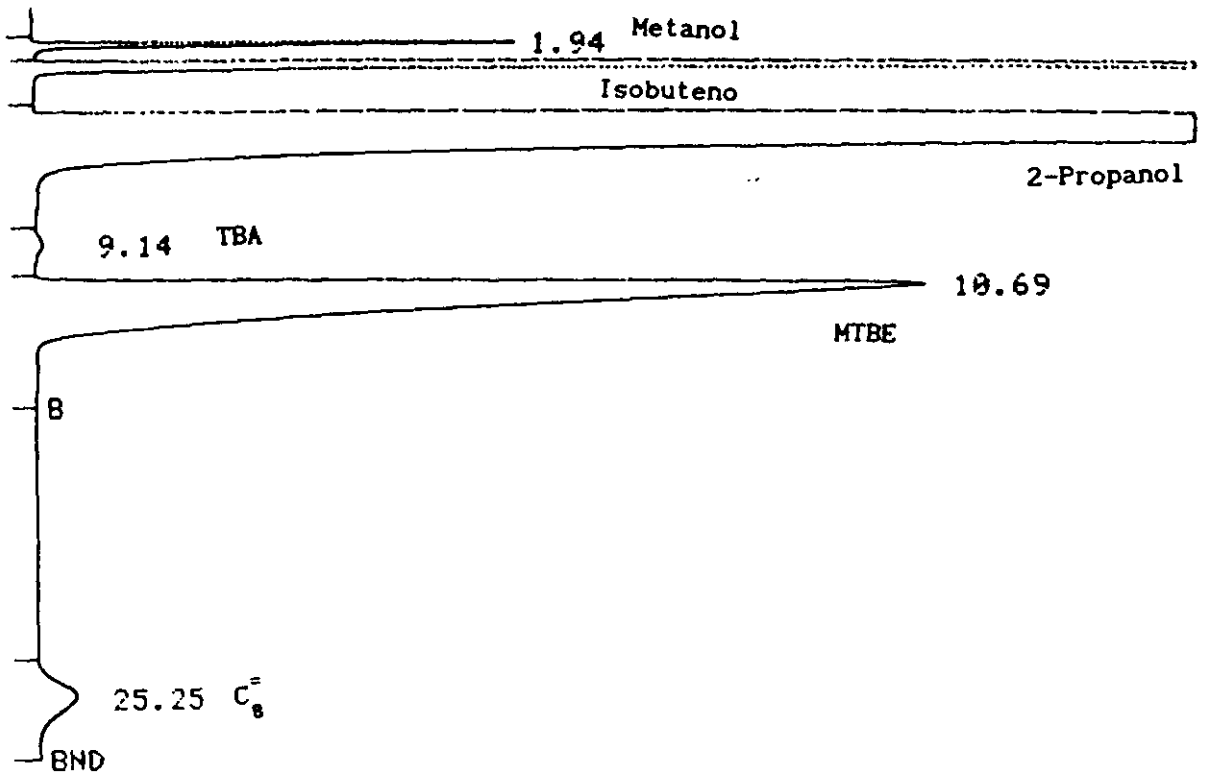


Figura 9.16
Cromatograma de la fase líquida.

9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento M-24 de la tabla 5.28 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Presión atmosférica: $\Pi = 712 \text{ mm Hg}$
- Temperatura ambiente: $T = 29^\circ\text{C}$
- Peso de catalizador: $M = 4.93 \text{ g}$
- Razón molar: $n = 1.31$
- Caudal másico de isobuteno alimentado: $A_i = 1.87 \text{ g/h}$
- Caudal másico de metanol alimentado: $A_m = 1.40 \text{ g/h}$
- Caudal másico de alimento: $A = 3.27 \text{ g/h}$
- Tiempo espacial: $M/A = 1.5 \text{ h}$
- Temperatura de reacción: $T_r = 80^\circ\text{C}$
- Tiempo de reacción: $\theta = 1 \text{ h}$

Una vez alcanzado el estado estacionario, la reacción se mantuvo durante sesenta minutos, midiéndose el caudal medio de gases durante ese tiempo:

$$\text{Caudal volumétrico de gases: } Q = 1.91 \text{ cm}^3/\text{min}$$

Al finalizar el experimento se recogieron los líquidos, se pesaron y analizaron. La cantidad de líquidos obtenida fue:

$$\text{Peso de líquidos: } P = 3.024 \text{ g}$$

El peso molecular medio de los gases, obtenido a partir de su composición fue:

$$\text{Peso molecular medio: } P_m = 55.63 \text{ g/mol}$$

Con los datos de la presión atmosférica, la temperatura ambiente y el caudal volumétrico de los gases de salida se determinó el caudal másico del efluente gaseoso:

Caudal másico gases de salida: $A_g = 0.241 \text{ g/h}$

A partir de la cantidad de líquidos recogida se calculó el caudal másico correspondiente:

Caudal másico de líquidos: $A_l = 3.024 \text{ g/h}$

Por lo tanto, el caudal másico total de salida del sistema de reacción resultó ser:

Caudal másico de salida: $A_s = 3.265 \text{ g/h}$

Comparando el caudal másico alimentado con el de salida se obtuvo el error cometido en el balance de materia:

Error: $\epsilon = 0.15 \%$

El cálculo de la composición porcentual de cada compuesto i del efluente se realizó sumando el contenido del compuesto i en cada una de las fracciones y dividiendo entre el caudal másico de salida:

$$X = \frac{x_i \cdot A_g + x_i \cdot A_l}{A_g + A_l} \cdot 100$$

La distribución porcentual de los distintos compuestos dada por el análisis de cromatografía se resume en la tabla 9.7.

Para determinar los parámetros de reacción (conversión, rendimiento y selectividad) calculamos la composición molar del alimento y del efluente a partir de las fracciones másicas, caudales másicos y pesos moleculares de todos los compuestos.

Tabla 9.7
Composición global de efluente.

Compuesto	% peso
MeOH	28.06
$iC_4^=$	31.53
TBA	0.02
MTBE	40.34
DME	0.01
$C_8^=$	0.05

Dada la estequiometría de la reacción, se cumplen las siguientes relaciones molares:

Moles metanol reaccionados = moles MTBE producidos + 2·(moles DME producidos).

Moles isobuteno reaccionados = moles MTBE producidos + moles TBA producidos + 2·(moles de $C_8^=$ producidos).

Por lo tanto, los parámetros de reacción definidos previamente (ecuaciones [5.1] a [5.4]) teniendo en cuenta que la relación molar metanol/isobuteno es superior a la unidad, determinan las siguientes expresiones:

- Conversión a metanol:

$$X_{MeOH} = \frac{A_8 \cdot (X_{MTBE} / PM_{MTBE} + 2 \cdot X_{DME} / PM_{DME})}{A_1 / PM_{iC_4^=}} \cdot 100 \quad [9.7]$$

- Conversión a $1C_4^=$:

$$X_{1C_4^=} = \frac{A_s \cdot (X_{MTBE} / PM_{MTBE} + X_{TBA} / PM_{TBA} + 2 \cdot X_{C_8^=} / PM_{C_8^=})}{A_1 / PM_{1C_4^=}} \cdot 100 \quad [9.8]$$

- Rendimiento en MTBE:

$$R_{MTBE} = \frac{A_s \cdot (X_{MTBE} / PM_{MTBE})}{A_1 / PM_{1C_4^=}} \cdot 100 \quad [9.9]$$

- Rendimiento en TBA:

$$R_{TBA} = \frac{A_s \cdot (X_{TBA} / PM_{TBA})}{A_1 / PM_{1C_4^=}} \cdot 100 \quad [9.10]$$

- Rendimiento en DME:

$$R_{DME} = \frac{A_s \cdot (X_{DME} / PM_{DME})}{A_1 / PM_{1C_4^=}} \cdot 100 \quad [9.11]$$

- Rendimiento en $C_8^=$:

$$R_{C_8^=} = \frac{A_s \cdot (X_{C_8^=} / PM_{C_8^=})}{A_1 / PM_{1C_4^=}} \cdot 100 \quad [9.12]$$

- Selectividad a MTBE:

$$S_{\text{MTBE}} = \frac{X_{\text{MTBE}} / P_{\text{MTBE}}}{X_{\text{MTBE}} / P_{\text{MTBE}} + X_{\text{TBA}} / P_{\text{TBA}} + X_{\text{C}_8} / P_{\text{C}_8} + X_{\text{DME}} / P_{\text{DME}}} \cdot 100$$

[9.13]

En la tabla 9.8. se resumen los parámetros característicos de reacción obtenidas con las ecuaciones 9.7 a 9.13.

Tabla 9.8
Parámetros de reacción.

Parámetro	%
X_{MeOH}	44.88
X_{C_4}	44.94
R_{MTBE}	44.84
R_{TBA}	0.02
R_{DME}	0.04
R_{C_8}	0.04
S_{MTBE}	99.81

9.4. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

La investigación de fenómenos físicos o químicos está vinculada, generalmente, a la consideración de una serie de factores controlables. Dependiendo de los valores adoptados para cada uno de estos factores, se obtienen unos resultados que se denominan respuesta. En la mayoría de las ocasiones, el objeto de la investigación es el conocimiento de las influencias de los distintos factores sobre la respuesta.

La relación existente entre las variables independientes controlables o factores y la respuesta se puede representar matemáticamente mediante una función (Box, 1951):

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad [9.14]$$

donde y es la función y $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ los k factores o variables independientes. Se puede suponer que en la región estudiada, la función está representada por un polinomio de orden d (Storch, 1974):

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k a_{iii} x_i^3 + \dots \quad [9.15]$$

Este tipo de funciones se denominan *superficies de respuesta*. Si sólo consta de términos con factores individuales la superficie de respuesta corresponde a un plano, por lo que existiría una única dirección de máximo crecimiento de la respuesta. Si la ecuación [9.15] incluyera producto de factores, la forma sería de "silla de montar", con un punto de inflexión. Al incluir términos cuadráticos, puede presentar máximos o mínimos y, por lo tanto, permiten determinar unos valores concretos de los factores que conducen a una respuesta óptima.

En definitiva, el objetivo es obtener una superficie de respuesta que ajuste los datos experimentales y determinar las condiciones de las variables independientes que hacen que la respuesta adquiera un valor considerado óptimo (Costa, 1979).

El diseño factorial es una técnica estadística de planificación. Supone fijar unos niveles (valores) para la variable independiente

organizando los experimentos de manera que combinen dichos niveles de todas las formas posibles. De este modo todos los niveles de una variable independiente se combinan con todos los niveles de las restantes variables consideradas en estudio (Storch, 1974). La misión del diseño factorial es determinar la influencia que ejerce cada variable independiente sobre la variable dependiente o respuesta.

El análisis de la influencia de las distintas variables sobre la respuesta en los distintos experimentos planificados según el método de diseño factorial permite obtener la superficie de respuesta objetivo reduciendo estadísticamente los resultados a una función de regresión de tipo polinómico, como la ecuación [9.15] que relaciona las respuestas con las variables independientes ensayadas (Martín, 1988).

El método de diseño factorial presenta las siguientes ventajas:

- Todos los resultados que se obtienen se emplean en el cálculo de las influencias de todas las variables, obteniendo valores medios de dichas influencias para todos los intervalos estudiados de las variables.
- Se obtiene información sobre posibles interacciones entre variables independientes.
- Obliga al investigador a realizar un estudio previo para considerar todas las variables independientes que pueden influir sobre la variable dependiente.
- Se consigue una valoración estadística de las conclusiones, obteniéndose una estimación del nivel de confianza de las mismas. De esta manera se evita llegar a conclusiones sin garantía. Además, se puede realizar fácilmente la optimización de la respuesta utilizando el modelo matemático obtenido.

La realización de un diseño factorial completo en el que se ensayan n variables independientes a m niveles requiere un mínimo número de experimentos N tal que:

$$N = m^n$$

[9.16]

mientras que el número de grados de libertad (número de comparaciones entre resultados) disponibles es, en general:

$$g = N - 1 = m^n - 1 \quad [9.17]$$

En determinadas ocasiones puede reducirse el número de experimentos a realizar, mediante la utilización de diseños factoriales fraccionados. En tales casos, el número de experimentos necesarios en un diseño factorial fraccionado a $1/k$ será:

$$N_q = \frac{m^n}{k} \quad [9.18]$$

y lógicamente, el número de grados de libertad disponibles será:

$$g_q = N_q - 1 = \frac{m^n}{k} - 1 \quad [9.19]$$

Este tipo de diseños lleva consigo el sacrificio de parte de la información, generalmente de las interacciones entre factores de orden superior.

El planteamiento de un diseño factorial permite planificar la investigación por etapas, de modo que partiendo de un diseño factorial reducido podemos, según sea preciso, incrementar su tamaño inicial. Los diseños más sencillos que se utilizan son los diseños factoriales a dos niveles, que posteriormente pueden ampliarse a más niveles, o completar mediante otro diseño en estrella, formando un diseño factorial completo.

9.4.1. DISEÑOS FACTORIALES A DOS NIVELES

Constituyen el tipo de diseño factorial más ampliamente utilizado, y suelen expresarse como "diseños 2^M ", donde M es el número de variables a estudiar. Entre las principales razones que motivan su utilización se encuentran las siguientes:

- Requieren relativamente pocos experimentos.
- Aunque no resulten apropiados para estudiar amplios intervalos de cada variable, proporcionan suficiente información para planificar los siguientes experimentos.
- Pueden ampliarse con facilidad hasta diseños factoriales completos.

Este tipo de diseños se realiza a dos niveles, uno superior (+) y otro inferior (-), y permiten estimar dos tipos de efectos:

- Las influencias de cada una de las variables estudiadas.
- Las interacciones entre variables (expresadas como productos entre las variables afectadas).

Se dice que existe interacción entre dos o más variables independientes (x, z, ...) cuando la diferencia entre las respuestas obtenidas en dos niveles de una de ellas (x) es distinto según cuales sean los niveles ensayados de las otras variables independientes. En general, se denominan interacciones de orden n a las que se presentan entre n+1 variables.

Las interacciones incluyen las influencias que pueden atribuirse a la no linealidad de la función que relaciona las variables independientes. Entre las posibles causas de esta no linealidad se encuentran la influencia de otras variables no incluidas en el diseño, o el haber tomado niveles de ensayo demasiado amplios, o la existencia de fuertes efectos de curvatura.

1) CALCULO DE LAS INFLUENCIAS DE LAS VARIABLES E INTERACCIONES

Se considera la respuesta (y) función del valor medio (\bar{y}) obtenido para la misma en todos los experimentos, y de las desviaciones de sus valores individuales respecto de dicho valor medio (δy), es decir

$$y = \bar{y} + \Sigma \delta y \quad [9.20]$$

Estas desviaciones son las debidas a las influencias de cada una de las variables individuales y a las posibles interacciones entre las mismas. Así para una variable x que influya linealmente se tendrá:

$$\delta y_x = \frac{I_x}{x_s - x_i} (x - \bar{x}) \quad [9.21]$$

representando \bar{x} el valor medio de los niveles ensayados para la variable x , x_s y x_i los valores de la variable x en los niveles superior e inferior respectivamente e I_x la diferencia media entre las respuestas obtenidas para los niveles superior e inferior de la variable x , denominada *influencia de la variable x* :

$$I_x = \frac{\Sigma y_{x_s} - \Sigma y_{x_i}}{N/2} \quad [9.22]$$

En el método de diseño factorial, las interacciones entre variables independientes se consideran producto de las variables implicadas, por lo tanto, la desviación correspondiente a una interacción de primer orden entre las variables x y z se expresa como:

$$\delta y_{xz} = \frac{I_{xz}}{(x_s - x_i)(z_s - z_i)} (x - \bar{x})(z - \bar{z}) \quad [9.23]$$

y así sucesivamente para las interacciones de orden superior.

Introduciendo en la ecuación [9.20] las desviaciones de la respuesta debidas a las diferentes variables independientes e interacciones (ecuaciones [9.21], [9.23] y similares) se obtiene:

$$\begin{aligned} y = & \bar{y} + \frac{I_x}{(x_s - x_i)} (x - \bar{x}) + \frac{I_z}{(z_s - z_i)} (z - \bar{z}) + \dots + \\ & + \frac{I_{xz}}{(x_s - x_i)(z_s - z_i)} (x - \bar{x})(z - \bar{z}) + \dots + \\ & + \frac{I_{xzu}}{(x_s - x_i)(z_s - z_i)(u_s - u_i)} (x - \bar{x})(z - \bar{z})(u - \bar{u}) + \dots + \epsilon \end{aligned} \quad [9.24]$$

representando por ϵ el error experimental del sistema.

Con el fin de simplificar la expresión [9.24] es conveniente la utilización de las siguientes variables auxiliares:

$$X = 2 \frac{(x - \bar{x})}{(x_{\cdot} - x_1)} ; \quad Z = 2 \frac{(z - \bar{z})}{(z_{\cdot} - z_1)} ; \quad XZ = \frac{(xz - \bar{xz})}{(x_{\cdot} z_{\cdot} - x_1 z_1)} \quad [9.25]$$

con las que la ecuación [9.24] se reduce a:

$$y = \bar{y} + \frac{I_x}{2} X + \frac{I_z}{2} Z + \dots + \frac{I_{xz}}{2} XZ + \dots + \frac{I_{xzu}}{2} XZU + \dots + \epsilon \quad [9.26]$$

Los valores que toman las variables auxiliares X , Z , ... XZ , etc. expresadas en la ecuación [9.25] son, para el caso de diseños factoriales a dos niveles, +1 para el nivel superior, y -1 para el nivel inferior, denominándose dichos valores *indicadores de nivel*.

Los efectos e interacciones pueden calcularse a partir de la tabla de signos, mediante el algoritmo de Yates (Yates, 1937), o mediante el ajuste de la ecuación [9.26] con el algoritmo de Marquardt (Marquardt, 1963). No obstante, el método más sencillo es la estimación a partir de la correspondiente tabla de signos (Box, 1978).

La tabla de signos se construye asignando a cada uno de los efectos el signo que tiene en el experimento correspondiente. En la tabla 9.9 se representa la tabla de signos para un diseño factorial a dos niveles con tres variables, X , Y , Z .

El cálculo de los efectos se realizaría para cada variable o interacción sumando cada uno de los resultados experimentales de la última columna con el signo correspondiente al efecto a calcular, y dividiendo el resultado por el DCI (divisor para cálculo de influencias), que para todos

Tabla 9.9

Tabla de signos para un diseño factorial 2^3 .

Media	X	Y	Z	XY	XZ	YZ	XYZ	Exp.
+	-	-	-	+	+	+	-	y_1
+	+	-	-	-	-	+	+	y_2
+	-	+	-	-	+	-	+	y_3
+	+	+	-	+	-	-	-	y_4
+	-	-	+	+	-	-	+	y_5
+	+	-	+	-	+	-	-	y_6
+	-	+	+	-	-	+	-	y_7
+	+	+	+	+	+	+	+	y_8
8	4	4	4	4	4	4	4	DCI

los efectos de un diseño factorial a dos niveles coincide con el número de experimentos que se ha realizado en cada nivel. Por lo tanto si se han realizado N experimentos, el valor de DCI será N para la media y $N/2$ para cada uno de los efectos.

Por ejemplo, el efecto correspondiente a la influencia I_x se calcula de la siguiente forma:

$$I_x = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{N/2} \quad [9.27]$$

El resto de los efectos (influencias e interacciones) se calcula de forma análoga, con ayuda de la columna de signos correspondiente. Los otros métodos de cálculo de influencias son también muy sencillos, y han sido tratados ampliamente en bibliografía.

11) SIGNIFICACION DE LOS EFECTOS

Existen distintos métodos para poder realizar el análisis de significación de efectos de un diseño factorial. Los diferentes métodos pueden clasificarse, atendiendo a la necesidad de realizar experimentación adicional, en los siguientes grupos:

A) Métodos con experimentación adicional:

- Replicaciones del punto central
- Replicaciones de los experimentos del diseño factorial.

B) Métodos sin experimentación adicional:

- Variables fantasma
- Interacciones de más alto nivel
- Método probabilístico de Daniel

Todos estos métodos parten de la determinación de la desviación típica (s) o la varianza (s^2), como una medida indirecta del error experimental. En el primer grupo este error experimental se calcularía mediante replicaciones, mientras que en el segundo la desviación típica se calcularía a partir de los mismos experimentos del diseño factorial.

La replicación de experimentos del diseño implica realizar un número de experimentos muy grande, y la utilización de variables fantasma y de interacciones de alto nivel suele utilizarse en diseños fraccionados, o en diseños Plackett-Burman, en los que el número de variables a estudiar es muy grande. En diseños factoriales a dos niveles suele utilizarse la replicación de experimentos en el punto central del diseño, y, en algunos casos, el método gráfico de Birnbaum con papel probabilístico normalizado modificado por Daniel para su aplicación en diseños factoriales (Daniel, 1959).

Para muestras que presenten un porcentaje pequeño respecto a la población, como es el caso de los diseños factoriales, es interesante realizar replicaciones en el punto central, y analizar estadísticamente la significación mediante el denominado *test t de Student*, o el *test F* (Davies, 1978; Box, 1978). Ambos se basan en el conocimiento de la desviación

estándar debida al error experimental (s). Para ello se replica un total de r veces el punto central del diseño, calculándose la desviación estándar a partir de las respuestas $y_{pc,i}$ obtenidas en dichas replicaciones:

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^r (y_{pc,i} - \bar{y}_{pc})^2}{r - 1} \right)^{1/2} \quad [9.28]$$

Seguidamente, en el caso del test t de Student, se establece el nivel de confianza de las variables (el más ampliamente aceptado es el del 95%). A continuación se fija el valor del parámetro t de Student correspondiente al nivel de confianza elegido y $r-1$ grados de libertad. En la tabla 9.10 se indican los valores del parámetro t de Student en función del nivel de confianza elegido y del número de grados de libertad.

El producto $t \cdot s / \sqrt{r}$ define el error que, para el nivel de confianza elegido, afecta a las influencias obtenidas. De acuerdo con ello, queda establecido un intervalo centrado en el valor obtenido para cada influencia, de amplitud $t \cdot s / \sqrt{r}$ es decir:

$$I_x \pm t \cdot s / \sqrt{r} ; I_z \pm t \cdot s / \sqrt{r} ; I_{xz} \pm t \cdot s / \sqrt{r} ; \dots \quad [9.29]$$

Si el valor de cero está incluido en dicho intervalo, el efecto se considera no significativo, y el valor que presenta, que debería ser nulo, se atribuye al error experimental (Murphy, 1977). En caso contrario, la influencia o interacción sí resultaría significativa.

El test F se realiza a partir de las denominadas curvas F . Estas curvas muestran la distribución de la relación s_1^2/s_2^2 , donde s_1^2 y s_2^2 son dos estimaciones basadas en g_1 y g_2 grados de libertad, respectivamente, de la varianza (s^2) de un universo distribuido normalmente. En las tablas de la distribución F vienen los valores de dicha relación en función de g_1 , g_2 y del área α que queda a la derecha de dicha distribución.

Tabla 9.10
Distribución t de Student.

gl	α			
	0,1	0,05	0,01	0,001
1	6,314	12,71	63,66	636,6
2	2,920	4,303	9,925	31,60
3	2,353	3,182	5,841	12,94
4	2,132	2,776	4,604	8,610
5	2,015	2,571	4,032	6,859
6	1,943	2,447	3,707	5,959
7	1,895	2,365	3,499	5,405
8	1,860	2,306	3,355	5,041
9	1,833	2,262	3,250	4,781
10	1,812	2,228	3,169	4,587
11	1,796	2,201	3,106	4,417
12	1,782	2,179	3,055	4,318
13	1,771	2,160	3,012	4,221
14	1,761	2,145	2,977	4,140
15	1,753	2,131	2,947	4,073
16	1,746	2,120	2,921	4,015
17	1,740	2,110	2,898	3,965
18	1,734	2,101	2,878	3,922
19	1,729	2,093	2,861	3,883
20	1,725	2,086	2,845	3,850
21	1,721	2,080	2,831	3,819
22	1,717	2,074	2,819	3,792
23	1,714	2,069	2,807	3,767
24	1,711	2,064	2,797	3,745
25	1,708	2,060	2,787	3,725
26	1,706	2,056	2,779	3,707
27	1,703	2,052	2,771	3,690
28	1,701	2,048	2,763	3,674
29	1,699	2,045	2,756	3,659
30	1,697	2,042	2,750	3,646
∞	1,645	1,960	2,576	3,291

(una cola)				
α	0,05	0,025	0,005	0,0005

* Valores de t que serán excedidos con una probabilidad α , para gl grados de libertad (dos colas).

El método consiste en calcular la F experimental (F_e) y compararla con la F obtenida de las tablas (F_t). Si el valor de F_e para un efecto determinado es mayor que el obtenido mediante las tablas, ese efecto se considera influyente para el nivel de significación elegido.

El valor de la F_0 se determina a partir del cociente de las varianzas de cada uno de los efectos y la varianza del error experimental, calculada de las replicaciones del punto central, según la siguiente ecuación:

$$F_0 = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(\Sigma xy)^2 / \Sigma x^2}{s_e^2} \quad [9.30]$$

Para obtener el valor de F_t , se requiere conocer g_1 , g_2 (grados de libertad de los efectos o influencias, y del error experimental respectivamente) y el intervalo de confianza elegido. Conocidos estos tres parámetros puede obtenerse el valor correspondiente de la F_t de las tablas F.

La tabla 9.11 muestra las curvas F de distribución para significaciones del 75, 90, 95, 99 y 99,9% respectivamente. En general, los resultados obtenidos con los test t y F son muy semejantes.

Tabla 9.10
Curvas F de distribución.



v ₁ \ v ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	5.03	7.50	8.20	8.58	8.82	8.98	9.10	9.19	9.26	9.32	9.41	9.49	9.56	9.63	9.67	9.71	9.76	9.80	9.83
2	2.57	3.00	3.15	3.23	3.28	3.31	3.34	3.35	3.37	3.38	3.39	3.41	3.43	3.43	3.44	3.45	3.46	3.47	3.48
3	2.02	2.28	2.36	2.39	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.44	2.45	2.46	2.46	2.46	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
4	1.81	2.00	2.05	2.06	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
5	1.69	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
6	1.62	1.76	1.78	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79
7	1.57	1.70	1.72	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.67	1.67	1.66	1.66	1.65	1.65
8	1.54	1.66	1.67	1.66	1.66	1.65	1.64	1.64	1.63	1.63	1.62	1.62	1.61	1.61	1.60	1.59	1.59	1.58	1.58
9	1.51	1.62	1.63	1.61	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.57	1.56	1.56	1.55	1.54	1.54	1.53	1.53
10	1.49	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.57	1.56	1.56	1.55	1.54	1.53	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50	1.49	1.48
11	1.47	1.58	1.58	1.57	1.56	1.55	1.54	1.53	1.53	1.52	1.51	1.50	1.49	1.49	1.48	1.47	1.47	1.46	1.45
12	1.46	1.56	1.56	1.55	1.54	1.53	1.52	1.51	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41
13	1.45	1.55	1.55	1.53	1.52	1.51	1.50	1.49	1.49	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39
14	1.44	1.53	1.53	1.52	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.38
15	1.43	1.52	1.52	1.51	1.49	1.48	1.47	1.46	1.46	1.45	1.44	1.43	1.41	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36
16	1.42	1.51	1.51	1.50	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	1.44	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34
17	1.42	1.51	1.50	1.49	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33
18	1.41	1.50	1.49	1.48	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.42	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32
19	1.41	1.49	1.49	1.47	1.46	1.44	1.43	1.42	1.41	1.41	1.40	1.39	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.30
20	1.40	1.49	1.48	1.47	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.29
21	1.40	1.48	1.48	1.46	1.44	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.30	1.28
22	1.40	1.48	1.47	1.45	1.44	1.42	1.41	1.40	1.39	1.39	1.37	1.36	1.34	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28
23	1.39	1.47	1.47	1.45	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.30	1.28	1.27
24	1.39	1.47	1.46	1.44	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38	1.38	1.36	1.35	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.26
25	1.39	1.47	1.46	1.44	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.34	1.33	1.32	1.31	1.29	1.28	1.27	1.25
26	1.38	1.46	1.45	1.44	1.42	1.41	1.39	1.38	1.37	1.37	1.35	1.34	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.26	1.25
27	1.38	1.46	1.45	1.43	1.42	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.33	1.32	1.31	1.30	1.28	1.27	1.26	1.24
28	1.38	1.46	1.45	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.34	1.33	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27	1.25	1.24
29	1.38	1.45	1.45	1.43	1.41	1.40	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.32	1.31	1.30	1.29	1.27	1.26	1.25	1.23
30	1.38	1.45	1.44	1.42	1.41	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.32	1.30	1.29	1.28	1.27	1.26	1.24	1.23
40	1.36	1.44	1.42	1.40	1.39	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.31	1.30	1.28	1.26	1.25	1.24	1.22	1.21	1.19
60	1.35	1.42	1.41	1.38	1.37	1.35	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.27	1.25	1.24	1.22	1.21	1.19	1.17	1.15
120	1.34	1.40	1.39	1.37	1.35	1.33	1.31	1.30	1.29	1.28	1.26	1.24	1.22	1.21	1.19	1.18	1.16	1.13	1.10
∞	1.32	1.39	1.37	1.35	1.33	1.31	1.29	1.28	1.27	1.25	1.24	1.22	1.19	1.18	1.16	1.14	1.12	1.08	1.00

Fuente: Con permiso de M. Merington and C. M. Thompson (1943), Tables of percentage points of the inverted beta (F) distribution, *Biometrika*, 33, 73.

a) Curvas de distribución para significación del 75%.

Tabla 9.10 (Cont.)
Curvas F de distribución.

v ₁ \ v ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86	60.19	60.71	61.22	61.74	62.00	62.26	62.51	62.79	63.06	63.33
2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.41	9.42	9.44	9.45	9.46	9.47	9.47	9.48	9.49
3	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.20	5.18	5.18	5.17	5.16	5.15	5.14	5.13
4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.90	3.87	3.84	3.83	3.82	3.80	3.79	3.78	3.76
5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.27	3.24	3.21	3.19	3.17	3.16	3.14	3.12	3.10
6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94	2.90	2.87	2.84	2.82	2.80	2.78	2.76	2.74	2.72
7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.67	2.63	2.59	2.58	2.56	2.54	2.51	2.49	2.47
8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.50	2.46	2.42	2.40	2.38	2.36	2.34	2.32	2.29
9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.38	2.34	2.30	2.28	2.25	2.23	2.21	2.18	2.16
10	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.28	2.24	2.20	2.18	2.16	2.13	2.11	2.08	2.06
11	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.21	2.17	2.12	2.10	2.08	2.05	2.03	2.00	1.97
12	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19	2.15	2.10	2.06	2.04	2.01	1.99	1.96	1.93	1.90
13	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14	2.10	2.05	2.01	1.98	1.96	1.93	1.90	1.88	1.85
14	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10	2.05	2.01	1.96	1.94	1.91	1.89	1.86	1.83	1.80
15	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06	2.02	1.97	1.92	1.90	1.87	1.85	1.82	1.79	1.76
16	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.99	1.94	1.89	1.87	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72
17	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00	1.96	1.91	1.86	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69
18	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98	1.93	1.89	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69	1.66
19	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96	1.91	1.86	1.81	1.79	1.76	1.73	1.70	1.67	1.63
20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.89	1.84	1.79	1.77	1.74	1.71	1.68	1.64	1.61
21	2.96	2.57	2.36	2.23	2.14	2.08	2.02	1.98	1.95	1.92	1.87	1.83	1.78	1.75	1.72	1.69	1.66	1.62	1.59
22	2.95	2.56	2.35	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.86	1.81	1.76	1.73	1.70	1.67	1.64	1.60	1.57
23	2.94	2.55	2.34	2.21	2.11	2.05	1.99	1.95	1.92	1.89	1.84	1.80	1.74	1.72	1.69	1.66	1.62	1.59	1.55
24	2.93	2.54	2.33	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88	1.83	1.78	1.73	1.70	1.67	1.64	1.61	1.57	1.53
25	2.92	2.53	2.32	2.18	2.09	2.02	1.97	1.93	1.89	1.87	1.82	1.77	1.72	1.69	1.66	1.63	1.59	1.56	1.52
26	2.91	2.52	2.31	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.81	1.76	1.71	1.68	1.65	1.61	1.58	1.54	1.50
27	2.90	2.51	2.30	2.17	2.07	2.00	1.95	1.91	1.87	1.85	1.80	1.75	1.70	1.67	1.64	1.60	1.57	1.53	1.49
28	2.89	2.50	2.29	2.16	2.06	1.99	1.94	1.90	1.87	1.84	1.79	1.74	1.69	1.66	1.63	1.59	1.56	1.52	1.48
29	2.89	2.50	2.28	2.15	2.06	1.99	1.93	1.89	1.86	1.83	1.78	1.73	1.68	1.65	1.62	1.58	1.55	1.51	1.47
30	2.88	2.49	2.28	2.14	2.05	1.98	1.93	1.89	1.85	1.82	1.77	1.72	1.67	1.64	1.61	1.57	1.54	1.50	1.46
40	2.84	2.44	2.23	2.09	2.00	1.93	1.87	1.83	1.79	1.76	1.71	1.66	1.61	1.57	1.54	1.51	1.47	1.42	1.38
60	2.79	2.39	2.18	2.04	1.95	1.87	1.82	1.77	1.74	1.71	1.66	1.60	1.54	1.51	1.48	1.44	1.40	1.35	1.29
120	2.75	2.35	2.13	1.99	1.90	1.82	1.77	1.72	1.68	1.65	1.60	1.55	1.48	1.45	1.41	1.37	1.32	1.26	1.19
∞	2.71	2.30	2.08	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60	1.55	1.49	1.42	1.38	1.34	1.30	1.24	1.17	1.00

b) Curvas de distribución para significación del 90%.

v ₁ \ v ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	164.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62

Tabla 9.10 (Cont.)
Curvas F de distribución.

F	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4.52	999.91	500.1	250.2	166.7	117.9	88.1	69.2	55.2	44.4	35.4	28.2	22.5	18.1	14.5	11.4	8.7	6.6	5.0
2	16.51	99.99	49.99	33.33	25.00	18.75	14.29	11.11	8.70	6.76	5.21	4.00	3.12	2.43	1.92	1.48	1.12	0.86	0.65
3	34.12	30.82	29.46	28.74	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23	27.13	27.05	26.97	26.90	26.83	26.76	26.71	26.67	26.63
4	21.29	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.47	14.40	14.34	14.29	14.25	14.21	14.18	14.16	14.14
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.94	9.84	9.74	9.65	9.57	9.49	9.43	9.39	9.35
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.45	8.26	8.10	7.98	7.87	7.77	7.68	7.60	7.52	7.44	7.37	7.32	7.28	7.25
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.52	6.43	6.34	6.26	6.18	6.11	6.06	6.02	6.00
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.71	5.63	5.54	5.46	5.38	5.31	5.26	5.23	5.21
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.17	5.09	5.01	4.93	4.85	4.77	4.71	4.68	4.66
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.76	4.68	4.60	4.52	4.44	4.37	4.31	4.28	4.26
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.45	4.37	4.29	4.21	4.13	4.06	4.00	3.97	3.95
12	9.33	6.91	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.21	4.13	4.05	3.97	3.89	3.82	3.76	3.73	3.71
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.70	3.62	3.55	3.52	3.50
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.46	3.39	3.36	3.34
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.72	3.64	3.56	3.48	3.40	3.32	3.25	3.22	3.20
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.02	3.89	3.78	3.69	3.61	3.53	3.45	3.37	3.29	3.21	3.14	3.11	3.09
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.51	3.43	3.35	3.27	3.19	3.11	3.04	3.01	2.99
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.43	3.35	3.27	3.19	3.11	3.03	2.95	2.92	2.90
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.35	3.27	3.19	3.11	3.03	2.95	2.87	2.84	2.82
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.97	2.89	2.81	2.78	2.76
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.23	3.15	3.07	2.99	2.91	2.83	2.75	2.72	2.70
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.17	3.10	3.02	2.94	2.86	2.78	2.70	2.67	2.65
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.13	3.05	2.97	2.89	2.81	2.73	2.65	2.62	2.60
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.09	3.01	2.93	2.85	2.77	2.69	2.61	2.58	2.56
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	3.05	2.97	2.89	2.81	2.73	2.65	2.57	2.54	2.52
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	3.01	2.93	2.85	2.77	2.69	2.61	2.53	2.50	2.48
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.98	2.90	2.82	2.74	2.66	2.58	2.50	2.47	2.45
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.95	2.87	2.79	2.71	2.63	2.55	2.47	2.44	2.42
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.51	3.34	3.21	3.10	3.01	2.93	2.85	2.77	2.69	2.61	2.53	2.45	2.42	2.40
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.48	3.31	3.18	3.07	2.98	2.90	2.82	2.74	2.66	2.58	2.50	2.42	2.39	2.37
40	7.31	5.18	4.31	3.81	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.72	2.64	2.56	2.48	2.40	2.32	2.24	2.21	2.19
60	7.08	4.98	4.11	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.55	2.47	2.39	2.31	2.23	2.15	2.07	2.04	2.02
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.39	2.31	2.23	2.15	2.07	1.99	1.91	1.88	1.86
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.24	2.16	2.08	2.00	1.92	1.84	1.76	1.73	1.71

d) Curvas de distribución para significación del 99%.

F	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	405.3*	5830*	5404*	5625*	5764*	5896*	5929*	5981*	6023*	6056*	6107*	6158*	6209*	6235*	6261*	6287*	6313*	6340*	6366*
2	999.5	999.0	999.2	999.2	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5
3	167.0	148.5	141.1	137.1	134.6	131.6	129.4	127.2	125.3	123.4	121.4	119.4	117.4	115.4	113.4	111.4	109.4	107.4	105.4
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.55	49.66	49.00	48.47	48.05	47.61	47.26	46.90	46.54	46.18	45.82	45.46	45.10	44.74
5	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.62	26.34	26.07	25.81	25.54	25.28	25.02	24.76	24.50
6	35.51	27.03	23.70	21.92	20.81	20.01	19.46	19.05	18.69	18.41	18.17	17.94	17.72	17.50	17.28	17.06	16.84	16.62	16.40
7	29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.81	13.57	13.32	13.07	12.83	12.59	12.34	12.10	11.86
8	25.42	18.49	15.81	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.31	11.08	10.84	10.61	10.38	10.14	9.91	9.67	9.44
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.67	9.44	9.21	8.98	8.75	8.52	8.29	8.06	7.83
10	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.54	8.31	8.08	7.84	7.61	7.37	7.14	6.91	6.68
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.69	7.45	7.21	6.97	6.73	6.49	6.25	6.01	5.77
12	18.64	12.97	10.80	9.65	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.06	6.81	6.56	6.31	6.06	5.81	5.56	5.31	5.07
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.70	5.43	5.17	4.91	4.65	4.40
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.11	5.83	5.56	5.31	5.05	4.79	4.53	4.27	4.01
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.00	4.74	4.48	4.22	3.96	3.70
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.53	5.27	4.99	4.73	4.47	4.21	3.95	3.69	3.43
17	15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.51	4.25	3.99	3.73	3.47	3.21
18	15.38	10.49	8.59	7.54	6.88	6.43	6.07	5.80	5.59	5.42	5.14	4.87	4.59	4.32	4.05	3.79	3.53	3.27	3.01
19	15.08	10.36	8.48	7.46	6.82	6.37	6.01	5.74	5.53	5.36	5.08	4.81	4.53	4.26	3.99	3.73	3.47	3.21	2.95
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.66	5.44	5.24	5.06	4.82	4.56	4.29	4.03	3.77	3.51	3.25	2.99	2.73
21	14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	3.91	3.65	3.39	3.13	2.87	2.61
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.80	3.54	3.28	3.02	2.76	2.50
23	14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.70	3.44	3.18	2.92	2.66	2.40
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.61	3.35	3.09	2.83	2.57	2.31
25	13.88	9.22	7.45	6.49	5.88	5.46	5.15	4.91	4.71	4.56	4.31	4.06	3.79	3.53	3.27	3.01	2.75	2.49	2.23
26	13.74	9.12	7.36	6.41	5.80	5.38	5.07	4.83	4.64	4.48	4.24	3.99	3.72	3.46	3.20	2.94	2.68	2.42	2.16
27	13.61	9.02	7.27	6.33	5.73	5.31	5.00	4.76	4.57	4.41	4.17	3.92	3.66	3.40	3.14	2.88	2.62	2.36	2.10
28	13.50	8.93	7.19	6.25	5.66	5.24	4.93	4.69	4.50	4.35	4.11	3.86	3.60	3.34	3.08	2.82	2.56	2.30	2.04
29	13.39	8.85	7.12	6.19	5.59	5.18	4.87	4.64	4.45	4.29	4.05	3.80	3.54	3.28	3.02	2.76	2.50	2.24	1.98
30	13.29	8.77	7																

111) EFECTO DE CURVATURA

En todo diseño 2^n factorial, se puede estimar la respuesta en el punto central como la media de las respuestas de todos los experimentos del diseño factorial. La diferencia entre la media de las replicaciones del punto central y la media de todos los ensayos factoriales constituye el *efecto de curvatura*, cuya existencia indica que los efectos lineales no describen adecuadamente el sistema, siendo necesario considerar la existencia de términos cuadráticos.

Para estudiar la significación del efecto de curvatura suele emplearse el test de significación de Student, calculando el error que, para el nivel de confianza elegido, afecta a la curvatura obtenida:

$$\left(\bar{y}_{pc} - \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \right) \pm ts \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{r} \right)^{1/2} \quad [9.31]$$

donde N es el número de ensayos del diseño factorial, y r el de replicaciones del punto central.

Si el valor cero está incluido en dicho intervalo, el efecto de curvatura no es significativo para el nivel de confianza elegido. En caso contrario, dicho efecto sí es significativo.

Si el efecto de curvatura es significativo, no son suficientes 2^n experimentos para determinar una función como la [9.20] que reproduzca satisfactoriamente todo el campo experimental del diseño. Esto implicaría una experimentación adicional para determinar los términos cuadráticos que completarían la ecuación [9.20]. Esta experimentación se puede realizar completando los 2^n experimentos mediante un diseño compuesto.

9.4.2. DISEÑOS FACTORIALES AMPLIADOS

Cuando se usan sólo dos niveles, se asume que la relación entre las respuestas esperadas y los correspondientes valores individuales de cada factor en el modelo matemático es lineal. Como se ha indicado anteriormente, cuando el efecto de curvatura resulta significativo, no se pueden reproducir los resultados del diseño con las ecuaciones calculadas con un diseño a dos niveles. Es preciso ampliar el diseño, de forma que puedan calcularse los términos cuadráticos que completan el diseño y permitan reproducir la región de experimentación con un grado de confianza aceptable.

Existen dos posibilidades de ampliación de un diseño factorial:

- Ampliar el diseño a más niveles: sería la solución más apropiada, porque es la que proporciona mayor información acerca de los efectos cuadráticos de las variables. Los diseños resultantes son diseños factoriales a tres niveles (3^N experimentos). Sólo se utilizan en el caso de un número muy reducido de variables, ya que en caso contrario el número de experimentos a realizar es demasiado grande para que resulte interesante.
- Ampliar el diseño factorial a dos niveles con un diseño en estrella: consiste en realizar $2n$ experimentos adicionales a una distancia α del punto central del diseño a dos niveles. El valor de α se elige de forma que el diseño compuesto resultante cumpla las condiciones de ortogonalidad (Himmelblau, 1970). El diseño factorial compuesto permite obtener menos información que el diseño a tres niveles, pero el número de experimentos a realizar es menor, y permite obtener los efectos cuadráticos de las variables estudiadas.

1) DISEÑOS FACTORIALES A TRES O MAS NIVELES

En los modelos matemáticos derivados de diseños 2^N , el término independiente se obtiene como la media de las respuestas conseguidas en el total de experimentos realizados, y sirve, por tanto para dar una estimación

promediada de todos los posibles efectos de curvatura que tengan un valor significativo.

El efecto de curvatura promedio vendría dado, como ya se ha indicado anteriormente, por la diferencia entre la respuesta obtenida en las repeticiones del punto central y el valor que predice el modelo.

Si se detecta curvatura en la predicción del modelo, una de las opciones es la realización de experimentos adicionales al menos a un tercer nivel de los factores. Un diseño a dos niveles 2^N más el punto central, recibe el nombre de centrado.

Si se sospecha que no todos los factores tienen efectos cuadráticos (responsables de la curvatura), basta con incrementar sólo a los que tengan mayores posibilidades de presentar curvatura.

El método de estimación de influencias es el mismo que para los diseños a dos niveles, con la diferencia que en este caso los valores asignados a los niveles de los efectos cuadráticos son -2 para el nivel inferior, 0 para el central y +1 para el superior (Martín, 1988). En la tabla 9.12 se representa la tabla de signos correspondiente a un diseño factorial a tres niveles y dos variables.

Tabla 9.12

Tabla de signos para un diseño 3^2 .

Media	X	X ²	Y	Y ²	XY	Exp.
+1	-1	+1	-1	+1	+1	y ₁
+1	0	-2	-1	+1	0	y ₂
+1	+1	+1	-1	+1	-1	y ₃
+1	-1	+1	0	-2	0	y ₄
+1	0	-2	0	-2	0	y ₅
+1	+1	+1	0	-2	0	y ₆
+1	-1	+1	+1	+1	-1	y ₇
9	3	3	3	3	2	DCI

En la parte inferior de la tabla de signos se indican los divisores para el cálculo de influencias (DCI), que coinciden con el número de experimentos realizados en cada uno de los niveles del diseño factorial.

Si los términos cuadráticos no resultaran suficientes, entonces habría que incluir nuevos términos del tipo X^2Y , XY^2 , ..., lo que supone introducir todos los tratamientos en los que se combinen todos los factores en todos los niveles. Con un diseño a tres niveles se pueden calcular todos estos efectos sin necesidad de experimentación adicional.

Las pruebas de significación son las mismas indicadas para el caso de diseños factoriales a dos niveles.

11) DISEÑOS FACTORIALES COMPUESTOS

Este tipo de diseños consiste en añadir a un diseño 2^N factorial la media de las replicaciones en el punto central y otros $2n$ experimentos dispuestos simétricamente sobre los ejes de las n variables, a una distancia α del punto central, que viene fijada por el número de variables independientes presentes en el diseño factorial, de forma que se cumplan las condiciones de ortogonalidad (Davies, 1978).

De esta forma, la ecuación matemática que representa la superficie de respuesta queda definida, análogamente a la ecuación [9.20] por:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \sum_{k=j+1}^n b_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad [9.32]$$

Los coeficientes b de la ecuación [9.32] se pueden estimar mediante un algoritmo de regresión no lineal, y los análisis de significación de los parámetros del polinomio pueden realizarse de forma análoga a los diseños a dos niveles. En el caso de que la ecuación [9.32] no resultará suficiente, este tipo de diseños requiere experimentación adicional para calcular los nuevos términos.

En la parte inferior de la tabla de signos se indican los divisores para el cálculo de influencias (DCI).

Si los términos cuadráticos no resultaran suficientes, entonces habría que incluir nuevos términos del tipo X^2Y , XY^2 , ..., lo que supone introducir todos los tratamientos en los que se combinen todos los factores en todos los niveles. Con un diseño a tres niveles se pueden calcular todos estos efectos sin necesidad de experimentación adicional.

Las pruebas de significación son las mismas indicadas para el caso de diseños factoriales a dos niveles.

11) DISEÑOS FACTORIALES COMPUESTOS

Este tipo de diseños consiste en añadir a un diseño 2^n factorial la media de las replicaciones en el punto central y otros $2n$ experimentos dispuestos simétricamente sobre los ejes de las n variables, a una distancia $\pm\alpha$ del punto central, que viene fijada por el número de variables independientes presentes en el diseño factorial, de forma que se cumplan las condiciones de ortogonalidad (Davies, 1978).

De esta forma, la ecuación matemática que representa la superficie de respuesta queda definida, análogamente a la ecuación [9.20] por:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \sum_{k=j+1}^n b_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad [9.32]$$

Los coeficientes b de la ecuación [9.32] se pueden estimar mediante un algoritmo de regresión no lineal, y los análisis de significación de los parámetros del polinomio pueden realizarse de forma análoga a los diseños a dos niveles. En el caso de que la ecuación [9.32] no resultará suficiente, este tipo de diseños requiere experimentación adicional para calcular los nuevos términos.

BIBLIOGRAFIA

10

10

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, J.; MARTIN, K.; McKABE, R.; MURRAY, S. (1986). Clays and clays minerals, 34, 5, 597.

- AHN, J.H.; IHN, S.K.; PARK, K.S. (1988). J. Catal., 113, 434.

- AINSWORTH, S.J. (1991). Hidroc. Proc., Jun. 10, 13.

- ALBRIGHT, R.L.; JAKOVAC, I.J. (1983). "Catalysis by funcionalized porous organic polymers". Catalyst support and supported catalysts. Edited by A.B. Stiles.

- AL-JARALLAH, A.; LEE, A.; SIDDIQUI, A. (1988). Can. J. Chem. Eng., 66, 802.

- ANCILLOTI, F.; MASSI, M.; PERCAROLLO, E.; ROMAGNONI, L. (1977). J. Catal., 46 (1), 49.

- ANCILLOTI, F.; MASSI, M.; PERCAROLLO, E.; ROMAGNONI, L. (1978). J. Mol. Catal., 4, 37.

- ANDERSON, J.R.; RAJADHYAKSA, R.A. (1980). *J. catal.*, 63, 510.
- BALLESTEROS, C. (1989). "Conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos". Tesis Doctoral. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- BARTHEMOUF, D.; BEAUMONT, R. (1973). *J. Catal.*, 30, 288.
- BETTS, W.E. (1991). *Petrol. Review*, 6, 284.
- BLANES, J. (1985). "Síntesis de zeolita pentasil". Tesis Doctoral. Facultad CC Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- BYKOWSKI, B.B.; GARBE, R.J. (1981). *Ind. ng. Chem. Prod. Res. Des.*, 20(4), 726.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. (1978). "Statistics for experimenters (an introduction to design, data analysis, and model building)", Ed. John Wiley & Sons.
- BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. "On the experimental attainment of optimum conditions". *J. Roy. Statist Soc.*, (1951), Serie B, 13, 1-45
- CABRERA, H. (1990). "Obtención catalítica de MTBE con resinas de intercambio iónico". Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid.
- CALLEJA, G.; DE LUCAS, A.; VAN GRIEKEN, R. (1991). *Catal. Lett.*, 8, 335.
- CARO, J.; BULOW, M.; KARGER, J.; PFEIFER, H. (1988). *J. Catal.*, 114, 186.
- CHEN, N.Y.; DEGNAN, T.F. (1988). *Chem. Eng. Progress*, 2, 32.

- CHU, P.; DWYER, F.G. (1982). Symposium on Advances in zeolites. Chemistry Am. Chem. Soc. Las Vegas, 28 March.-1 April, 502.
- CHU, P.; KUHL, H. (1987). Ind. Eng. Chem. Res., 26, 365.
- CLEM, A.G.; DOEHLER, R.W. (1961). Clays and clay minerals. Vol. 10. Proceeding of the tenth national conference on clays and clay minerals. Austin, Texas, Oct. 14-18, 272.
- COSTA, E.; CALLEJA, G.; OVEJERO, J.; AGUADO, J; UGUINA, M.A.; DE LUCAS, A.; FERNANDEZ, A. (1980). Rev. Real Acad. CC. Ex. Fís. Nat. Madrid, 74, 583.
- COSTA, E.; G.; OVEJERO, J.; HERNANDEZ, P.J.; MARIN, F.P. (1982). Rev. Real Acad. CC. Ex. Fís. Nat. Madrid, 76, 913.
- COSTA, E.; UGUINA, M.A.; DE LUCAS, A.; BLANES, J. (1985). Rev. Real Acad. CC. Ex. Fís. Nat. Madrid, 79, 445.
- COSTA, E.; AGUADO, J; UGUINA, M.A.; FERNANDEZ, A. (1986). Rev. Latinoam. Ing. Quím. Appl., 16, 85.
- COSTA, E.; CALLEJA, G.; DE LUCAS, A.; VAN GRIEKEN, R. (1988). Rev. Real Acad. CC. Ex. Fís. Nat. Madrid, 82, 291.
- COSTA, E.; OVEJERO, J.; AGUADO, J; CAÑIZARES, P. (1991). An. Quím., 87, 71.
- COSTA, E.; OVEJERO, J.; AGUADO, J; CAÑIZARES, P. (1992). Fuel, 71, 109.
- COSTA, J; MATA, J. (1979). Ing. Quím., 6, 121.
- COSTA, J.; MATA, J.; DOMINGO, J. (1979). Ing. Quím., 5, 125-136

- CSICSERY, S.M. (1985). Chem. Britain, 5, 473.
- DABRIO, M.W. (1973). "Cromatografía de gases". Ed. Alhambra.
- DANIEL, C. (1959). Technometrics, 1, 311.
- DAVIS, M.E. (1991). Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1675.
- DAVIES, O.L. (1978). "Design and analysis of industrial experiments", Longman group limited.
- DE FRUTOS VAL, D. (1985). Ing.Quím., 12, 73.
- DELGADO, J.; LOPEZ DE MIGUEL, F. (1988). "Los productos petrolíferos: su tecnología". Grupo Editorial G.T.S., Madrid.
- DEROUANE, E.G.; DEJAIFVE, P; GAELICA, Z.; VEDRINE, J. (1981). Farad. Disc. Chem. Soc., 72, 331.
- DEROUANE, E.G. (1980). "New aspects of molecular shape-selectivity: catalysis by zeolite ZSM-5". Catalysis by zeolites. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 5-18.
- DOOLEY, K.; WILLIAMS, J.; GATES, B.; ALBRIGHT, R. (1992). J. Catal., 74, 361.
- FLANINGA, E.N.; BENNETT, I.H.; GROSE, P.M.; COHEN, J.P.; KIRCHEMER, R.; SMITH, J.V. (1978). Nature, 272, 437.
- GASCO SANCHEZ, L. (1969). "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa". Ed. Y.E.N.
- GATES, B.; JOHNSON, L. (1971). A.I. Che. J., 17, 4, 981.
- GATES, B.; RODRIGUEZ, W. (1973). J. Catal., 31, 27.

- GICQUEL, A.; TORCK, B. (1983). J. Catal., 83, 9.
- HAAG, W.O.; LAGO, R.M.; WEISZ, P.B. (1981). Farad. Disc. Chem. Soc., 72, 317.
- HASHIMOTO, K.; MASUDA, T.; SASKI, H. (1988). Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1792.
- HERNANDEZ, A.; PUJOL, J. (1988). Ing. Quím., 5, 38.
- HIMMELBLAU, D.M. "Process analysis by statistical method". Ed. John & Wiley.
- IHM, S.K.; SUH, S.; OH, I. (1982). J. Chem. Eng. Jap., 15, 3, 206.
- IHM, S.K.; AHM, J. (1988). Proceeding of the Internacional Symposium on acid-Base catalysis, Sapporo, November 28-December 1, 467.
- IHM, S.K.; CHUNG, M.J.; PARK, H.Y. (1988). Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1, 41.
- ISCAR, F. (1984). Ing. Quím., 10, 55.
- JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. (1981). Farad. Disc. Chem. Soc., 72, 353.
- JOHNSON, G.V. (1987). J. Chromatographic Science, 25, 65.
- KERR, G.T. (1981). Catal. Rev. Sci. Eng., 23(1 & 2), 281.
- KIM, G.; AHN, W.; KWON, L. (1988). J. Korean Inst. Chem. Eng., 26, 5, Oct. 526.
- KIM, G.; AHN, W.; CHO, B.; KWON, L. (1989). J. Korean Chem. Soc., 33, 1, 135.

- KOKOTAILO, G.T.; LANTON, S.L.; OLSON, D.H.; MEIER, W.M. (1978). *Nature*, 272, Mar. 30, 437.
- LEE, H.; IHM, S.K. (1987). *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, 25, 6, 607.
- LOPEZ DE MIGUEL, F. (1978). *Ing. Quím.*, 5, 121.
- LOPEZ DE MIGUEL, F. (1987). *Ing. Quím.*, 5, 151.
- MACKENZIE, R.C. (195). *Clays and clay minerals bulletin*, 4, 115.
- MARQUARDT, D.W. (1963). *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (2).
- MARTIN JIMENEZ, F. (1988). *Ing. Quím.*, 1, 221.
- MARTIN VIVALDI, F. (1962). *Clays and clay minerals. Proceeding of the eleventh national conference on clays and clay minerals. Ottawa, Ontario, Canada, Aug. 13-17*, 327.
- MARTINEZ MOLINOS, G. (1990). *Ing. Quím.*, 5, 79.
- MERING, J. (1946). *Trans. Farad. Soc.*, 42, 20.
- MESHAM, N.R.; HEGDE, S.G.; KULKARNI, S.B.. *Zeolites*, 6(6), 434.
- MEUNIER, P.; CHAUMETTE, P. (1991). *Rev. Int. Fran. Petrol.*, 46, 3, 361.
- MIELENZ, R.C.; SCHIELTZ, N.C.; KING, M.E. (1954). *Clays and clay minerals. Proceeding of the third national conference on clays and clay minerals. Houston, Texas, Oct. 26-29*, 145.
- MORRIS, W. (1987). *Oil & Gas J.*, Mar., 18, 99.
- MURPHY, T.P. (1977). *Chem. Eng.*, 6, 168.

- NAKAMOTO, H.; TAKAHASHI, H. (1982). *Zeolites*, 2, 67.
- KIRK-OHMER (1966). "Hexanes to ion exchange". Second Edition. Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons. Inc., N.Y.
- OLSON, D.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M. (1980). *J. Catal.*, 61, 390.
- ORTEGA, J.J. (1985). "Síntesis de la zeolita ZSM-11". Tesina de Licenciatura. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- PIEN, S.I.; HATCHER, W.T. (1990). *Chem. Eng. Comm.*, 93, 257.
- RUTHVEN, T.H. (1984). "Principles of adsorption & adsorption process". Wiley-Interscience N.Y.
- RUTHVEN, D.M. (1988). *Chem. Eng. Progress*, 2, 42.
- SASTRE, E. (1989). "Influencia de los parámetros químicos y estructurales en la actividad y selectividad de zeolitas". Tesis Doctoral. Facultad CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- SENCHENYA, I.N.; KAZANSKY, V.B.; BERAN, S. (1986). *J. Phys. Chem.*, 90, 4857.
- SENDODA, Y.; ONO, Y. (1988). *Zeolites*, 8(2), 101.
- SERRANO, D. (1990). "Obtención selectiva de p-xileno por desproporción catalítica de tolueno con zeolita ZSM-5". Tesis Doctoral. Facultad CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- SMITH, J.M. (1986). "Ingeniería de la cinética química". ECSA.
- STORCH DE GRACIA, J.M. (1974). *Rev. Quím. Ind.*, 7(7-8), 399.
- SUBRAMANIAN, C.; BHATIA, S. (1987). *Can. J. Chem. Eng.*, 65, 613.

- TAMAYO, T. (1989). "Obtención catalítica de MTBE con amberlita A-15". Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid.
- TANUGUCHI, B.; JOHNSON, R.T.. Chemetech, 8, 502.
- TEJERO, J.; CUNILL, F.; COSTA, J. (1983). Ing. Quím., 10, 77.
- TEJERO, J.; CUNILL, F.; IZQUIERDO, J.F. (1987). Ing. Quím., 7, 141.
- TEJERO, J.; CUNILL, F.; IZQUIERDO, J.F. (1988). Ind. Eng. Chem. Res., 27, 338.
- TEJERO, J.; CUNILL, F.; IZQUIERDO, J.F. (1989). Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1269.
- THORNTON, R.; GATES, B. (1974). J. Catal., 34, 275.
- UGUINA, M.A.; SOTELO, J.L.; SERRANO, D. (1989). Real Acad. CC. Ex. Fís. Nat. Madrid 83, 221.
- UGUINA, M.A.; SOTELO, J.L.; SERRANO, D. (1991). Appl. Catal., 76, 183.
- UNZELMAN, G. (1988). Oil & Gas J., Apr. 4, 35.
- UNZELMAN, G. (1989). Oil & Gas J., Apr. 10, 33.
- UNZELMAN, G. (1990). Oil & Gas J., Apr. 23, 91.
- UNZELMAN, G. (1991). Oil & Gas J., Apr. 15, 44.
- VALVERDE, J.L. (1987). "Síntesis de zeolita Y de elevada relación sílice alúmina". Tesina de Licenciatura. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

-
- VAN GRIEKEN, R.; PEÑA, J.L.; DE LUCAS, A.; CALLEJA, G.; ROJAS, M.L.; FIERRO, J.L.G. (1991). *Catal. Lett.* 8, 335.

 - VAUGHAN, D.E.W. (1988). *Chem. Eng. Progress*, 2, 25.

 - VEDRINE, J.C.; AUROX, A.; BOLIS, V.; DEJAIFVE, P.; NACCACHE, C.; WIERZCHOWSKI, P.; DEROUANE, E.G.; NAGY, J.; GILSON, J.P.; VAN HOOF, J.H.C.; VAN DE BERG, J.P.; WOLTHUIZEN, J. (1979). *J. Catal.*, 59, 248.

 - VELAZQUEZ BUENDIA, R. (1987). "Estudio Cinético del Intercambio Iónico Amberlita IR-H⁺, K⁺". Tesina de Licenciatura. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

 - WOJCIECHOWSKI, B.; CORMA, A. (1986). "Catalytic Cracking: Catalysts, chemistry and kinetics". Marcel Dekker, Inc. N.Y.

 - YATES, F. (1937). Imperial Bureau of Soil Science, London.