



Químicas

360

T.D



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
BIBLIOTECA DE CIÈNCIES

→ Químicas

Nº Registre: 6610

DATA: 8.VI.94

SIGNATURA:  
360.T.D

Nº LIBIS: 21.186J9949

30 cms.



UNIVERSITAT DE VALENCIA



FACULTAD DE QUIMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

**CRAQUEO DE PARAFINAS LINEALES SOBRE DISTINTAS  
ESTRUCTURAS ZEOLITICAS.  
IMPORTANCIA DE LOS TIEMPOS CORTOS DE REACCION EN EL  
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO.**



*Memoria que para optar al grado de Doctor en Química*

*presenta*

**PABLO JOAQUIN MIGUEL DOLZ**

*Valencia, Junio de 1994*

Nº 420 (Registro Tesis Facultad)

UMI Number: U603162

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

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

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



UMI U603162

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

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



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

**D. ANTONIO VICENTE ORCHILLES BALBASTRE**, profesor titular del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universitat de València.

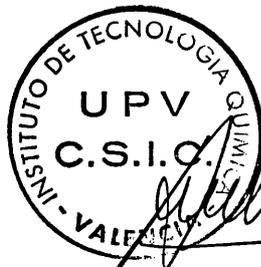
**D. AVELINO CORMA CANOS**, profesor de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

**Certifican:** Que D. PABLO JOAQUIN MIGUEL DOLZ ha realizado bajo su dirección, el trabajo que bajo el título de: "**CRAQUEO DE PARAFINAS LINEALES SOBRE DISTINTAS ESTRUCTURAS ZEOLITICAS. IMPORTANCIA DE LOS TIEMPOS CORTOS DE REACCION EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO**" presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a 3 de Mayo de 1994.



Dr. D. Antonio Vte. Orchillés Balbastre



Dr. D. Avelino Corma Canós

V.º B.º

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO



A handwritten signature in black ink, appearing to read "A. Martínez Andreu", is written over the seal and extends to the right.

Dr. D. ANTONI MARTINEZ ANDREU

## *AGRADECIMIENTOS*

*Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universitat de València bajo la dirección de los Doctores D. Avelino Corma Canós y D. Antonio Ve. Orchillés Balbastre en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y los consejos que posibilitaron mi labor y a quienes expreso mi más sincero y profundo agradecimiento.*

*Deseo expresar mi especial agradecimiento a la Dra. Dña. M. Isabel Vázquez Navarro que se ha prestado a colaborar y ayudarme en incontables ocasiones.*

*Quiero agradecer a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València el apoyo recibido para la culminación de esta Tesis, en especial a su director el Dr. D. Antoni Martínez Andreu.*

*Así mismo deseo agradecer a los miembros del Instituto de Tecnología Química del Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad Politécnica de Valencia la ayuda recibida para la realización de esta Tesis.*

*Quiero expresar mi gratitud a mis compañeros los Doctores Francisco L.Lopis y Ernesto Vercher por todo su apoyo y ánimo durante este tiempo.*

*Finalmente, quiero dar las gracias a todos aquellos que, directa o indirectamente, han hecho posible la realización de esta Tesis.*

*A Rosa, mis padres y hermano,  
por su cariño y paciencia*

*Le savant doit ordonner: on fait la science avec des faits comme  
une maison avec des pierres; mais une accumulation de faits  
n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.*

*Henri Poincaré*

---

***0. INDICE***

---

<b>1. INTRODUCCION.</b>	1
<b>1.1 REFINO DE PETROLEO.</b>	2
1.1.1 REFINO - ASPECTOS GENERALES.	2
1.1.2 COMPOSICION Y FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO. TRATAMIENTO Y DESTINO DE LAS FRACCIONES.	2
1.1.3 SITUACION MEDIOAMBIENTAL. REFORMULACION DE COMBUSTIBLES.	5
<b>1.2 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS - GENERALIDADES.</b>	8
1.2.1 HISTORIA Y APLICACION.	8
1.2.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO.	13
<b>1.3 ZEOLITAS.</b>	14
1.3.1 HISTORIA.	14
1.3.2 COMPOSICION Y ESTRUCTURA GENERAL DE LAS ZEOLITAS.	15
1.3.3 APLICACIONES.	18
1.3.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA. PARAMETROS QUIMICOS Y ESTRUCTURALES.	19
1.3.5 ZEOLITAS UTILIZADAS EN EL CRAQUEO CATALITICO. DESCRIPCION BASICA.	23
1.3.5.1 Zeolita Y.	25
1.3.5.2 Zeolita ZSM-5.	34
1.3.5.3 Zeolita BETA.	38
<b>1.4 QUIMICA DEL CRAQUEO CATALITICO - CATALISIS ACIDA. MECANISMOS DE REACCION.</b>	40
1.4.1 CARBOCATIONES.	40
1.4.2 CRAQUEO DE PARAFINAS.	44
1.4.2.1 Formación de carbocationes.	44
1.4.2.2 Evolución de los carbocationes - Reacciones.	47
1.4.2.2.1 Isomerización de carga.	47
1.4.2.2.2 Isomerización de cadena.	48
1.4.2.2.3 Disminución y aumento de la longitud de cadena.	50
1.4.2.2.3.1 Rotura de enlaces.	50
1.4.2.2.3.2 Formación de enlaces.	53
1.4.2.2.4 Ciclación.	55
1.4.2.2.5 Transferencia de hidrógeno y formación de coque.	58
<b>1.5 DESACTIVACION CATALITICA - DEPOSITOS DE COQUE.</b>	60
1.5.1 "FOULING": FORMACION Y NATURALEZA DEL COQUE.	61
1.5.2 MODELOS DE DESACTIVACION.	63



<b>2. OBJETIVOS DE ESTA INVESTIGACION.</b>	66
2.1 OBJETIVOS Y ALCANCE.	67
2.2 PLAN DE TRABAJO.	68
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	69
3.1 REACTIVOS.	70
3.1.1 GASES.	70
3.1.2 LIQUIDOS.	70
3.1.3 SOLIDOS.	71
3.2 CATALIZADORES.	71
3.2.1 SINTESIS Y CARACTERISTICAS GENERALES.	71
3.2.1.1 Catalizadores de tipo Y.	71
3.2.1.2 Catalizador de tipo Beta.	72
3.2.1.3 Catalizador de tipo ZSM-5.	72
3.2.2 ACIDEZ - ESPECTROSCOPIA I.R.	73
3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL.	74
3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION.	74
3.3.2 VAPORIZADOR - PRECALENTADOR.	74
3.3.3 REACTOR.	75
3.3.4 SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS Y ANALISIS.	76
3.4 ANALISIS E IDENTIFICACION DE PRODUCTOS.	77
3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	82
3.5.1 CAUDALES DE ALIMENTACION.	82
3.5.2 TEMPERATURAS.	83
3.5.3 CRAQUEO TERMICO.	83
3.5.4 PRUEBAS DE DIFUSION.	84
3.5.4.1 Difusión externa.	85
3.5.4.2 Difusión interna.	86
3.5.5 REPRODUCIBILIDAD EXPERIMENTAL - REGENERACION.	86
3.6 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO.	87
3.6.1 ACONDICIONAMIENTO - ACTIVACION DEL CATALIZADOR.	87
3.6.2 REACCION.	88
<b>4. PRESENTACION DE RESULTADOS.</b>	90
4.1 CALCULOS Y BALANCES.	91
4.2 CONVERSIONES, RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES.	98

<b>5. DISCUSION DE RESULTADOS.</b>	140
<b>5.1 MODELOS CINETICOS DE CRAQUEO Y DESACTIVACION.</b>	141
<b>5.1.1 ECUACIONES CINETICAS EN PRESENCIA DE DESACTIVACION.</b>	
PRESENTACION DE MODELOS.	141
<b>5.1.1.1 Mecanismos de craqueo de parafinas.</b>	
<b>Ecuaciones cinéticas.</b>	146
5.1.1.1.1 <i>Modelo cinético de primer orden.</i>	147
5.1.1.1.2 <i>Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.</i>	151
<b>5.1.1.2 Mecanismos de desactivación por depósitos de coque.</b>	
<b>Modelos de desactivación.</b>	154
5.1.1.2.1 <i>Modelos basados en el tiempo de reacción.</i>	
<i>Teoría general del TIME ON STREAM (TOS).</i>	154
5.1.1.2.2 <i>Modelos dependientes de la concentración.</i>	156
5.1.1.2.3 <i>Modelos basados en la cantidad de coque depositado.</i>	157
<b>5.1.2 AJUSTES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL GRADO DE CONVERSION.</b>	
DISCUSION DE MODELOS.	160
<b>5.1.2.1 Ajustes de conversiones instantáneas iniciales.</b>	
<b>Ausencia de desactivación.</b>	161
<b>5.1.2.2 Ajustes de conversiones instantáneas.</b>	
<b>Presencia de desactivación.</b>	172
5.1.2.2.1 <i>Modelo de desactivación independiente.</i>	172
5.1.2.2.1.1 <i>Problemática planteada por la ausencia de datos</i>	
<i>experimentales a tiempos cortos de reacción.</i>	173
5.1.2.2.1.2 <i>Inconveniente de la utilización de conversiones</i>	
<i>medias.</i>	177
5.1.2.2.1.3 <i>Ajuste de todos los datos experimentales.</i>	180
5.1.2.2.2 <i>Modelo de desactivación dependiente.</i>	190
5.1.2.2.2.1 <i>Linealización de las ecuaciones cinéticas en</i>	
<i>presencia de desactivación.</i>	196
5.1.2.2.2.2 <i>Observación del perfil de coque formado.</i>	197
5.1.2.2.2.3 <i>Ajuste de todos los datos experimentales.</i>	198
<b>5.1.3 EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA DEL REACTANTE Y TIPO</b>	
<b>DE CATALIZADOR SOBRE LA ACTIVIDAD Y LA DESACTIVACION.</b>	218
<b>5.1.3.1 Efecto sobre la desactivación.</b>	218
<b>5.1.3.2 Efecto sobre la actividad.</b>	221
<b>5.2 ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS.</b>	
<b>REFORMULACION DE COMBUSTIBLES.</b>	229
<b>5.2.1 RENDIMIENTO DE PRODUCTOS - CURVAS DE SELECTIVIDAD.</b>	230
<b>5.2.1.1 Rendimiento vs. grado de conversión medio (<math>\bar{X}</math>).</b>	
<b>Método de las OPE's.</b>	230

5.2.1.2	Rendimiento vs. grado de conversión instantáneo (X). Selectividades a tiempo de reacción cero (TOS=0). .....	233
5.2.1.3	Curvas experimentales de selectividad. ....	238
5.2.1.4	Selectividades iniciales y comportamiento de los productos de reacción. ....	238
5.2.2	PARAMETROS QUE AFECTAN A LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS. ....	244
5.2.2.1	Variables de operación (X y TOS). ....	244
5.2.2.2	Longitud de la cadena del n-alcano reactante (NC). ....	254
5.2.2.3	Tipo y estructura del catalizador. ....	254
5.2.2.4	Fuerza y densidad de los centros ácidos. ....	258
5.2.3	CAMBIOS DE SELECTIVIDAD - IMPLICACIONES EN LA RFG. ....	260
6.	CONCLUSIONES. ....	262
7.	APENDICES. ....	269
7.1	AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES. DETERMINACION DE PARAMETROS. ....	270
7.1.1	METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS. ....	270
7.1.2	REGRESION SIMPLE. ....	270
7.1.2.1	Regresión lineal. Recta de mínimos cuadrados. ....	270
7.1.2.2	Intervalos de confianza de los coeficientes. ....	272
7.1.3	REGRESION NO LINEAL. ALGORITMO DE OPTIMIZACION DE MARQUARDT. ....	274
7.1.4	PARAMETRO ESTADISTICO $\Psi$ DE EXNER. ....	275
7.2	CURVAS DE SELECTIVIDAD. ....	276
8.	NOMENCLATURA. ....	306
9.	BIBLIOGRAFIA. ....	311

---

## ***1. INTRODUCCION***

---



# 1. INTRODUCCION.

## 1.1 REFINO DE PETROLEO.

### 1.1.1 REFINO - ASPECTOS GENERALES.

El refino del petróleo es una de las operaciones industriales de mayor importancia en la actualidad, y de ello da idea el elevado volumen de crudo que se procesa diariamente en el Mundo (40 millones de barriles/día, 1 barril  $\equiv 167 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ) (Maxwell & Stork, 1991). Por otra parte, mientras el consumidor medio tiende a pensar que los productos del petróleo consisten en unos pocos tales como gasolinas, combustible para reactores, queroseno, gasóleo, etc..., un estudio de las refinerías y plantas petroquímicas realizado hace décadas por el American Petroleum Institute (API), reveló que se fabricaban ya entonces más de 2000 productos según especificaciones individuales (Amer. Petrol. Inst., 1958). Bland & Davidson (1967) detallan y agrupan todos estos productos en clases, entre las que cabe destacar: gas combustible, gases licuados, gasolinas de motor, de aviación y otras específicas para tractores y marina, combustibles para turbinas de gas, querosenos, destilados (combustibles diesel y fuel-óleos ligeros), fuel-óleos residuales, aceites lubricantes, aceites blancos, preventivos de oxidación, aceites para cables y transformadores, grasas, ceras, asfaltos, coques, negros de carbón, productos químicos y disolventes entre otras.

Los principios básicos involucrados en el refino son siempre similares. Sin embargo, el incremento incesante de la demanda y las modificaciones en los objetivos a conseguir, relacionados fundamentalmente con el impacto medioambiental, hacen incrementar cada vez más la complejidad del proceso y su tratamiento.

### 1.1.2 COMPOSICION Y FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO. TRATAMIENTO Y DESTINO DE LAS FRACCIONES.

Los crudos de petróleo se componen de muchos compuestos de unas relativamente pocas series homólogas de hidrocarburos. Además, contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y cromo como componentes de moléculas complejas de carácter predominantemente hidrocarbonado (Jones & Hardy, 1952; Speight, 1980). En los crudos, pequeñas diferencias en la composición de la mezcla total pueden afectar ampliamente a las propiedades físicas y al procesamiento requerido para la obtención de productos vendibles. Los hidrocarburos presentes en el crudo de petróleo se clasifican en tres tipos generales: parafinas, naftenos (cicloparafinas) y aromáticos. Adicionalmente aparece un cuarto tipo de hidrocarburos, las olefinas, que no existen de forma natural en el crudo del petróleo pero que se forman durante el procesamiento (Gary & Handwerk, 1984).

Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento del crudo se utilizan columnas de destilación para separarlo en fracciones de acuerdo con su punto de ebullición. Se consiguen las mayores eficacias y los costes más bajos si la separación del crudo de petróleo tiene lugar en dos etapas: primero, fraccionando la totalidad del crudo a la presión atmosférica, y luego, alimentando la fracción del residuo, de punto de ebullición más alto de la columna a presión atmosférica, a un segundo fraccionador que opera a alto vacío. La columna de vacío se emplea con el fin de evitar el craqueo térmico que se produciría durante la destilación atmosférica de estos residuos, y que provocaría una disminución en su aprovechamiento por formación de gas seco (metano y etano fundamentalmente, además de hidrógeno y parte de la fracción C<sub>3</sub>), decoloración del producto y ensuciamiento del equipo debido a la formación de coque (carbón).

En el proceso de destilación atmosférica se obtienen diversas fracciones del crudo que se pueden resumir en: productos de cabeza (fracción C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), que constituyen los gases licuados del petróleo (LPG); nafta, que comprende desde la fracción C<sub>5</sub> hasta los productos cuyo punto de ebullición es aproximadamente 180 °C, y que se emplea en producir las gasolinas utilizadas en automoción y las materias primas de las industrias petroquímicas; destilados medios, con un intervalo de ebullición de 130 a 300 °C aproximadamente, que sirven para producir queroseno, utilizado como combustible de aviación ; y la fracción diesel/gasóleo, con un intervalo aproximado de ebullición de 150 a 370 °C, utilizada como combustible de automoción y doméstico. En torno a este punto final se pueden recuperar los aceites básicos utilizados como lubricantes (Figura 1.1.1). El residuo de la columna a presión atmosférica está constituido por los componentes con punto de ebullición superior a 370 °C. En las refinerías más simples, este residuo se destina a combustible industrial.

FIGURA 1.1.1

**Fraccionamiento básico del crudo.**

PUNTO EBULLICION	FRACCION	TRATAMIENTO MEJORA	PRODUCTO
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	GASES	ISOMERIZACION	LPG
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	NAFTA	HDS/REFORMADO	GASOLINA
150 °C	DESTILADOS MEDIOS	HDS	QUEROSENO
		HDS(ELIMIN. CERAS)	GAS OIL
370 °C	ACEITES BASICOS	ELIMIN. AROMATIC ELIMIN. DE CERAS	LUBRICANTES
	RESIDUO DEST. ATMOSFERICA	(HDS)	COMBUSTIBLE INDUSTRIAL

Todas estas fracciones primarias deben, sin embargo, sufrir tratamientos posteriores de mejora tales como isomerización, hidrosulfuración (HDS), reformado, eliminación de ceras, etc..., con el fin de satisfacer las especificaciones del producto final (Figura 1.1.1).

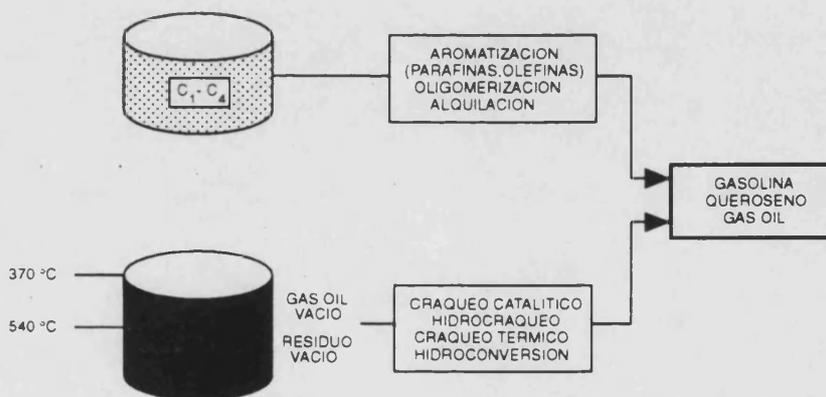
Las refinерías más modernas, conocidas bajo la denominación de "refinerías complejas", presentan una capacidad adicional de procesamiento que les permite obtener más combustibles de automoción. Una primera vía consiste en convertir parcialmente la fracción de residuo de la columna de destilación atmosférica en fracciones de menor punto de ebullición. Esta operación se lleva a cabo con una separación previa del residuo mediante una columna de destilación de vacío en dos fracciones; la primera, a la que se le denomina gasóleo de vacío, presenta un intervalo de ebullición entre 370 y 540 °C, mientras que la segunda, la más pesada y denominada residuo de vacío, muestra una temperatura de ebullición superior a 540 °C. La fracción más ligera (gasóleo de vacío) se convierte en gasolina y destilados medios en unidades de **craqueo catalítico** o hidro craqueo catalítico. Paralelamente, parte de la fracción más pesada (residuo de vacío) se puede convertir en fracciones más ligeras por medio de procesos térmicos ("visbreaking" craqueo térmico suave o "coking"), o bien por procesos catalíticos en presencia de hidrógeno (hidroconversión catalítica) o en ausencia de éste (**craqueo catalítico**) (Figura 1.1.2). La segunda vía consiste en convertir los

gases ligeros que se obtienen por cabeza de columna en la torre de destilación atmosférica y aquellos producidos en la propia refinería, en hidrocarburos de mayor peso molecular para combustibles de automoción. Este proceso de "síntesis" incluye alquilación de mezclas de propileno, buteno e isobutano y oligomerización de olefinas para obtener gasolinas de alto octanaje (Figura 1.1.2).

Todos los procesos esquematizados en las Figuras 1.1.1 y 1.1.2 pueden realizarse a través de múltiples esquemas diferentes de refinerías, y habitualmente dependen de un buen número de factores, tales como el tipo de crudo suministrado y, calidades y especificaciones de los productos requeridos. Por lo tanto cada esquema resultará óptimo para cada situación particular.

FIGURA 1.1.2

*Conversiones alternativas en refinerías complejas.*



**1.1.3 SITUACION MEDIOAMBIENTAL.  
REFORMULACION DE COMBUSTIBLES.**

Es sabido que el alto consumo de combustibles procedentes del petróleo en áreas restringidas del Globo ha contribuido en gran medida a la degradación del medio ambiente en ciudades y campos.

La mayor parte de la contaminación ambiental originada en las grandes ciudades de los países desarrollados proviene de los gases originados en los motores de los vehículos y de los combustibles de calefacción. Esta contaminación es producida por emisiones de vapores orgánicos y gases de combustión tales como CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>.

Frente a unas expectativas futuras nada halagüeñas, debido en gran parte al incesante incremento en dicho consumo, los gobiernos se han visto forzados a establecer una serie de legislaciones sobre las composiciones y especificaciones de los combustibles. Si se tiene en cuenta que más del 90% del refinado producido en el mundo se destina a combustibles, se puede rápidamente deducir las enormes implicaciones que estas legislaciones van a tener sobre los esquemas de las refinerías.

Aunque las leyes sean locales y dependan de unos países a otros, la historia demuestra que aquellas normas adoptadas en los EEUU son posteriormente aplicadas a muchos otros países. En ese país las condiciones del aire vienen establecidas por la Clean Air Act (CAA) quien tiene actualmente como principales objetivos reducir los niveles de monóxido de carbono y de ozono (O<sub>3</sub>) en las capas bajas de la atmósfera, así como reducir otros compuestos tóxicos provenientes de los gases de los vehículos (Corbett, 1990). Para conseguir estos propósitos se han de disminuir las emisiones de hidrocarburos ya que estos productos combinados con NO<sub>x</sub> en el aire y en presencia de radiación U.V. forman ozono (O<sub>3</sub>) en las capas bajas, el cual constituye un irritante pulmonar que causa problemas respiratorios. Otras sustancias tóxicas cancerígenas, tal como el benceno, deben ser limitadas por razones de salud. Por su parte las emisiones de CO, altamente tóxicas, procedentes de combustiones incompletas han de ser también reducidas. En cuanto a las emisiones de NO<sub>x</sub>, deben ser controladas ya que actúan como reactante en la formación de O<sub>3</sub>.

Durante esta década de los 90, las recomendaciones de la CAA forzarán a que se disponga de gasolinas y combustibles diesel reformulados que satisfagan las calidades requeridas con el fin de provocar mínimos detrimentos medioambientales. Por su parte, en 1991, la EPA (Environmental Protection Agency) ha propuesto una certificación de combustible para la aceptación de la gasolina reformulada (RFG) basada en un Modelo Simple, que contempla básicamente una reducción del valor de la presión de vapor Reid (RVP) por debajo de  $55.847 \cdot 10^3$  Pa (8.1 psig), un máximo contenido de benceno y de aromáticos del 1.0 % y 25 % (% en volumen) respectivamente, eliminación de cualquier metal pesado incluidos plomo y manganeso (aditivos antidetonantes) y adición de compuestos oxigenados hasta un mínimo del 2.0 % de oxígeno (% en peso). Para 1997

la EPA prepara el Modelo Complejo con especificaciones todavía más restrictivas y que incluirá otros parámetros del combustible tales como contenidos de olefinas y azufre. Análogamente a lo que sucede con la RFG, también aparecen nuevas limitaciones legislativas para las composiciones de los combustibles diesel que afectan principalmente a la volatilidad del gasóleo, al contenido en azufre y aromáticos, y al número de cetano (n-Hexadecano) (Esso Chemical, 1989).

Estas nuevas regulaciones van a tener un tremendo impacto en las industrias de refino de petróleo, y dado que no existen soluciones generales, cada refinería deberá establecer su propia estrategia. Uno de los puntos más complicados es la sustitución total de aditivos antidetonantes, tales como tetrametilplomo (TML) o tetraetilplomo (TEL), por compuestos oxigenados tales como metanol, etanol, isopropanol, metilterbutiléter (MTBE), etiliterbutiléter (ETBE) o teramilmetiléter (1,1-dimetilpropil metiléter; TAME). Estos compuestos, además de aumentar el octanaje, aportan el oxígeno adicional que favorece la combustión completa reduciendo así la formación de CO.

La baja disponibilidad y alto precio del etanol constituye un serio inconveniente para su utilización directa como aditivo oxigenado o como materia prima en la obtención de ETBE. Por su parte el isopropanol, aunque atractivo, presenta una elevada RVP. Estas circunstancias hacen que sean el MTBE y el TAME los aditivos oxigenados con mayor proyección. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que se están discutiendo actualmente medidas políticas destinadas a favorecer la agricultura que pueden conducir a un abaratamiento del etanol proveniente de productos agrícolas, con el consiguiente aumento en la producción de ETBE.

El MTBE se obtiene a partir de procesos de eterificación con el isobuteno y metanol. Un incremento en la necesidad de metanol sería fácilmente resuelto aumentando su producción (Johnson & Petersen, 1991). Sin embargo el isobuteno, componente de la fracción C<sub>4</sub>, constituye hoy en día una materia prima relativamente escasa y podría convertirse en el reactivo controlante. Las fuentes principales de isobuteno y n-butenos son la pirólisis de naftas (craqueo térmico) y las unidades de **craqueo catalítico**. Una posible solución a esta deficiencia consiste en aumentar la producción de la fracción C<sub>4</sub>, especialmente la producción de isobutano e isobuteno, obtenida en las unidades de **craqueo catalítico FCC (Fluid Catalytic Cracking)** a través de modificaciones en las condiciones de operación y las características de los catalizadores. Esta solución repercutiría también en el aumento de producción de propileno (Yepsen & Witoskin, 1991), aspecto que posibilitaría por su parte el procesado de olefinas para gasolinas convirtiendo propileno en gasolina de alto octanaje.

Esta escasez de isobuteno para la obtención de aditivos oxigenados puede ser parcialmente compensada utilizando isoamilenos (fracción C<sub>5</sub> olefina, fundamentalmente 2 metil 2 buteno) para producir TAME como aditivo adicional, resultando además una vía interesante de reducción de la presión de vapor (RVP) de la gasolina por eliminación de este tipo de olefina.

Actualmente las unidades de FCC aportan directamente el 38 % de la producción total de gasolinas e indirectamente contribuyen con un 12 % a través de la alquilación. Si a esto añadimos la necesidad de tener que procesar cada vez más las fracciones residuales para obtener combustibles, y también el tener que producir un aumento en la fracción C<sub>4</sub> en vistas a la reformulación de combustibles, se puede pensar en el *craqueo catalítico (FCC)* como el proceso clave para hacer frente a la actual y futura demanda de combustibles reformulados, todo ello a través de la flexibilidad de estas unidades y en una adecuada combinación de procesos y catalizadores.

## 1.2 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS - GENERALIDADES.

### 1.2.1 HISTORIA Y APLICACION.

El craqueo de hidrocarburos es una operación que consiste en la rotura de moléculas pesadas para transformarlas en otras de menor peso molecular.

El origen exacto del craqueo, utilizado como proceso de refino, es incierto. Sin embargo, se sabe que a mediados del Siglo XIX se combinaban procesos de destilación y craqueo térmico con el fin de aumentar la producción de aceites de alumbrado.

A principios del siglo XX, la aparición del automóvil hizo que la gasolina, utilizada hasta entonces como subproducto de la destilación del crudo, pasara a convertirse en el producto principal. Este hecho provocó el rápido auge del craqueo térmico y en 1913 W.M. Burton desarrolla industrialmente el proceso de craqueo térmico. El incesante incremento de la demanda hace que en 1924 M.W. Kellogg desarrolle un nuevo proceso a alta presión que permitió aumentar considerablemente la producción de gasolinas. La innovación de aditivos de plomo (tetrametilplomo) por parte de la Standard Oil Co. en 1922 permitió aumentar el octanaje de la gasolina. Esta

combinación de elementos hace que en 1943 más del 50 % de la gasolina obtenida del refino se produzca por craqueo térmico (Blazek, 1971). Desafortunadamente, la gasolina producida por craqueo térmico era rica en olefinas y diolefinas, las cuales polimerizaban durante su almacenamiento provocando una disminución del octanaje de la misma.

Simultáneamente a los avances del craqueo térmico se empezó a desarrollar el proceso de craqueo catalítico que acabaría a la postre desbancando a su predecesor (Nelson, 1958). Los primeros intentos de craqueo catalítico a nivel industrial fueron realizados en 1915 por E.W. Gray y A.M. McAfee de la Gulf Oil Corp. quienes utilizaron un cloruro de aluminio para tales fines. Sin embargo el proceso resultaba inviable dada la dificultad de separar el residuo del catalizador cuyo coste era muy elevado.

En 1928 E. Houdry propone la utilización de arcillas acidificadas, activadas después de varios tratamientos, como catalizadores de craqueo al darse cuenta que los depósitos de coque, formados durante la reacción y que desactivaban el catalizador, podían quemarse con aire en una etapa posterior, recuperando así el catalizador su actividad inicial. Fue en 1936 la Socony-Vacuum Oil Co. quien, basándose en los descubrimientos de E. Houdry, comercializó la primera unidad de craqueo catalítico de lecho fijo capaz de procesar 2000 barriles/día utilizando para ello una montmorillonita acidificada. La unidad funcionaba cíclicamente; tras un tiempo de reacción aproximado de 10 minutos el lecho era purgado con vapor para eliminar el resto de hidrocarburos adsorbidos y finalmente se procedía a la etapa de regeneración del catalizador quemando el carbón depositado para poder reiniciar el ciclo.

En las proximidades de la II Guerra Mundial, la gran demanda de gasolinas de alto octanaje hizo que el craqueo catalítico, que producía un mayor volumen de gasolinas y con mayor octanaje que el craqueo térmico, cobrara un interés creciente; de tal forma que en 1943 en los EEUU se procesaban en este tipo de unidades más de 300000 barriles diarios. Las limitaciones mecánicas y de capacidad de estas unidades provocaron el que fueran progresivamente sustituidas por otras de lecho móvil con entrada continua de catalizador (Moving-beds). Sin embargo, fue en los años 40 cuando las unidades de craqueo catalítico sufrieron unos avances revolucionarios con la aplicación de los conceptos de fluidización a las partículas catalíticas (Odell, 1934; Goodall, 1961). Sobre estas bases, la Standard Oil Co. puso en marcha en 1942 la primera unidad comercial de craqueo catalítico en fase fluida (FCC) en la refinería de Baton Rouge en Jersey. Para ello se utilizó como catalizador una sílice-alúmina, innovación sintética introducida en 1940 por Houdry & Socony-Vacuum Oil Co.

Estas unidades de FCC constituyen hoy en día la base de la casi totalidad de las unidades de craqueo catalítico en el Mundo. No obstante se ha intentado continuamente mejorar el proceso tanto desde el punto de vista tecnológico como del propio catalizador. En este sentido, el avance más revolucionario en estas últimas tres décadas ha sido sin duda la utilización de zeolitas sintéticas como catalizadores. La Union Carbide Co. sintetizó y comercializó en los años cincuenta las primeras Zeolitas X e Y (Scherzer, 1990), mientras que en 1962 la Mobil Oil Co. utilizó las zeolitas como catalizadores de craqueo.

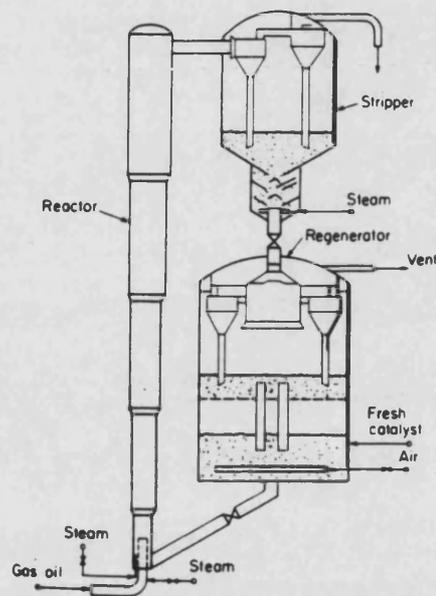
Estos nuevos catalizadores, mucho más activos, permitieron la posibilidad de modificar las unidades de FCC hacia una estructura de tipo "riser" desarrollada en 1956 por la Shell Oil Co., siendo la Kellogg Co. quien en 1971 diseñó las unidades FCC riser de corto tiempo de contacto que se utilizan en la actualidad.

En la Figura 1.2.1 se ilustra el esquema correspondiente a una unidad riser FCC. En esta unidad las corrientes de alimento fresco y de reciclado se precalientan mediante hornos o intercambiadores de calor y entran en la unidad por la base de la línea ascendente del alimento donde se mezclan con el catalizador regenerado caliente. El calor del catalizador vaporiza el alimento y lo lleva a la temperatura deseada de reacción. La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburo pasa conjuntamente a un tubo vertical (riser) por el que circula en flujo de pistón con velocidades superiores a las que se dan en los FCC de lecho fluidizado de fase densa (sin riser). En este tipo de reactores los tiempos de contacto en el interior del riser, donde se producen las reacciones, son del orden de 1 a 3 segundos (Maxwell & Stork, 1991). A la salida del riser los vapores de hidrocarburo son enviados a la columna de fraccionamiento de crudo sintético para su separación en productos líquidos y gaseosos. Por su parte el catalizador desactivado, el cual contiene hidrocarburos adsorbidos en su superficie, cae a la zona denominada "Stripper" donde se eliminan mediante agotamiento con vapor antes de que el catalizador entre en el regenerador.

Magee y Blazek (1976) han descrito diversas configuraciones de nuevos reactores de craqueo con riser. De acuerdo con J.R. Murphy (1992), cabe esperar que en el futuro las unidades de FCC/HOC (Heavy Oil Cracker) tiendan a operar a altas temperaturas, mínimos tiempos de contacto, fase dispersa en el regenerador, junto con una completa eliminación de los hidrocarburos del catalizador tras la reacción con una mínima proporción de vapor de agua.

FIGURA 1.2.1

*Esquema de una unidad riser FCC.*



En los reactores actuales las temperaturas son del orden de 460 °C si se utilizan sílice-alúminas, y entre 520 y 540 °C si se emplean zeolitas. Dado que la reacción de craqueo es endotérmica y la de regeneración es exotérmica, las unidades riser funcionan sobre la base de un perfecto balance energético mediante el cual, el calor liberado en la combustión del coque se utiliza para precalentar la mezcla reactante y proporcionar la energía necesaria para que se realice la reacción endotérmica de craqueo, actuando de esta forma el catalizador como transportador de calor (Maselli & Peters, 1984; Naber & col., 1988; Biswas & Maxwell, 1990 [a]). Por otra parte, con cortos tiempos de contacto es posible conseguir elevados grados de conversión sin excesivo craqueo secundario, obteniéndose una gasolina de mayor octanaje.

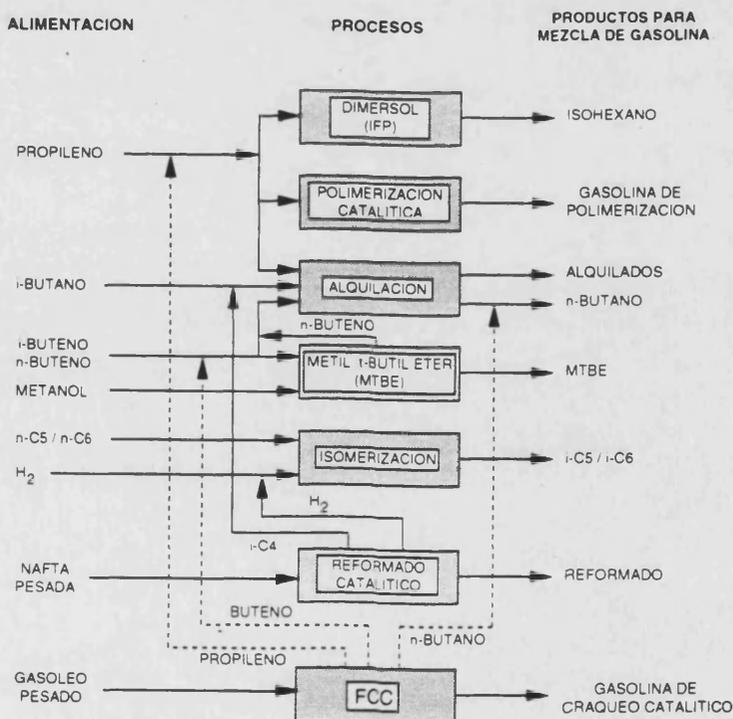
Las drásticas condiciones con las que el catalizador se encuentra en el regenerador (700 °C), junto con el envenenamiento por metales pesados, principalmente Ni y V, hacen que el catalizador pierda actividad de forma irreversible. Además, parte del catalizador se pierde en forma de finos a la salida del regenerador. Por estas razones, para mantener el nivel de actividad deseado se extrae catalizador de equilibrio y se reemplaza por catalizador fresco mucho más activo (Make-up).

El alimento que se introduce en las unidades de FCC es gasóleo pesado y residuos provenientes fundamentalmente de las torres de destilación a vacío y de procesos térmicos (coker, visbreaking). Los productos directos son hidrocarburos gaseosos, gasolina, gasóleo ligero, gasóleo pesado, aceite del residuo y gases de combustión del regenerador.

Anteriormente se ha destacado el papel relevante que tiene el craqueo catalítico dentro del proceso global de refino, fundamentalmente en la obtención de gasolinas, no sólo de forma directa sino también generando productos intermedios utilizados en otras etapas para producir componentes que aumentan la producción global de gasolinas y aumentan su octanaje (Pierce & Bansal, 1986). En la Figura 1.2.2 se esquematiza esta interacción entre el craqueo catalítico y otros procesos para la obtención de gasolinas.

FIGURA 1.2.2

Procesos para la obtención de los componentes de la gasolina.  
Implicaciones del FCC.



### 1.2.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO.

Desde que A.M. McAfee en 1915 hizo los primeros intentos de utilización de un catalizador de cloruro de aluminio para el craqueo a nivel industrial de hidrocarburos, los catalizadores y los procesos tecnológicos asociados han sufrido enormes desarrollos. En 1928 E. Houdry propone la utilización de arcillas acidificadas las cuales podían ser regeneradas quemando con aire el carbón que se les depositaba durante la etapa de reacción. Gayer, años más tarde (Gayer, 1933), realizó una importante observación: un catalizador formado por alúmina soportado sobre sílice posee propiedades ácidas. Davison preparó el primer catalizador de craqueo sintético de sílice-alúmina amorfa y fue utilizado con éxito en 1942 por la Standard Oil Co. en una unidad de FCC. Este tipo de compuestos sintéticos eliminaban el grave inconveniente de los contaminantes de las arcillas naturales, especialmente Fe.

Las altas temperaturas que se alcanzan en la etapa de regeneración por la combustión del coque forzaron la evolución de estos catalizadores hacia altos contenidos de alúmina. Así en 1954 fue desarrollado un catalizador de sílice-alúmina con un 25% de  $Al_2O_3$  (% peso) el cual presentaba mayor actividad y mayor estabilidad hidrotérmica.

Los catalizadores de sílice-alúmina presentan una estructura aleatoria tridimensional amorfa de tetraedros de sílice y alúmina interconectados entre sí. Cada átomo de aluminio trivalente con coordinación tetraédrica unido a otros átomos de silicio o aluminio a través de enlaces de oxígeno presenta una carga negativa que queda compensada por la presencia de cationes. En el caso de que el catión sea el  $H^+$  aparecen grupos OH que presentan un carácter ácido Brønsted fuerte (Gates & col., 1979). Cuando se deshidrata la sílice-alúmina, calentando a temperaturas elevadas, se elimina agua de los centros Brønsted y grupos OH terminales, dejando iones aluminio con capacidad para aceptar un par de electrones (centros Lewis) (Gates & col., 1979). Estos centros ácidos Brønsted y Lewis son la causa de la actividad en el craqueo de hidrocarburos por parte de estos catalizadores.

Los catalizadores de sílice-alúmina fueron competitivos durante la década de los 50 y principios de los 60. Sin embargo, han quedado totalmente desplazados por las zeolitas, materiales cristalinos cuya introducción se produjo hacia los años 60. La utilización de las mismas ha supuesto la mayor revolución en el campo del craqueo catalítico, pues muestran una actividad y selectividad hacia gasolinas muy superior a las que ofrecen los catalizadores amorfos de sílice-alúmina.

## 1.3 ZEOLITAS.

### 1.3.1 HISTORIA.

La historia de las zeolitas se inicia en 1756 cuando el mineralogista sueco Cronstedt descubre la primera zeolita mineral: la Estilbita (Cronstedt, 1756). Cronstedt reconoció las zeolitas como una nueva clase de minerales que consistían en aluminosilicatos alcalinos y alcalinotérreos hidratados. Las fuertes características adsorbentes (intumescencia) que presentaban estos minerales provocaban, cuando se calentaban, un fenómeno similar al de la ebullición, lo que llevó a Cronstedt a llamarlas zeolitas, derivado de dos palabras griegas "ZEO" y "LITHOS" que significan hervir y piedra respectivamente.

A partir de ese momento se fueron sucediendo los descubrimientos de nuevas zeolitas y el estudio de sus propiedades. Se pueden destacar en 1930 las primeras determinaciones estructurales de las zeolitas (Taylor, 1930; Pauling, 1930 [a], [b]), así como el concepto de "tamiz molecular" que fue introducido por McBain (1932) para definir materiales sólidos porosos que actúan como tamices a escala molecular. En 1945 Barrer presentó la primera clasificación de las zeolitas conocidas basada en consideraciones de tamaño molecular. Posteriormente llevó a cabo las primeras síntesis definitivas de zeolitas (Barrer, 1948). Los trabajos de Barrer inspiraron a Milton (Linde Division of Union Carbide Corporation) en los años 40 para iniciar estudios en síntesis de zeolitas con el fin de conseguir nuevos métodos para separar y purificar el aire. En la década de los 50, Milton y su colaborador Breck descubren un importante número de zeolitas comerciales: zeolitas tipo A y tipo X e Y (isoestructurales con la zeolita natural faujasita) (Breck & col., 1956; Milton, 1959 [a], [b]).

En 1960 Rabo & col. (1960) estudiaron la posibilidad de utilizar por primera vez zeolitas protónicas tipo faujasita en reacciones de isomerización. En 1962 la Mobil Oil Co. introduce el uso de la zeolita sintética X, intercambiada con lantánidos, como catalizador de craqueo en unidades de FCC (Elliot & Eastwood, 1962; Venuto & Habib, 1978). Sin embargo, la zeolita X presentaba una relación Si/Al muy baja, próxima a la unidad, lo que le confería una baja estabilidad térmica y frente a tratamientos ácidos. Estos aspectos forzaron a los investigadores a desarrollar y a utilizar zeolitas más silíceas de tipo Y (Breck, 1964). Estas zeolitas Y con mayor relación Si/Al, más activas y estables, pasaron a sustituir a la zeolita X como catalizadores en las unidades de FCC (Magee & Blazek, 1976).

En esa misma década se sintetizan otras zeolitas con mayor relación Si/Al que las zeolitas X: la zeolita L (Breck & Acara, 1965), la mordenita (Sand, 1969) y la zeolita beta (Wadlinger & col, 1967) entre otras. Por la misma época, principios de los años 60, Barrer & Denny (1961) utilizan en la síntesis de zeolitas bases orgánicas en vez de bases minerales, lo que permite obtener zeolitas altamente silíceas. Este descubrimiento revolucionario condujo en la década siguiente a la obtención, entre otras, de: la ZSM-5 (MFI) (Argauer & Landolt, 1972), ZSM-11 (Chu, 1973), ZSM-12 (Rosinski & Rubin, 1974), ZSM-21 (Plank & col., 1977), ZSM-34 (Rubin & col., 1978) y la silicalita (Flanigen, 1978) con estructura como la ZSM-5 pero exenta de aluminio.

La década de los 80 ha visto un explosivo incremento en descubrimientos de nuevas composiciones y estructuras zeolíticas. En 1982 investigadores de la Union Carbide Co. sintetizaron unos nuevos tipos de materiales cristalinos microporosos similares a las zeolitas pero que contenían P y Al en posiciones tetraédricas (aluminofosfatos) y a los que llamaron  $\text{AlPO}_4$  (Wilson & col., 1982 [a],[b]; Wilson & col., 1983). Posteriormente, en 1984 Lok & col. introdujeron Si en estos  $\text{AlPO}_4$  formando silicoaluminofosfatos denominados SAPO (Lok & col., 1984 [a],[b]) los cuales presentaban acidez superficial. Además, se han sintetizado otros compuestos derivados de los  $\text{AlPO}_4$  conteniendo metales a los que se les llama MeAPO, EIAPO, MeAPSO, EIAPSO (Lok & col, 1985; Messina & col., 1985). La mayor parte de estos silicoaluminofosfatos, a los que se denominan en general zeotipos, presentan estructuras cristalinas con topologías diferentes a las encontradas en las zeolitas.

Las expectativas futuras en catálisis en la década de los 90 incluyen un continuo y acelerado descubrimiento de nuevos materiales catalíticos con un uso creciente en el refino de petróleo, particularmente en el área de la gasolina de alto octanaje y la obtención de gasolinas reformuladas (Flanigen, 1991).

### 1.3.2 COMPOSICION Y ESTRUCTURA GENERAL DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas son aluminosilicatos naturales o sintéticos con estructura cristalina formada por un sistema tridimensional de tetraedros constituidos por átomos de silicio o aluminio rodeados por cuatro átomos de oxígeno ( $\text{TO}_4$  siendo T = Si ó Al).

Estos tetraedros se unen entre sí compartiendo sus vértices siguiendo dos reglas fundamentales:

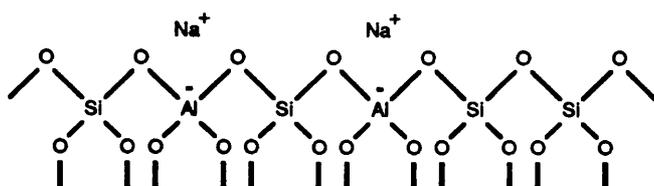
- A. Dos tetraedros diferentes se unen entre sí compartiendo tan sólo un oxígeno.
- B. No se producen enlaces de tipo Al-O-Al. Esto es, que tetraedros de tipo  $\text{AlO}_4$  sólo se encuentran unidos a otros tetraedros de tipo  $\text{SiO}_4$ . Esta regla es conocida como restricción de Lowenstein (Lowenstein, 1942).

La unión de los tetraedros para formar la estructura cristalina en la zeolita provoca la aparición de canales y cavidades de diferentes tamaños. La sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  origina un defecto de carga formal en la red que es compensada por distintos cationes que se localizan en los canales y cavidades de la zeolita. Estos cationes suelen pertenecer al grupo de los alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...), alcalinotérreos ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ...), o bien ser un catión orgánico (generalmente del tipo  $\text{NR}_4^+$ ).

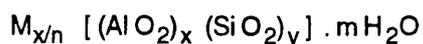
En la Figura 1.3.1 se representa de forma esquemática la estructura de las zeolitas.

FIGURA 1.3.1

*Estructura de las zeolitas.*



La fórmula química por celda unitaria de la zeolita puede escribirse como:



donde:

M: un catión de valencia n.

x,y: número de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y de  $\text{SiO}_4$  respectivamente.

m: número de moléculas de agua adsorbidas.

Las múltiples posibilidades de disposición de los tetraedros hacen que aparezcan numerosas zeolitas. Se conocen más de 40 zeolitas naturales (Vaughan, 1978) y más de 150 zeolitas sintéticas (Meier & Olson, 1978), algunas de ellas isoestructurales con zeolitas naturales. La síntesis de nuevas zeolitas es incesante, cada año aparecen múltiples patentes y artículos describiendo nuevas especies. Así, el número de referencias anuales en el Chemical Abstract referente a zeolitas pasó del orden de 400 en 1967 a 2400 en 1988 (Moscou, 1991), pero a pesar de este elevado número muy pocas de ellas tienen aplicación en procesos industriales.

La estructura microporosa de las zeolitas hace que presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. Esta microporosidad es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que le rodea. Se pueden conseguir zeolitas con tamaños de poros del orden del tamaño molecular, lo que las convierte en auténticos tamices moleculares. El tamaño de los poros y canales de las zeolitas varía entre 3.5 y 12 Å (Davies & col., 1988), pudiendo ser el sistema de canales mono, bi o tridireccional.

En la Tabla 1.3.1 se da una clasificación de las zeolitas en función del número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino (Csicsery, 1976; Derouane, 1980; Derouane, 1984; Csicsery, 1984).

**TABLA 1.3.1**

***Clasificación de las zeolitas  
en función del número de átomos de oxígeno del anillo.***

Clasificación Zeolitas	Átomos de O en el anillo de abertura	Diámetro del poro $\theta$ (Å)	Tipos Zeolitas
poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A
poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
poro grande	12	$6 < \theta < 9$	X, Y, BETA, $\Omega$ , Mordenita
poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5

### 1.3.3 APLICACIONES.

Las zeolitas presentan una gran variedad de aplicaciones industriales, especialmente como intercambiadores iónicos, adsorbentes y catalizadores.

Las zeolitas naturales, debido a su relativa escasez y presencia de impurezas constituyen tan sólo un 11% de la producción mundial (Mumpton, 1978; Minato & Tamura, 1978), siendo las zeolitas sintéticas las más utilizadas (Moscou, 1991).

La utilización de las zeolitas como intercambiadores iónicos se basa en la existencia de los cationes compensadores de carga presentes en las mismas que pueden, en condiciones adecuadas, ser intercambiados por otros cationes sin afectar a su estructura cristalina (Thomas, 1962; Sherman, 1978; Breck, 1979; Flanigen, 1980; Llenado, 1984; Sherman, 1984). Por otra parte, esta capacidad de intercambio posibilita variar propiedades fundamentales de la zeolita tales como acidez, selectividad de adsorción y estabilidad térmica. Así, esta capacidad resultará clave para las aplicaciones más importantes de las zeolitas: adsorción y catálisis.

El empleo de zeolitas como adsorbentes se basa en dos características diferenciadas. La primera, depende únicamente de la selectividad superficial en la adsorción de moléculas polares (Milton, 1968; Anderson, 1977; Minato & Tamura, 1978; Flanigen, 1980), mientras que la segunda, se basa en los principios de los tamices moleculares, relacionados con el tamaño de los canales de la zeolita y el tamaño molecular del adsorbato (Anderson, 1977; Broughton, 1977; Odawara & col., 1977; Neuziland & Preignitz, 1977). En este sentido, la conjugación de las propiedades de adsorción polar con las de tamiz molecular que presentan las zeolitas ofrece una importante aplicación en muchos procesos de purificación y separación.

El uso de zeolitas como catalizadores o soportes de catalizadores es muy frecuente en procesos industriales de refino, petroquímica y química fina. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. En la Tabla 1.3.2 aparecen algunas de las principales aplicaciones de las zeolitas como catalizadores o soportes de catalizadores.

TABLA 1.3.2

**Aplicación industrial de las zeolitas como catalizadores.****Catalizadores.-**

(Ward & col., 1973; Ward, 1975; Magee & Blazek, 1976; Bolton, 1976 [a]; Venuto & Habib, 1978; Flanigen, 1980; Bonacci & Patterson, 1981; Keading & col., 1982; Chang, 1983; Heinemann, 1985; Csicsery, 1986; Hölderich & van Bekkum, 1991; Jacobs & Martens, 1991).

- Conversión de hidrocarburos:
  - Craqueo
  - Hidrocraqueo
  - Alquilación
  - Isomerización
- Hidrodesalquilación.
- Hidro-Deshidrogenación.
- Reformado selectivo.
- Metanación.
- Conversión de metanol a gasolinas.
- Catalizadores de reacciones inorgánicas:
  - Oxidación de H<sub>2</sub>S
  - Reducción de NO<sub>x</sub> a NH<sub>3</sub>
  - Oxidación de CO

**1.3.4 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA.****PARAMETROS QUIMICOS Y ESTRUCTURALES.**

Anteriormente se ha descrito la gran capacidad de intercambio iónico que presentan las zeolitas como resultado de la sustitución isomórfica de Al<sup>+3</sup> por Si<sup>+4</sup>. Esta capacidad permite introducir diversos tipos de cationes compensadores de carga con diferentes propiedades catalíticas. En el caso de que estos cationes sean intercambiados por protones (H<sup>+</sup>), se crean centros Brønsted dando lugar a la forma ácida de la zeolita. Los grupos hidroxilos así formados constituyen los potenciales centros ácidos Brønsted.

El número de centros Brønsted totales dependerá de la concentración de aluminio en la red, de tal forma que cuanto mayor sea la cantidad de aluminios mayor número de centros Brønsted se podrán generar. Sin embargo, tan importante como el número total de centros lo es la fuerza ácida que presentan éstos para poder llevar a cabo una determinada reacción. Esta fuerza ácida depende únicamente de la carga residual del protón y ésta depende de la electronegatividad de la red (Kazansky, 1984). Así, el entorno químico de los centros ácidos afecta a la fuerza de los mismos (Beaumont & Barthomeuf, 1973 [a]), comprobándose que la carga positiva sobre el protón aumenta al disminuir el número de aluminios en la segunda esfera de coordinación del átomo de aluminio asociado (Senchenya & col., 1986), lo que se traduce en un aumento de su fuerza ácida.

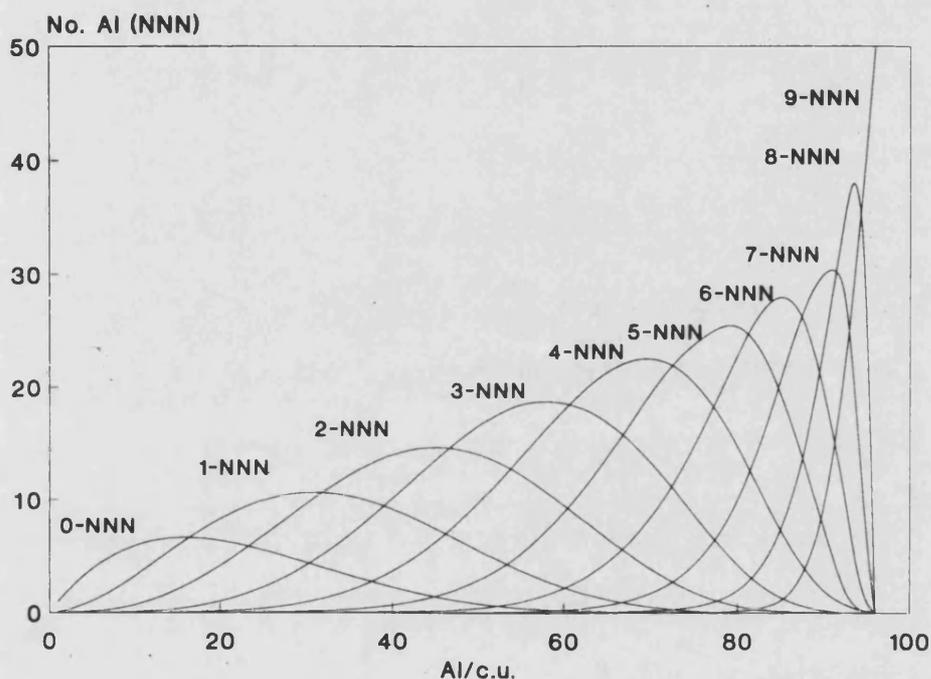
Teniendo en cuenta la regla de Lowenstein (1942) introducida anteriormente, por la cual no aparecen enlaces de tipo Al-O-Al, se puede determinar el máximo número de aluminios en la segunda esfera de coordinación y calcular de esta forma el número de centros de distinta fuerza en función del contenido de aluminio en la red para una estructura zeolítica dada. Así, para el caso de la Faujasita, Pine & col. (1984) calcularon la distribución del número de centros con distinta fuerza ácida (dependiendo del número de Al en la segunda esfera de coordinación, en este caso de 0 a 9) en función del número de aluminios totales en la celda unidad suponiendo una distribución aleatoria de los aluminios en la estructura. En la Figura 1.3.2 aparece esta representación en la que nNNN indica número de aluminios n en la segunda esfera de coordinación (Next Nearest Neighbor). Los centros más fuertes son aquellos del tipo 0NNN o sea aquellos que no tienen ningún aluminio en la segunda esfera de coordinación, mientras que los más débiles son los 9NNN.

De esta circunstancia se deriva un compromiso entre número total de centros y fuerza de los centros presentes. Para una misma zeolita, cuantos más centros hayan más débiles serán éstos y cuanto más fuertes sean los centros que se deseen generar de menos centros se dispondrá. De esto se deduce fácilmente que dependiendo de la fuerza ácida requerida para una determinada reacción, existirá una relación Si/Al óptima de red en lo que a actividad se refiere.

Además de la importancia que presentan los parámetros químicos citados arriba hay que destacar las implicaciones de los parámetros estructurales en la selectividad catalítica. Como ya se ha citado, los centros activos de las zeolitas se encuentran localizados en canales y cavidades, por lo que las velocidades de difusión de reactantes y productos así como la formación de productos intermedios dependerá de las dimensiones relativas de las moléculas respecto a los canales y cavidades.

FIGURA 1.3.2

*Distribución de los centros Al-iNNN en la zeolita Y en función del número de Al/c.u.*



El concepto de selectividad de forma (Shape Selectivity) fue descrito por primera vez por Weisz & Frillette (1960). Este tipo de selectividad controla el tamaño y la forma de las moléculas que se difunden y se generan en el interior de la zeolita. Los conceptos de difusión y selectividad de forma han sido descritos por múltiples investigadores (Barrer, 1971; Csicsery, 1976; Derouane, 1982; Csicsery, 1984; Chen & Garwood, 1986; Csicsery & Laszlo, 1987).

La selectividad de forma en zeolitas puede manifestarse a través de:

#### A.- Selectividad a reactantes.

Como resultado de que las moléculas demasiado grandes no pueden difundirse por los poros hacia el interior de las zeolitas (Figura 1.3.3 A).

**B.- Selectividad a productos.**

Por la cual sólo las moléculas de productos formados durante la reacción en el interior de las cavidades que tengan dimensiones inferiores a los poros de salida podrán difundirse al exterior (Figura 1.3.3 B).

**C.- Selectividad al estado de transición.**

Aparece en el caso de que el estado de transición intermedio necesite un espacio superior al que tienen disponibles los canales y cavidades (Figura 1.3.3 C).

**D.- Selectividad de tránsito molecular (Derouane & Gabelica, 1980)**

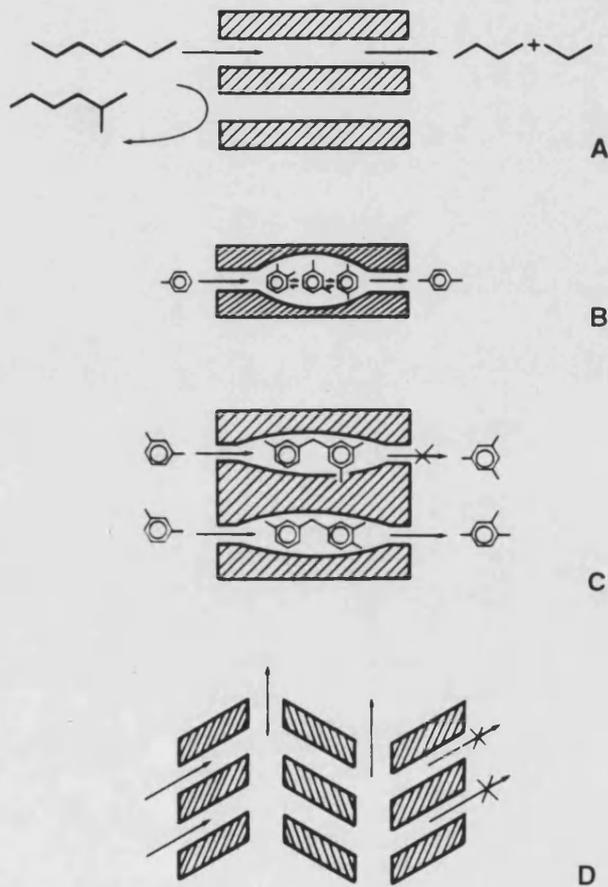
Aparece en zeolitas que presentan al menos dos tipos de canales con diferentes abertura de poro y geometría. En este caso, los reactantes pueden preferentemente entrar por un tipo de canal y los productos salir por otro debido a limitaciones de tamaño y forma (Figura 1.3.3 D).

Además de los factores geométricos aparecen efectos electrostáticos que pueden afectar a la selectividad de forma como resultado de la interacción entre el campo eléctrico en la boca del poro y el momento dipolar de la molécula reactante (Chen & Weisz, 1967; Dessau, 1980). Esta interacción puede favorecer o inhibir la difusión de la molécula hacia el interior de la zeolita.

La selectividad de forma de las zeolitas puede ser modificada por intercambio iónico, desaluminización, cambios de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la estructura o bien por modificaciones que afecten al tamaño del poro y a la geometría. Se suele caracterizar por su índice de restricción (Constraint Index, CI), el cual representa la relación entre las constantes de velocidad de craqueo para el n-hexano y 3-metilpentano (Frilette & col., 1981). Las zeolitas de poro grande tales como zeolitas X, Y,  $\beta$  y L tienen CI inferiores a la unidad; las de poro mediano como las ZSM-5, ZSM-11 o ZSM-22 tienen CI entre 1 y 12; y las de poro pequeño como Erionita, Chabazita o Zeolita A tienen CI superiores a 12. Un alto CI es indicativo de una alta selectividad de forma (Chen & Garwood, 1986). Los CI disminuyen a medida que aumenta la temperatura (Chen & Garwood, 1978; Frilette & col., 1981).

FIGURA 1.3.3

*Diferentes tipos de selectividad de forma en las Zeolitas.*



### 1.3.5 ZEOLITAS UTILIZADAS EN EL CRAQUEO CATALITICO. DESCRIPCION BASICA.

En el presente apartado se describirá de forma somera las zeolitas que han sido utilizadas en la presente investigación y que constituyen los principales componentes de los actuales catalizadores de craqueo.

Los catalizadores de craqueo (FCC) contienen actualmente un componente zeolítico adecuado que ofrece alta actividad y selectividad. Sin embargo, con este único componente no se puede garantizar la utilidad del catalizador que debe presentar además una serie de propiedades físicas tales como resistencia a la atrición, adecuada densidad y buena fluidización. Por ello la zeolita se diluye en una matriz, la cual presenta además de la función de aglutinante para evitar las pérdidas del catalizador como finos, otras importantes funciones (Oblad, 1972; Scherzer, 1990) como:

- **Transportador de calor.-**

Facilita el transporte de calor durante el craqueo y la regeneración, protegiendo a la zeolita de daños estructurales por colapsamientos.

- **Difusividad.-**

La matriz sirve también como un medio difusivo para las moléculas de reactantes y de productos. La estructura de los poros de la matriz puede por lo tanto afectar también a la actividad y selectividad del catalizador.

- **Efecto de dilución.-**

La matriz actúa como medio de dilución para las partículas de zeolita. Este efecto modera la actividad de las reacciones consecutivas que conducen a la formación de gases y coque.

- **Sumidero de sodio.-**

En las condiciones de operación, el Na<sup>+</sup> puede migrar de la zeolita hacia la matriz. Esta disminución de sodio en la zeolita mejora su comportamiento catalítico y su estabilidad hidrotérmica.

Las matrices se pueden clasificar según el origen de sus componentes (Scherzer, 1990) en:

- **Compuestos sintéticos:**

Sílice amorfa (Iler, 1979; Elliott, 1975), alúmina (Lippens & Steggerda, 1970; Oberlander, 1984), sílice-alúmina (Ryland & col., 1960; Tanabe, 1970), sílice-magnesia (Baker, 1976), sílice-titania (Elliott, 1977), sílice-titania-zirconia (Elliott, 1978), sílice-boria y alúmina-magnesia (Ino & Shioiri, 1984).

**Compuestos naturales:**

Los más comúnmente utilizados en catalizadores de FCC son arcillas naturales tales como la Caolinita y la Hallosita (Grim, 1968). Otras arcillas utilizadas son montmorillonitas, illitas y bentonitas. Estas arcillas pueden sufrir modificaciones a través de tratamientos térmicos y químicos previamente a su utilización.

Además el catalizador de craqueo puede contener aditivos, tales como pequeñas proporciones de otras zeolitas (ej. ZSM-5), con el fin de aumentar sus prestaciones (ej. octanaje de la gasolina). Como denominador común a todo buen catalizador de craqueo cabría destacar una serie de características esenciales como son: alta actividad, baja selectividad a coque, buena fluidización, resistencia a la atrición, volumen y distribución de tamaño de los poros adecuados, y estabilidad hidrotérmica. Actualmente la zeolita Y constituye el mayor componente de los catalizadores de las unidades de FCC; su destacada actividad, selectividad y estabilidad junto a su relativamente bajo precio hacen que parezca difícil su sustitución por otro. Aparecen numerosos catalizadores que compiten con la zeolita Y en lo que a selectividad y estabilidad se refiere, pero sus precios de obtención están muy por encima de la zeolita Y. Sin embargo, las investigaciones en síntesis pueden obtener, algún día, procedimientos alternativos que logren disminuir los precios de ciertas zeolitas competitivas, tal como la zeolita  $\beta$ . Por otra parte, existe una nueva vía que permite mejorar la actividad catalítica mediante la formulación de catalizadores multifuncionales zeolíticos, esto es, empleando varias zeolitas que puedan actuar sobre diferentes fracciones de reactantes y productos, optimizando de esta forma la distribución de productos deseados.

**1.3.5.1 Zeolita Y.**

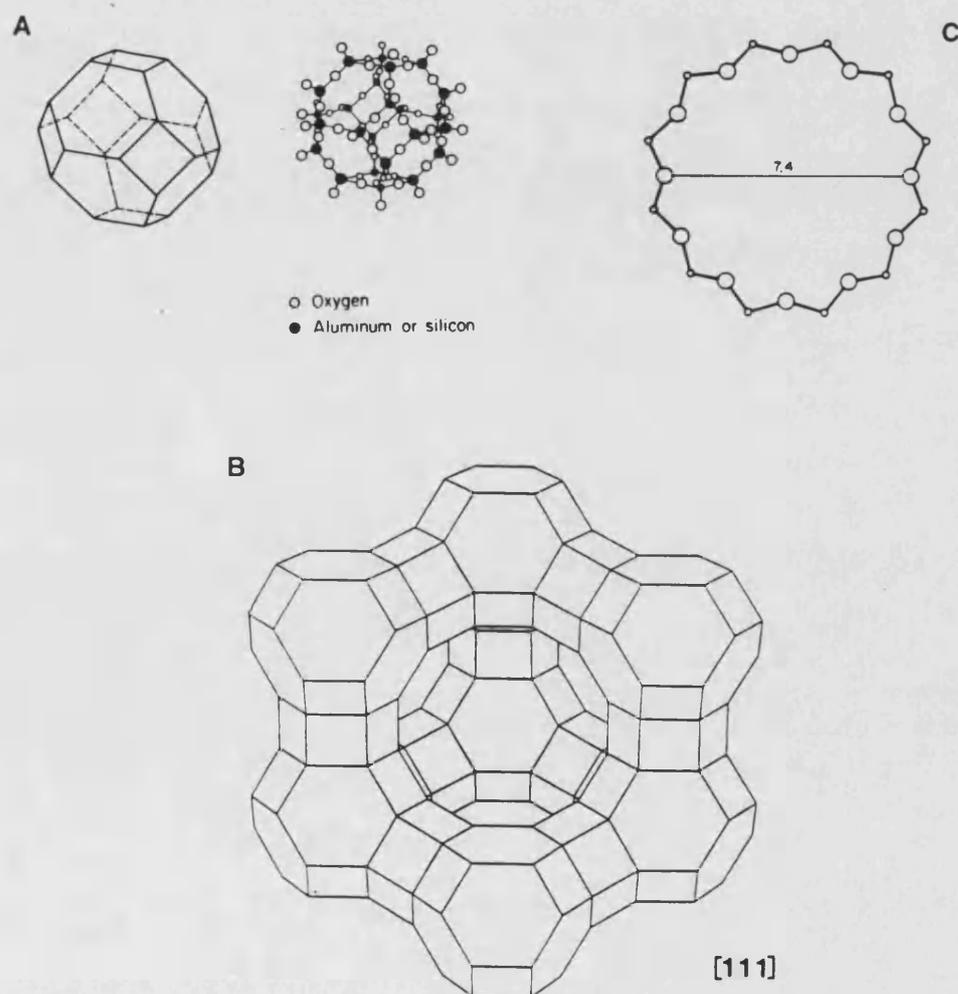
La zeolita Y es una zeolita sintética isoestructural con la zeolita natural Faujasita.

La fórmula general de estas zeolitas en su forma sódica (NaY) para una composición típica de su celda unidad (Meier & Olson, 1992) es:



La estructura básica de la zeolita Y consiste en una distribución tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos por oxígenos comunes formando cubooctaedros truncados denominados unidades de sodalita (cajas  $\beta$ ). Estas unidades de sodalita están constituidas de 24 iones de silicio y aluminio y 36 iones oxígeno determinando 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales (Figura 1.3.4 A). Las cajas  $\beta$  se unen entre sí por 4 de sus 8 caras hexagonales a través de oxígenos comunes (prismas hexagonales), dando lugar a un sistema de canales tridimensionales que conectan poliedros formando grandes cavidades denominadas supercavidades (cajas  $\alpha$  de 12 Å de diámetro)(Figura 1.3.4 B).

FIGURA 1.3.4

*Representación estructural de la Zeolita Y.*

La estructura final de la zeolita Y presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

- 1.- Un sistema formado por la unión de supercajas  $\alpha$ , y al cual se puede ingresar por anillos de 7.4 Å de diámetro constituidos por 12 átomos de oxígeno (4 entradas en cada supercavidad  $\alpha$ ) (Figura 1.3.4 C).
- 2.- Otro sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas de sodalita y prismas hexagonales, al cual se penetra por aberturas de 2.2 Å de diámetro constituidos por anillos de 6 átomos de oxígeno (caras hexagonales de las unidades de sodalita).

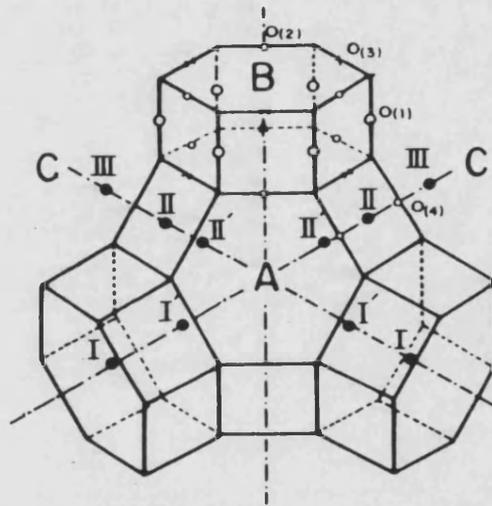
El segundo sistema de canales es prácticamente inaccesible, debido a su pequeño tamaño de poro, a casi todas las moléculas orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, el primer sistema de canales es lo suficientemente grande como para permitir el acceso a una gran variedad de moléculas. Esto explica la gran aplicación industrial como catalizador de esta zeolita.

Con respecto a los cationes de compensación de carga, se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura (Olson & col., 1968; Smith, 1971; Haynes, 1978). La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones. En la Figura 1.3.5 se muestran las posiciones de los sitios catiónicos compensadores de carga y de los diferentes átomos de oxígeno. En ella aparecen:

- 1.- **Sitios S(I)**. Localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios por celda unidad).
- 2.- **Sitios S(I')**. Situados dentro de las cajas de sodalita y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios por celda unidad).
- 3.- **Sitios S(II)**. Localizados en el mismo eje que los precedentes pero en el interior de las supercavidades (32 sitios por celda unidad).
- 4.- **Sitios S(II')**. Simétricos a los precedentes en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas de sodalita (32 sitios por celda unidad).

FIGURA 1.3.5

**Localización de las posiciones catiónicas compensadoras de carga y de los diferentes átomos de oxígeno en la Zeolita Y.**



La zeolita X presenta topológicamente la misma estructura cristalina que la zeolita Y pero se diferencia de la anterior en su relación Si/Al intrareticular. Mientras una zeolita X presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1.5, la zeolita Y presenta una relación superior a 1.5 (Breck, 1974; Smith, 1976)

La forma sódica de las zeolitas resulta inactiva para las reacciones de craqueo. La actividad en las zeolitas para estas reacciones se consigue generando centros ácidos en su superficie.

Estos centros pueden ser generados por dos vías fundamentales:

I.- Intercambio de los iones  $\text{Na}^+$  por *cationes di o trivalentes*.

Estos cationes se hidrolizan por calcinación dejando  $\text{H}^+$  en la superficie (Venuto & col., 1966; Ward, 1968, 1969; Mone & Moscou, 1973; Cheetham, 1984):



Los cationes de intercambio suelen ser cationes de alcalinotérreos o de tierras raras (RE) principalmente Lantano y Cerio ( $RE^{3+}$ ), dando lugar a las zeolitas de tipo REX y REY con centros ácidos Brønsted que han sido claramente puestos en evidencia por estudios de espectroscopía IR (Venuto & col., 1966; Ward, 1968, 1969, 1976; Lemos & col., 1987).

En el proceso de intercambio se sustituyen primeramente los iones  $Na^+$  de la supercavidad ya que los cationes hidratados de las tierras raras no pueden entrar en las unidades de sodalita (Sherry, 1971), pero en los procesos de calcinación la eliminación del agua asociada a los cationes permite la migración de éstos al interior de las unidades de sodalita. Tras sucesivos intercambios-calcinaciones se consiguen zeolitas con altos contenidos en tierras raras. Keir & col. (1988) realizaron un estudio completo de intercambios y localizaciones catiónicas de tierras raras en la zeolita Y. La presencia de RE en la zeolita Y produce además de la citada actividad ácida como catalizador, una elevada estabilidad térmica (Scherzer & col., 1975). Esta estabilidad térmica aumenta al incrementarse el porcentaje de intercambio (Bolton, 1976 [b])

Los primeros catalizadores de craqueo que utilizaron zeolita de tipo faujasita como componente lo hicieron bajo la forma de zeolita REX, y constituyó, como se ha citado anteriormente, una gran revolución en lo que al craqueo catalítico se refiere.

## II.- Mediante intercambio de los iones $Na^+$ por iones $NH_4^+$ .

Tras el intercambio se procede a la calcinación de la zeolita para la eliminación de  $NH_3$  (Rabo & col., 1960; Ward & Hansford, 1964; Liang & Cay, 1980; Kerr, 1982). Esta vía genera teóricamente un  $H^+$  por cada ion  $Na^+$  o sea por cada aluminio reticular. La descomposición de la zeolita amoniacal ( $NH_4Y$ ) por calcinación para dar la zeolita descationizada o protónica (HY) se efectúa a través de las siguientes etapas (Kerr, 1967, 1969 [a]; Kerr & Shipman, 1968; Ward, 1976; Bolton, 1976 [b]):

### 1.- Desorción de agua entre 150 y 250 °C.

Las zeolitas son sustancias altamente higroscópicas, por ello el primer proceso que se observa durante la calcinación es la pérdida de agua fisiadsorbida.

2.- Eliminación de  $\text{NH}_3$  entre 300 y 400 °C.

En esta etapa se genera la zeolita HY.

3.- Deshidroxilación entre 550 y 650 °C.

Este proceso ocurre gradualmente y es el responsable de la transformación de centros ácidos Brønsted en centros ácidos Lewis. La desaparición de dos centros Brønsted genera un centro Lewis. La reacción es aparentemente reversible ya que los sitios Brønsted pueden regenerarse tratando la zeolita deshidroxilada con vapor de agua siempre y cuando no haya colapsado la estructura (Uytterhoeven & col., 1965; Hughes & White, 1967; Ward, 1976).

Anteriormente se ha citado que en la actividad catalítica de una zeolita ácida aparecen dos parámetros fundamentales: número de centros totales y distribución de fuerzas de los centros presentes. En el craqueo catalítico es imprescindible la presencia de centros ácidos fuertes para llevar a cabo la reacción. A medida que se incrementa la relación Si/Al reticular de la zeolita HY se produce una disminución del número total de centros Brønsted mientras la fuerza de los mismos aumenta (Beaumont & Barthomeuf, 1973 [a]; Senchenya & col., 1986). Por consiguiente, para este proceso existe una relación Si/Al óptima (Sohn & col., 1986 [a]; Corma & col., 1986 [a], 1988 [a]; Beaumont & Barthomeuf, 1973 [a]). Por otra parte, la estabilidad de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas se incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, esto es, al aumentar la relación Si/Al estructural (McDaniel & Maher, 1968, 1976; Ogata & col., 1985; Cambor & col., 1989). Por estas razones, resulta necesario trabajar con zeolitas HY de alta relación Si/Al, sin embargo los intentos por sintetizar zeolita Y con altas relaciones Si/Al han resultado infructuosos (Flanigen, 1980). La zeolita de síntesis se obtiene con una relación Si/Al comprendida tan sólo entre 2 y 3.2 (Cambor & col., 1989). Es por ello que la desaluminización se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas para la modificación de zeolitas.

Los procedimientos de desaluminización para preparar zeolitas con una alta relación Si/Al se pueden clasificar en dos grandes grupos:

**A.- Desaluminización por remoción (Sin aporte de Si extrazeolítico).**

En este caso el aluminio extraído no es reemplazado en la estructura cristalina por átomos de silicio provenientes de fuera de la propia zeolita.

Estos procesos producen generalmente modificaciones en la porosidad y en la cristalinidad, lo cual se manifiesta por la formación de meso y macroporos en el interior de zonas cristalinas bien organizadas.

Dentro de este procedimiento caben destacar:

**1.- Tratamientos con vapor (Ultraestabilización).**

Es el procedimiento más comúnmente empleado en la industria, consiste en la calcinación de la zeolita Y, previamente intercambiada con iones  $\text{NH}_4^+$ , a temperaturas elevadas y en presencia de vapor de agua produciéndose la hidrólisis del enlace Si-O-Al (McDaniel & Maher, 1966, 1968; Kerr, 1968; Ward, 1970). De esta forma se obtienen las llamadas zeolitas ultraestables (USY) que mantienen posteriormente su integridad estructural hasta aproximadamente 1000 °C (Scherzer, 1990).

En este método tiene lugar una reinserción de silicio en parte de las vacantes tetraédricas de la red producidas por la extracción del aluminio. Este silicio no extrazeolítico puede proceder de los restos de sílice-alúmina amorfa creada en la propia zeolita durante el tratamiento (Maher & col., 1971; Peri, 1972; Gallezot & col., 1974; Maxwell & col., 1982)

Mediante este procedimiento el aluminio que se extrae de la red es depositado como oxo-hidróxidos en las cavidades de las zeolitas (Kerr, 1968, 1973). Estos aluminios a los que se denomina Al extra-red (EFAL) (Barrer & Manki, 1964; Kiovski, 1978; Klinowski, 1985; Samoson, 1987; Gilson, 1987; Bosacek & Freund, 1988; Sanz & col., 1988; Corma & col., 1988 [a]) han sido ampliamente estudiados y parece quedar claro que se encuentran en forma de especies neutras y catiónicas hexacoordinadas (octaédricas), pentacoordinadas y tetracoordinadas jugando un importante papel en la actividad catalítica bien directamente o bien induciendo la formación de centros ácidos fuertes (Ashton & col., 1985; Beyerlein, 1988; Garralón & col., 1989). Las muestras que contienen EFAL presentan acidez Lewis (Corma & col., 1987 [a]).

2.- *Tratamientos con agentes químicos.*

En estos casos el reactante líquido o gaseoso es el responsable de la solubilización y extracción del aluminio de la zeolita dejando el material prácticamente limpio de EFAL. Tratamientos posteriores con vapor pueden provocar la aparición de EFAL debido a la desaluminización adicional (Rabo & col., 1987).

En este tratamiento caben destacar los siguientes reactantes:

- Agentes quelatantes.  
EDTA, ácido tartárico, acetilacetato, ácido cítrico, etc.  
(Kerr, 1968, 1969 [b]; Beaumont & Barthomeuf, 1972; Beaumont & Barthomeuf, 1973 [a]; Beaumont & Barthomeuf, 1973 [b]; Wiecznikowski & Rzepa, 1977; Kerr & col., 1978)
- Haluros no silíceos volátiles.  
COCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, etc., (Fejes & col., 1980; Fejes & col., 1984)
- Flúor (F<sub>2</sub> gas).  
(Lok & Ized, 1982; Lok & col., 1983)
- Disoluciones de fluorocomplejos no silíceos.  
NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, etc., (Liu & Xu, 1989)

3.- *Tratamientos con vapor y agentes químicos.*

La desaluminización de zeolitas utilizando disoluciones ácidas sólo es favorable en el caso de zeolitas con alta relación Si/Al. No suelen aplicarse directamente a zeolitas X e Y de síntesis (con baja relación Si/Al) debido a su inestabilidad en presencia de ácidos. Por esta razón existen procedimientos combinados de tratamientos con vapor y posterior tratamiento químico (Kerr, 1967; Kerr & col., 1970; Breck & Skeels, 1976; Scherzer, 1978; Fejes & col., 1984). Con el primero se consigue ultraestabilizar la zeolita (altas relaciones Si/Al) y con el segundo además de proseguir la desaluminización se consigue eliminar el EFAL presente.

## B.- Desaluminización por intercambios.

### Síntesis secundarias.(Con aporte de Si extrazeolítico).

En este caso el aluminio extraído es reemplazado en su posición dentro de la estructura cristalina por un átomo de silicio proveniente de un agente externo. Este método debe conducir, en principio, a la obtención de zeolitas sin modificaciones de porosidad ni de cristalinidad (Skeels & Breck, 1983; Beyer & col., 1985).

Existen dos procedimientos fundamentales:

#### 1.- *Tratamiento con tetracloruro de silicio (SiCl<sub>4</sub>).*

El procedimiento propuesto por Beyer & Belenykaja (1980) y Chang (1981) consiste en hacer reaccionar la zeolita Y con vapores SiCl<sub>4</sub> a altas temperaturas (450-550 °C) produciéndose el reemplazamiento de aluminio reticular por silicio. En este procedimiento parte del clorocomplejo de aluminio se puede hidrolizar formando óxidos de aluminio que constituyen especies EFAL.

#### 2.- *Tratamiento con hexafluorosilicato amónico AFS ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).*

El procedimiento fue propuesto por Skeels & Breck (1983) (Breck & col., 1985) y consiste en tratar la zeolita Y con disoluciones de AFS en condiciones de pH controlado. En este procedimiento es crucial acoplar la velocidad de eliminación de Al con la de inserción de Si. En el caso de que el aluminio sea eliminado demasiado rápidamente se puede producir un gran número de vacantes reticulares que conducen a una baja cristalinidad de la zeolita. En cualquier caso la eliminación por este procedimiento de más de 34-40 Al/celda unidad genera una zeolita poco estable y con baja cristalinidad (Garraón & col., 1988). El empleo apropiado de este procedimiento conduce a zeolitas con alta estabilidad térmica e hidrotérmica (Pellet & col., 1988; Garraón & col., 1988; Zi & Yi, 1988).

Con este método se consiguen zeolitas exentas de EFAL.

Independientemente del método de desaluminización de la zeolita se produce, como consecuencia de la diferente longitud de los enlaces Al-O y Si-O (O'Keefe & Hyde, 1981), una

disminución del tamaño de celda a medida que aumenta la relación Si/Al, o lo que es equivalente, cuando disminuye el número de aluminios por celda unidad. Para el caso de la zeolita tipo faujasita (X e Y) diversos investigadores han relacionado el número de aluminios/celda unidad con el parámetro de celda  $a_0$  (sistema cúbico) de la zeolita (Breck & Flanigen, 1968; Fichtner-Schmittler & col., 1984; Sohn & col., 1986 [b]; Gao & Tang, 1988; Kerr, 1989).

De estas correlaciones empíricas, las más utilizadas son:

$$N_{Al} = 115.2 (a_0 - 24.191) \quad Si/Al < 3 \quad \text{Breck \& Flanigen.}$$

$$N_{Al} = 112.4 (a_0 - 24.233) \quad Si/Al > 3 \quad \text{Fichtner-Schmittler.}$$

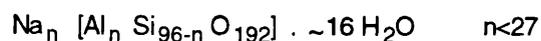
donde  $a_0$ , tamaño de celda, viene dado en Å.

### 1.3.5.2 Zeolita ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 es un miembro de la familia de las zeolitas pentasil que se caracterizan por su alto porcentaje en silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito) (Giannetto, 1990). Debido a sus características poco comunes ha encontrado una amplia aplicación como catalizador.

La síntesis de la ZSM-5 fue descrita, como ya se ha citado, por Argauer y Landolt (1972) de la Mobil Oil Co. quienes le dieron el nombre de ZSM-5 (Zeolite Synthetic Mobil-5), a la que se denomina también MFI (Mobil Five). Esta zeolita se obtiene haciendo reaccionar una disolución que contiene SiO<sub>2</sub> parcialmente disuelto en hidróxido de tetrapropilamonio (TPA) con una disolución de aluminato sódico en agua. Diversos investigadores han descrito con detalle los métodos de síntesis de la ZSM-5 y otras zeolitas de alto contenido en silicio (Jacobs & Martens, 1987; Szostak, 1989).

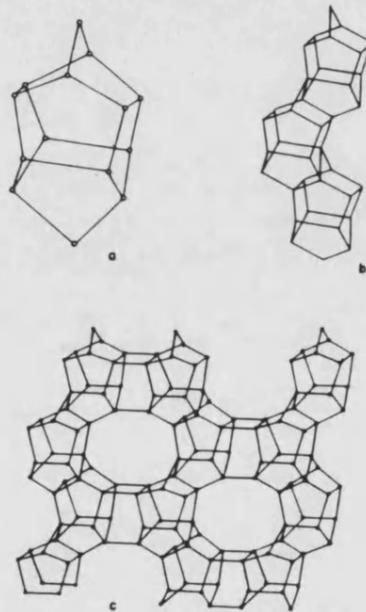
La ZSM-5 es una zeolita sintética sin equivalente natural cuya fórmula empírica por celda unitaria puede expresarse, en forma sódica, por (Meier & Olson, 1992):



Kokotailo & col. (1978) han determinado la estructura de esta zeolita perteneciente a la familia pentasil la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias (Kokotailo & Meier, 1980). La estructura de la ZSM-5 se obtiene a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros  $T(\text{Si,Al})\text{O}_4$  (Figura 1.3.6 a). La asociación de estas unidades conduce a cadenas (Figura 1.3.6 b) que al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (Figura 1.3.6 c). La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de estas zeolitas.

**FIGURA 1.3.6**

*Unidades de construcción de la estructura de la Zeolita ZSM-5.*

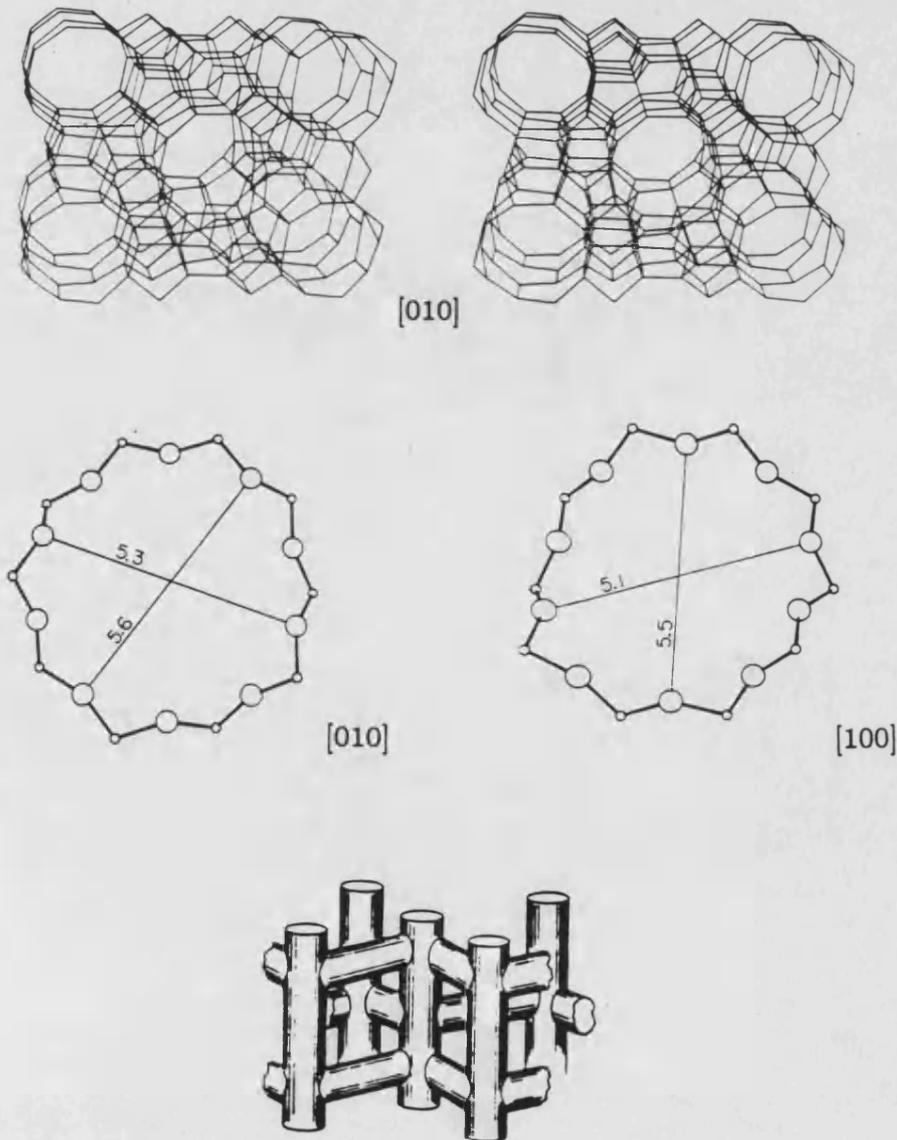


En el caso de la ZSM-5 la combinación de las láminas se hace de forma tal que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional de simetría ortorrómbica.

La estructura presenta un sistema bidireccional de canales que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno (zeolita de poro medio) (Figura 1.3.6 c).

Los canales rectilíneos son paralelos al eje b mientras que los canales sinusodales se disponen a lo largo del eje a. Estos canales presentan aberturas elípticas de  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$  y  $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$  (Derouane & Gabelica, 1980; Meier & Olson, 1987) (Figura 1.3.7).

FIGURA 1.3.7

*Estructura de la Zeolita ZSM-5.*

Las intersecciones de los canales presentan diámetros de 9 Å y son probablemente los lugares donde están ubicados los centros ácidos fuertes y la actividad catalítica de la ZSM-5 (Dejaifve & col. 1980; Jacobs & col., 1982).

La ZSM-5 ha sido sintetizada con relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desde aproximadamente 20 hasta valores superiores a 8000 (Argauer & Landolt, 1972; Dwyer & Jenkins, 1976). El contenido en silicio puede aproximarse al de la sílice pura y la Silicalita (Flanigen & col., 1978) con la cual es isoestructural la ZSM-5.

Mediante diversas técnicas instrumentales (microanálisis de R.X., XPS, etc..) se ha podido observar que el aluminio no se encuentra homogéneamente distribuido en la ZSM-5, especialmente en los grandes cristales ( $> 5 \mu\text{m}$ ) (Von Balmoos & Meier, 1981; Derouane & col., 1981). La superficie del cristal resulta más enriquecida en aluminio que la zona interna.

La capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica se incrementa con el contenido de aluminio, mientras que la hidrofobicidad se incrementa cuando disminuye el contenido de aluminio (Olson & col., 1980).

En su forma protonada esta zeolita presenta acidez Brønsted y Lewis. Los espectros de I.R. muestran una banda de fuerte acidez debida mayoritariamente a los grupos OH localizados en la intersección de los canales (Jacobs & Von Balmoos, 1982) y otra banda de acidez débil, debida probablemente a grupos silanoles terminales sobre la superficie de la zeolita (Topsoe & col., 1981; Vadrine & col., 1979). El aumento de la temperatura de calcinación por encima de 400 °C conduce a la deshidroxilación, disminuyendo la acidez Brønsted y aumentando la acidez Lewis. Los tratamientos con vapor provocan desaluminización estructural y disminución de la concentración de grupos OH fuertemente ácidos (Loeffler & col., 1988).

La ZSM-5 presenta, debido a su alta relación Si/Al y estructura, una distribución bastante uniforme de centros ácidos fuertes y una alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Además, sus dimensiones de poro ofrecen unas propiedades catalíticas muy interesantes en lo que a selectividad de forma se refiere, las cuales han servido para que esta zeolita haya encontrado una amplia aplicación no sólo en la industria de refino sino también en petroquímica y química fina (Vaughan, 1980; Chen & col., 1989). Así, la ZSM-5 se utiliza comercialmente en la obtención de combustibles sintéticos (conversión de metanol a gasolina) (Meisel & col., 1976; Chang & Silvestri, 1977), refino

de petróleo (dewaxing de destilados) (Chen & col., 1977) e industria petroquímica (isomerización de xilenos, desproporción de tolueno, obtención de etilbenceno) (Chen & Garwood, 1978). También se utiliza como aditivo en el catalizador de craqueo, resultando una vía económica para aumentar el octanaje de la gasolina de las unidades de FCC (Corbett, 1985), así como para producir C3-C4 olefinas, fracción que como se ha apuntado anteriormente puede adquirir una importancia notable en la reformulación de combustibles.

### 1.3.5.3 Zeolita BETA.

La zeolita  $\beta$  fue sintetizada por Wadlinger & col., (1967) de la Mobil Oil Corp. en 1967, siendo la primera zeolita de alta relación Si/Al de síntesis que se obtuvo con el empleo de hidróxidos orgánicos cuaternarios, en este caso el hidróxido de tetraetilamonio (TEA). La alta relación Si/Al le confiere, directamente de síntesis, una alta resistencia térmica y química lo que evita el tener que recurrir a procedimientos de desaluminización para estabilizar la zeolita como ocurre en el caso de la zeolita Y. Con este procedimiento es posible sintetizar zeolitas  $\beta$  con relaciones Si/Al comprendidas entre 5 y 100 (Wadlinger & col., 1967; Rosinski, 1982; Pérez-Pariente & col., 1987).

La fórmula general de la zeolita  $\beta$  puede expresarse por:



donde:

$$x \leq 1.0; 5 < y < 100; w \geq 4$$

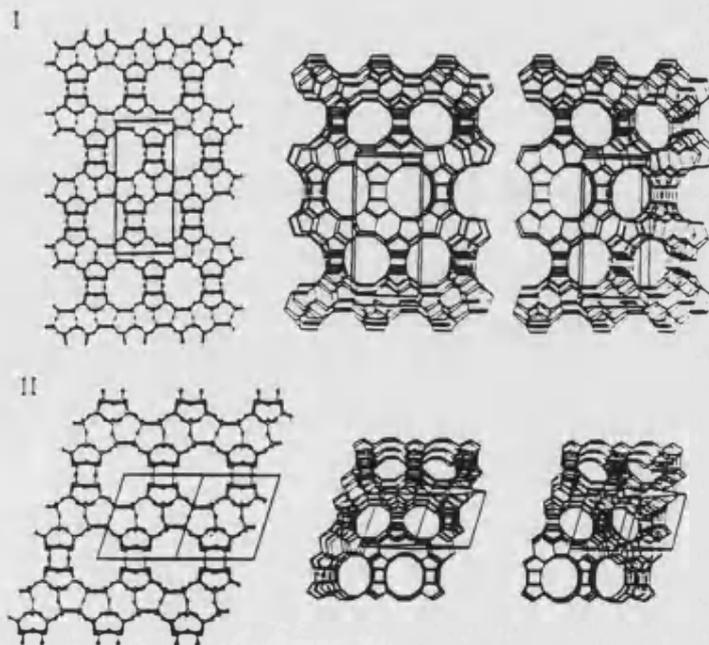
La estructura de la zeolita  $\beta$  ha sido recientemente determinada (Treacy & Newsam, 1988; Newsam & col., 1988; Higgins & col., 1988), estando compuesta por dos polimorfos denominados A y B, tetragonal y monoclinico respectivamente (Figura 1.3.8), los cuales se combinan de forma desordenada pudiendo variar sus propiedades catalíticas en función de la proporción de cada uno de ellos. Estos polimorfos presentan unas aberturas de poro para las caras [100] y [010] de 7.3\*6.0 Å para el polimorfo A y de 7.3\*6.8 Å para el polimorfo B, mientras que la cara [001] presenta una abertura de poro de 5.6\*5.6 Å para el polimorfo A y de 5.5\*5.5 Å para el polimorfo B.

Esta zeolita es tridireccional con canales formados por anillos de 12 miembros, por lo tanto pertenece a las zeolitas de poro ancho al igual que la zeolita Y. En ambos polimorfos el sistema de poros está compuesto por canales rectos paralelos a los ejes cristalográficos a y b, y otro más tortuoso a lo largo de la dirección c. A diferencia de la zeolita Y, no presenta supercavidades y la intersección de sus canales, en la que sólo coinciden dos y no tres canales como en aquella, presenta unas cavidades con diámetros que pueden variar entre 9 y 10 Å. Esta zeolita posee centros ácidos más fuertes que los de la zeolita HY (Corma & col., 1988 [b]; Hedge & col., 1989) y con mayor actividad por centro (Turnover Number, TON) para el craqueo de alcanos de cadena corta (Corma & col., 1987 [b]).

La zeolita  $\beta$  ha demostrado ser competitiva en varios procesos de transformación de hidrocarburos como: craqueo (LaPierre & Partridge, 1983), hidrocrqueo (Chen & Huang, 1986), desparafinado (LaPierre & col., 1983) y desalquilación (Young, 1981).

FIGURA 1.3.8

*Representación de la estructura de los polimorfos A(I) y B(II)  
en la Zeolita Beta*



Recientemente se ha observado que las propiedades de craqueo de esta zeolita dependen de las condiciones de síntesis (Bonetto & col., 1992). Así, el tamaño de cristal, contenido de catión alcalino y relación Si/Al (Zones & col., 1991) son los principales parámetros que controlan su actividad y selectividad.

La zeolita  $\beta$  resulta un catalizador de craqueo prometedor debido, entre otras, a su destacada selectividad hacia la fracción olefínica C4 (C4<sup>=</sup>) con vistas a la reformulación de combustibles a través de las unidades de FCC. Sin embargo, los costes actuales de síntesis siguen permaneciendo altos, lo cual limita su aplicación; no obstante, posibles alternativas de síntesis podrían cambiar esta situación.

## **1.4 QUIMICA DEL CRAQUEO CATALITICO - CATALISIS ACIDA. MECANISMOS DE REACCION.**

### **1.4.1 CARBOCATIONES.**

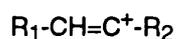
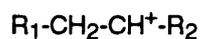
En apartados anteriores se ha citado que el craqueo térmico constituyó el primer proceso de craqueo desarrollado a escala industrial. En este tipo de proceso el craqueo ocurre a través de la intervención de radicales libres en una compleja variedad de mecanismos en cadena. Si se comparan las distribuciones de productos obtenidos por craqueo térmico y catalítico, se observan grandes diferencias entre ellos. El craqueo térmico da como productos mayoritarios gases de la fracción C2 así como metano, y la gasolina que produce es rica en olefinas con muy pocos productos ramificados. Por contra, el craqueo catalítico produce un mayor rendimiento a gasolinas con un mayor contenido en parafinas y olefinas ramificadas, y aromáticos (Greensfelder & col., 1949; Oblad & col., 1955; Venuto & Habib, 1979; O'Connor & col., 1990). Este aspecto evidencia que el craqueo catalítico no tenga lugar a través de radicales libres como sucede en el craqueo térmico.

La primera idea sobre el mecanismo de craqueo catalítico fue aportada por Gayer (1933), quien observó que un catalizador de alúmina soportado sobre sílice poseía propiedades ácidas. Los centros ácidos constituirían los "centros activos" del catalizador. En la misma época, Whitmore

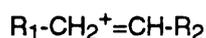
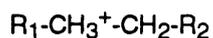
(1934) propuso a los centros ácidos como los centros activos en su teoría de reacciones del ion carbenio. Sin embargo, no fue hasta una década más tarde cuando, apoyándose en las ideas de Whitmore, Hansford (Hansford, 1947; Hansford & col., 1952; Hansford, 1983) y Thomas (1949) de forma independiente detallaron el mecanismo del craqueo catalítico en términos de reacciones iónicas con iones carbenios entonces llamados iones carbonio. Hoy en día está generalmente aceptado que las reacciones de craqueo catalítico se desarrollan a través de carbocationes, especies iónicas con carga positiva (Gates & col., 1979; Ward, 1984; Wojciechowski & Corma, 1986; Jacobs & Martens, 1991).

Existen dos tipos de carbocationes que intervienen en las reacciones de craqueo catalítico, los cuales de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC reciben el nombre de:

Ion **carbenio**, el cual contiene un átomo de carbono di o tricoordinado cargado positivamente, por ejemplo:



Ion **carbonio**, el cual contiene un átomo de carbono tetra o pentacoordinado cargado positivamente, por ejemplo:



Olah (Olah, 1972; Olah, 1973) introdujo también los términos "classical carbonium ions" y "nonclassical carbonium ions" para distinguir los iones carbenios trivalentes de los iones carbonios pentavalentes.

La estabilidad de los carbocationes disminuye en el orden:

Terciario > Secundario >> Primario >> Metilo

En la Tabla 1.4.1 se presentan, para algunos iones carbenio, las estabilidades relativas calculadas en términos de entalpías de ionización en fase gas (Pritchard, 1953). Cuanto mayor es el número de hidrógenos unidos al átomo de carbono sobre el cual aparece la carga, mayor es la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de ionización y más inestable resulta el carbenio generado. La estabilización se puede explicar mediante la combinación de conceptos de hiperconjugación y de los efectos inductivos (Wojciechowski & Corma, 1986).

TABLA 1.4.1

Entalpía de ionización (Fase gas).



Tipo de ion	Valor relativo de $\Delta H_g$ (Kcal/mol)
Metil	0
Etil	-31
i-Propil	-54
t-Butil	-70
n-Propil	-30
n-Butil	-30
Neopentil	-43
Alil	-65

Este orden en la estabilidad de los carbocationes hace que los carbocationes primarios tiendan a isomerizarse, conduciendo a la formación de carbocationes secundarios y terciarios que son capaces de explicar adecuadamente la distribución de productos que se obtiene a través de las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos.

En la Tabla 1.4.2 (Gates & col., 1979), se esquematizan las principales reacciones que tienen lugar durante el craqueo catalítico de gasóleo en un FCC:

TABLA 1.4.2

*Principales reacciones en FCC.*

<b>Parafinas</b>	. Craqueo → Parafinas + Olefinas.
	. Craqueo → LPG Olefinas.
	. Ciclación → Naftenos.
<b>Olefinas</b>	. Isomerización → Olefinas Ramificadas [Olefinas Ramificadas] Transfer. H <sub>2</sub> → Parafinas Ramif.
	. Transferencia H <sub>2</sub> → Parafinas.
	. Ciclación/Condensación/Deshidrogenación → Coque.
	. Craqueo → Olefinas.
<b>Naftenos</b>	. Deshidrogenación → Cicloolefinas [Cicloolefinas] Deshidrogenación → Aromáticos
	. Isomerización → Naftenos (Anillo diferente).
	. Craqueo (cadena lateral) → Aromát.(No sustituidos) + Olefinas.
<b>Aromáticos</b>	. Transalquilación → Diferentes Alquilaromáticos.
	. Deshidrogenación/Condensación → Poliaromáticos [Poliaromáticos] Alquilación/Deshidro./Conden. → Coque.

Las parafinas lineales constituyen con diferencia, como se ha citado previamente, los componentes mayoritarios de los crudos de petróleo y gasóleos alimentados a las unidades de FCC. En esta investigación nos centraremos sobre las reacciones y mecanismos que se producen en el craqueo de parafinas, sin olvidar que las reacciones de craqueo pueden resultar extraordinariamente complejas y que algunos de los productos primarios de las reacciones pueden evolucionar a través de reacciones secundarias convirtiendo olefinas, naftenos y aromáticos en moléculas reactantes.

## 1.4.2 CRAQUEO DE PARAFINAS.

### 1.4.2.1 Formación de carbocationes.

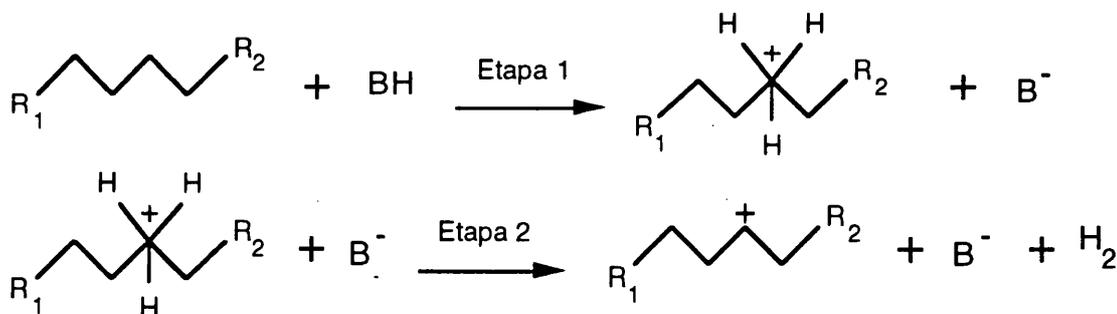
Olah (Olah, 1972; Olah & col., 1973 [a], [b], [c]) demostró claramente que en *disoluciones de superácidos* el craqueo de alcanos sucede inicialmente a través de una protonación de la parafina, bien en el enlace C-C bien en el enlace C-H originando un ion carbonio pentacoordinado, el cual evoluciona hacia el craqueo protolítico o hacia la formación de H<sub>2</sub> respectivamente. Diversos autores han propuesto estructuras isoméricas para el ion carbonio resultante de la protonación de la molécula de alcano (Hiraoka & Kebarle, 1975 [a], [b], 1976; Lipkowitz & col., 1980; Raghavachari & col., 1981; Poirier & col., 1982; Corma & col., 1985 [b]).

En el caso de *catalizadores sólidos* se proponen actualmente tres mecanismos para la formación de carbocationes:

#### **Mecanismo 1.- Adición de protón a molécula saturada en centro Brønsted.**

##### **1A.- Protonación del enlace C-H.**

Numerosos autores (Greensfelder & col., 1957; Poutsma, 1976; Janardhan & Rajeswari, 1977; Planelles & col., 1985; Barthomeuf & Mirodatos, 1989; Abbot & Head, 1990) han propuesto este mecanismo que se esquematiza abajo. La formación del carbonio pentacoordinado por ataque del centro Brønsted en el enlace C-H (Etapa 1) evoluciona para dar H<sub>2</sub> y un ion carbenio tricoordinado adsorbido (Etapa 2).



**1B.- Protonación del enlace C-C.**

Más recientemente algunos investigadores (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1985 [a]) han propuesto una etapa de iniciación con ataque del protón sobre el enlace C-C para dar un ion carbonio pentacoordinado:



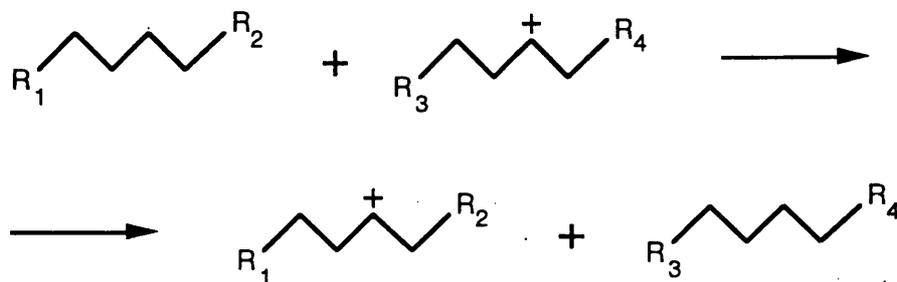
Se ha comprobado experimentalmente y por cálculos mecanocuánticos (Corma & col., 1983; Corma & Wojciechowski, 1986) que estas estructuras intermedias son más estables que las que conducen a la formación de H<sub>2</sub> (Mecanismo 1A).

**Mecanismo 2.- Abstracción de ion hidruro (H<sup>-</sup>).****2A.- En centro Lewis.**

Diversos investigadores (Tung & McIninch, 1968; Nace, 1969 [a]; Borodzinski & col., 1980) han propuesto esta vía adicional en la cual el centro Lewis abstrae directamente un ion hidruro generando un ion carbenio tricoordinado:

**2B.- Reacciones bimoleculares de transferencia de hidruro.**

Esta reacción representa la posibilidad de que una molécula reactante pueda transferir un H<sup>-</sup> a un carbenio inestable adsorbido en el centro ácido, pasando a convertirse en el nuevo ion carbenio:



**Mecanismo 3.- Adición de protón a molécula insaturada en centro Brønsted.**

Una hipótesis que ha venido siendo planteada desde hace tiempo consiste en la protonación de olefinas, presentes en el alimento o bien formadas por craqueo térmico, en centros Brønsted para dar un ion carbenio adsorbido (Greensfelder & col., 1949; Weisz, 1970; Jacobs, 1977; Scherzer & Ritter, 1978; Gates & col., 1979).



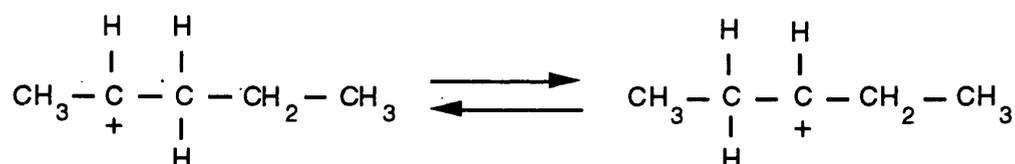
Algunos autores (Aldridge & col., 1973; Anufriev & col., 1978; Santilli, 1990) han demostrado que la adición de olefinas en el craqueo catalítico de parafinas proporciona un efecto promotor sobre la reacción debido a la generación de nuevos iones carbenio en la superficie catalítica que actúan como centros en el mecanismo de propagación de craqueo a través de reacciones bimoleculares de transferencia de hidruro. Este efecto ha hecho pensar que el craqueo de parafinas tiene lugar a través de dos etapas consecutivas: la primera una etapa de inducción en la cual se van generando progresivamente los iones carbenio (promotores de craqueo) sobre la superficie catalítica ("superficie carbenia") y la segunda, la etapa de craqueo promovida por estos centros. En realidad, resulta una reacción autocatalítica que genera carbenios que son en definitiva centros catalíticos. Recientemente Riekert & Zhou., (1992) han realizado interesantes estudios en los que se detallan las condiciones de operación en las que aparece o no este efecto inductivo, coincidiendo en sus conclusiones con otros trabajos previos (Corma & col., 1986 [b]).

Actualmente la idea más aceptada es que la etapa de iniciación del craqueo catalítico de parafinas sobre catalizadores ácidos sólidos, esto es la formación de los carbocationes en la superficie del catalizador, se produce en los centros Brønsted, y que los centros ácidos Lewis tal como el Al extra-red desempeñan una función activa directa o indirecta incrementando la acidez de los centros Brønsted presentes.

#### 1.4.2.2 Evolución de los carbocationes - Reacciones.

##### 1.4.2.2.1 *Isomerización de carga.*

Esta reacción de isomerización consiste en el movimiento de un ion hidruro a lo largo de la cadena de hidrocarburo de un ion carbenio, o sea una transferencia de hidruro intramolecular.



En la Tabla 1.4.3 aparecen los valores relativos de las entalpías de formación de los iones carbenios en el n-heptano (Corma & col., 1982). Las diferencias energéticas entre los posibles iones carbenio no son grandes excepto para el carbenio primario (ion metilo). Este hecho provoca que la formación de carbenios primarios esté altamente desfavorecida mientras que la reacción de transferencia entre los demás carbenios resulte extraordinariamente rápida.

Esta reacción, denominada "1-2 Hydride Shift", se produce entre átomos de carbono contiguos, aunque también se han observado reacciones de tipo "1-3 Hydride Shift" entre átomos alternos (Reutov & Shatkina, 1960; Skell & Maxwell, 1962; Reutov & Shatkina, 1962; Brouwer & Van Doorn, 1969).

TABLA 1.4.3

*Entalpía de formación de iones carbenio sobre n-Heptano.*

Ion Carbenio	Valor relativo de $\Delta H$ (Kcal/mol)
C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	19.1
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.5
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.6
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0

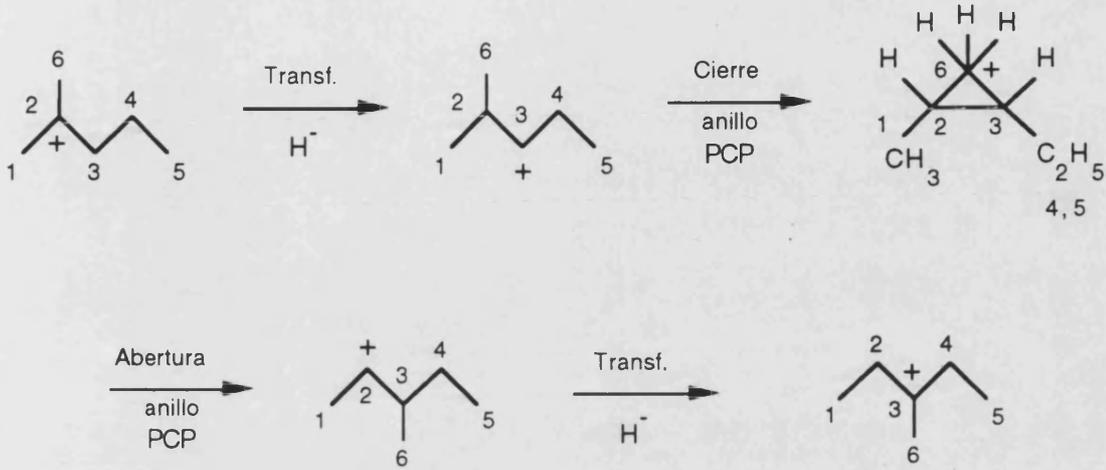
#### 1.4.2.2.2 *Isomerización de cadena.*

Este tipo de reacción suele ser del orden de 1000 veces más lenta que la correspondiente isomerización de carga. Para explicar la formación de algunos productos tal como el 2 metilpentano a partir del n-hexano habría que pasar, si se considera una transferencia de metilo simple, por la formación de un ion carbenio primario. Con el fin de evitar esta situación ilógica, Brouwer & Oelderik (1968) desarrollaron un mecanismo que implica un sistema de anillos de ciclopropano protonado (PCP) (Brouwer & Hogeveen, 1972).

Se pueden distinguir dos tipos de isomerizaciones de cadena:

##### *A. Isomerización de cadena de tipo A.*

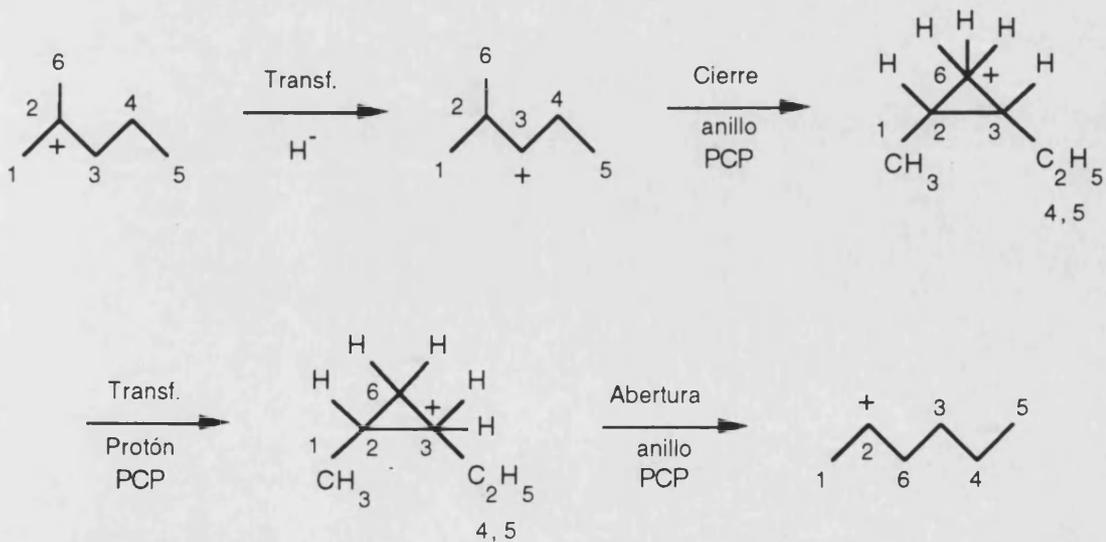
Este tipo de reacción se produce en iones carbenio con grupo metilo ramificado, en general grupo alquilo, por un proceso de transferencia de grupo metilo de tipo 1-2 ("1,2-Methyl Shift"), con la intervención de un PCP. El resultado es el desplazamiento del grupo metilo (alquilo) a lo largo de la cadena sin aumentar ni disminuir la ramificación.



En este caso sólo se producen en el PCP movimientos electrónicos.

**B. Isomerización de cadena de tipo B.**

En este tipo de reacciones se produce la aparición o desaparición de un grupo metilo, alquilo en general, provocando el aumento o disminución de la ramificación de la cadena. El mecanismo se desarrolla de forma análoga a como lo hace el "1,2-Methyl Shift" pero con un paso adicional: la transferencia de un protón de una esquina a otra dentro del PCP.



En este mecanismo la etapa más lenta es la transferencia del protón en el interior del PCP, lo cual explica porque la isomerización de tipo B es más lenta que la de tipo A (Jacobs & Martens, 1991).

La isomerización de tipo B a través de cicloalcanos protonados con mayor número de átomos de carbono que el ciclopropano explica la formación de etil y n-alkil ramificados en la cadena (Jacobs & Martens, 1991).

#### 1.4.2.2.3 *Disminución y aumento de la longitud de cadena.*

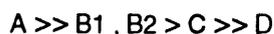
##### 1.4.2.2.3.1 *Rotura de enlaces.*

Existen dos procesos fundamentales de rotura de los carbocationes originados:

#### A. $\beta$ -escisión-iones carbenio.

Mediante este tipo de reacciones el ion carbenio se rompe para dar una  $\alpha$ -olefina y un ion carbenio más corto que queda adsorbido. En la Tabla 1.4.4 se especifican los tipos de  $\beta$ -escisión que pueden aparecer así como el tipo de carbenio involucrado y el número mínimo de átomos de carbono necesarios para llevar a cabo el proceso.

Las velocidades de reacción por  $\beta$ -escisión disminuyen en el orden:



Este orden viene fijado por la estabilidad relativa de los iones carbenio inicial y final, de tal forma que la situación más desfavorecida, como se ha citado anteriormente, resulta ser la del carbenio primario.

TABLA 1.4.4

*Mecanismos de  $\beta$ -escisión en carbocationes terciarios y secundarios.*

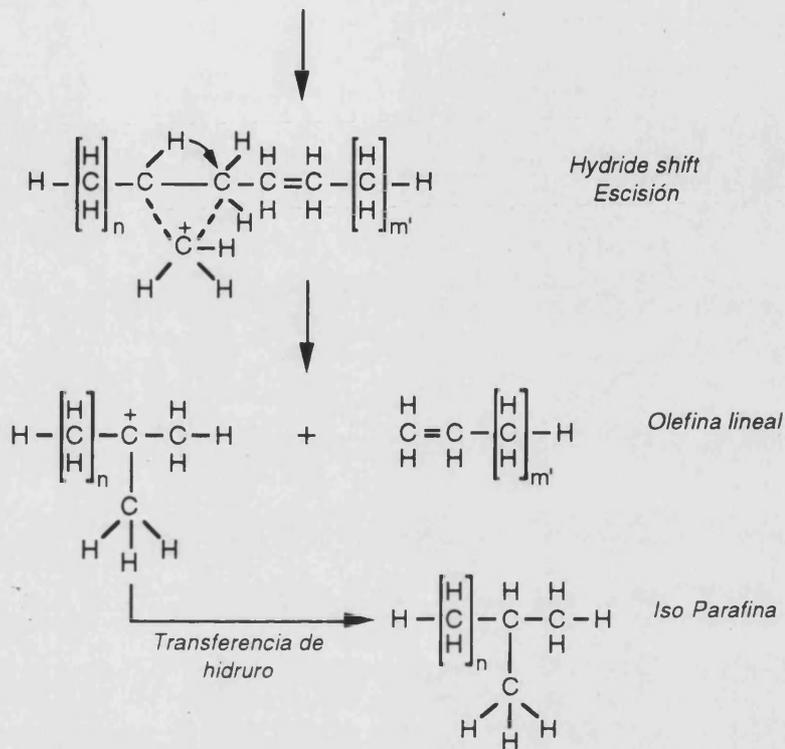
TIPO	EVOLUCION (*)	N (*)	EJEMPLO
A	T $\rightarrow$ T	8	
B1	S $\rightarrow$ T	7	
B2	T $\rightarrow$ S	7	
C	S $\rightarrow$ S	6	
D	S $\rightarrow$ P	4	

(\*) T = Terciario, S = Secundario, P = Primario, N = Núm. mín. átomos de carbono.

### B. Rotura protolítica - Iones carbonio.

El ion carbonio pentacoordinado formado en el centro Brønsted puede evolucionar hacia la formación de H<sub>2</sub> y un carbenio adsorbido, como ya se ha visto, o bien romper protolíticamente para dar una parafina en la fase gas y un ion carbenio más corto adsorbido sobre el centro.



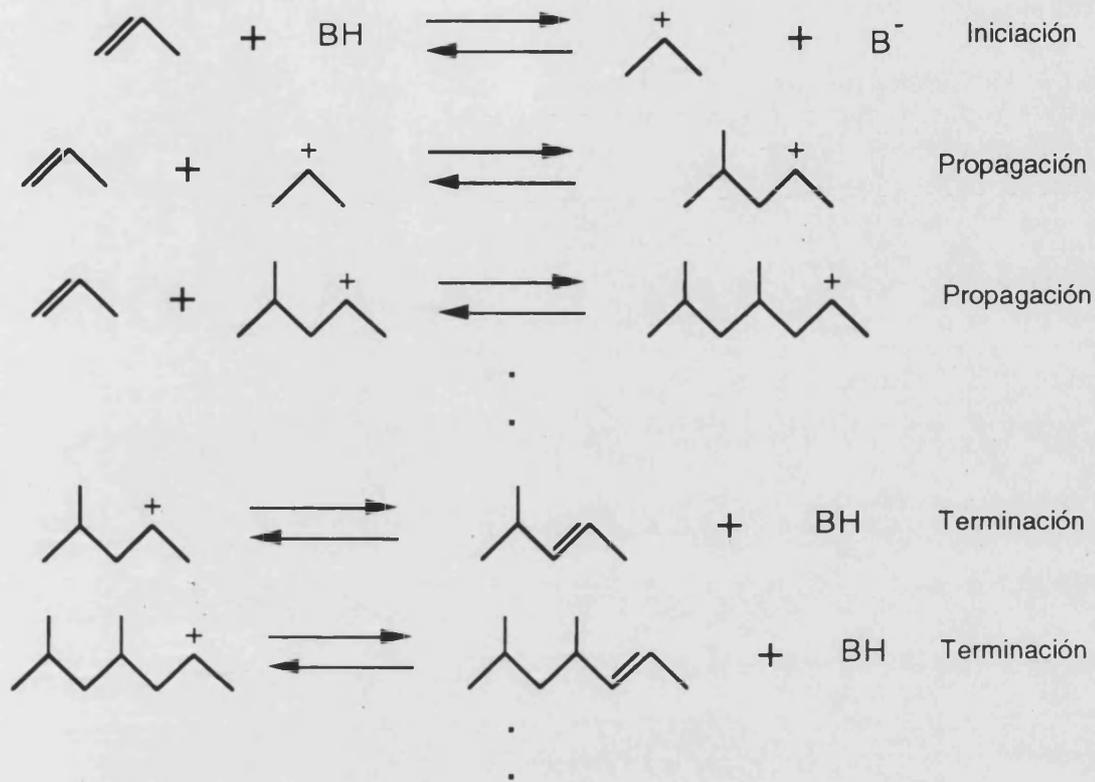


#### 1.4.2.2.3.2 Formación de enlaces.

Las reacciones de formación de enlaces son los procesos inversos a los del craqueo y están favorecidas por lo tanto a bajas temperaturas, condición no habitual en los procesos de craqueo. Sin embargo este tipo de reacciones tiene lugar en el caso de craqueo de parafinas a través de reacciones secundarias en las que intervienen productos de reacción y que conducen a productos intermedios o estables que pueden tener enorme repercusión sobre la distribución final de productos o sobre el propio catalizador.

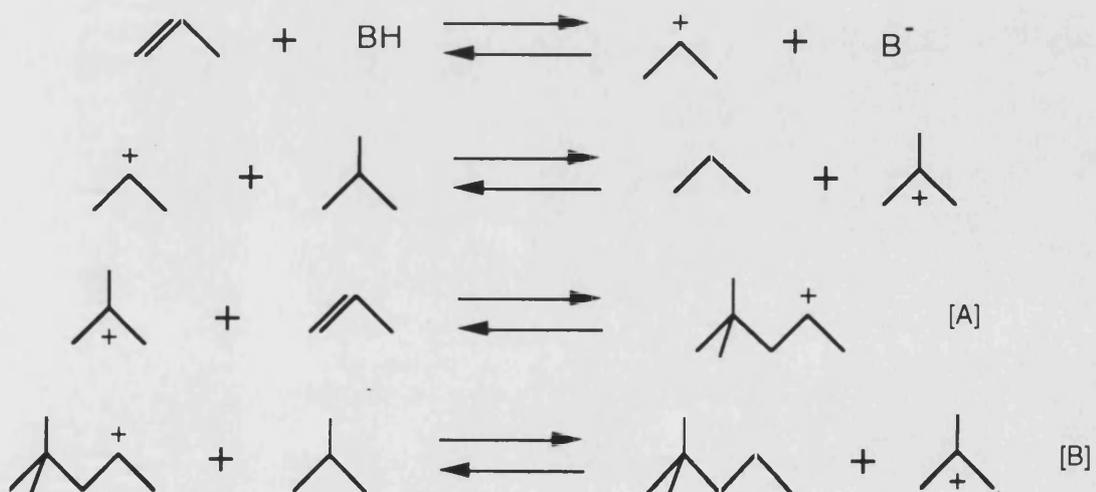
#### A. Reacciones de polimerización.

La polimerización de olefinas es el más claro de este tipo de reacciones:



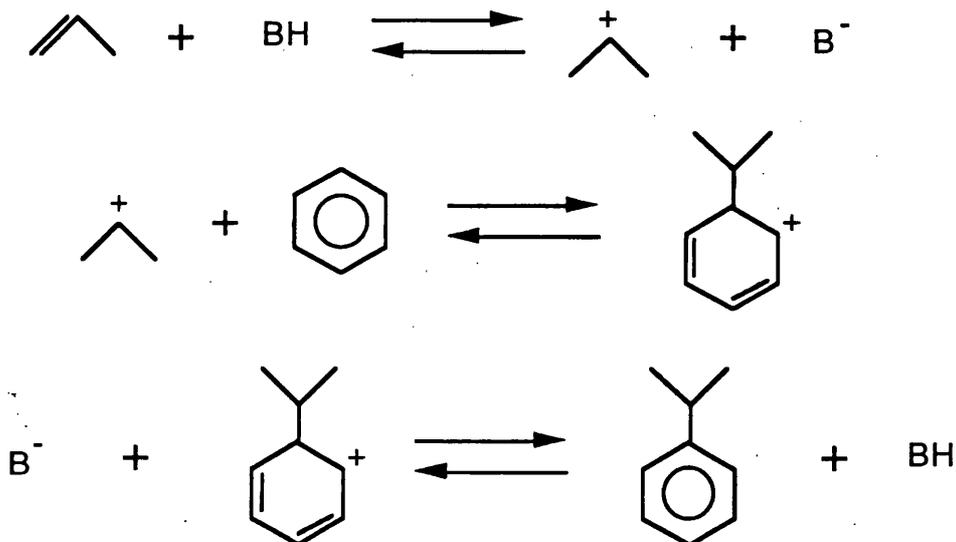
### B. Reacciones de alquilación.

Como caso típico aparece la alquilación de isoparafinas por olefinas con participación de centros ácidos fuertes:



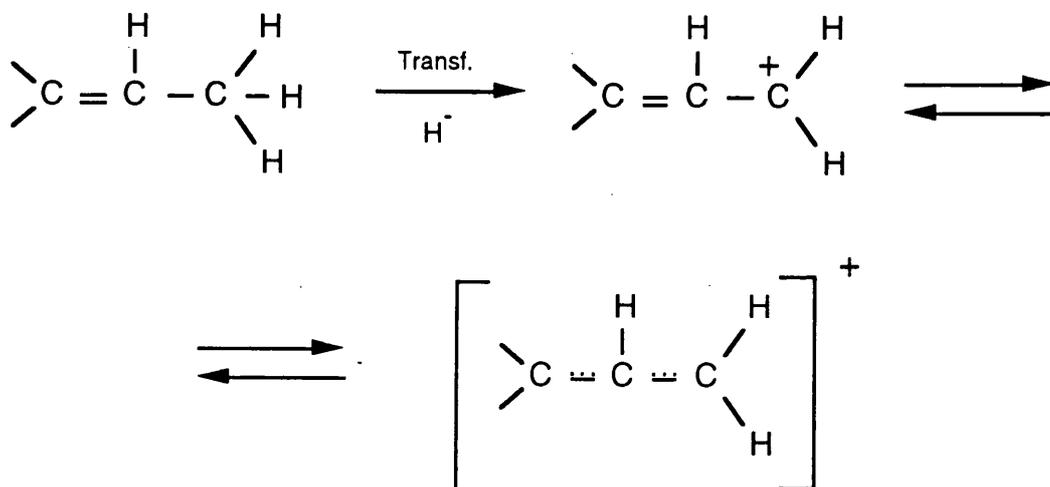
Dónde las reacciones [A] y [B] constituyen el mecanismo de propagación.

O bien la alquilación de aromáticos por ataque electrofílico del ion carbenio sobre el anillo aromático:

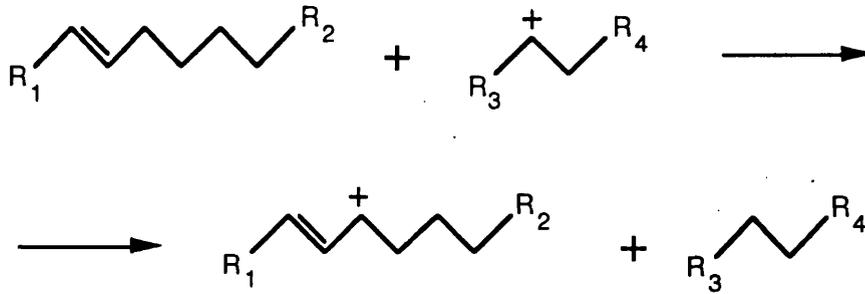


#### 1.4.2.2.4 Ciclación.

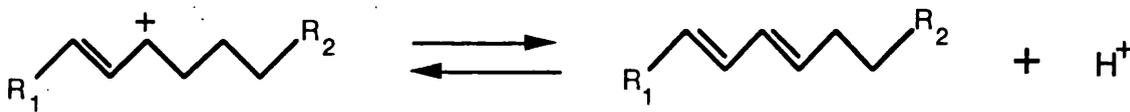
Los hidrógenos de los átomos de carbono en posición  $\alpha$  del doble enlace de una olefina son muy susceptibles de poder sufrir una abstracción de ion hidruro ( $\text{H}^-$ ) por un ion carbenio, formándose un ion carbenio alílico estabilizado por resonancia (Gates & col., 1979):



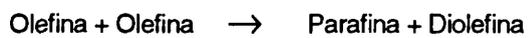
La formación del ion carbenio alílico constituye la primera etapa en el proceso de ciclación, el cual puede desarrollarse a través de los siguientes pasos:



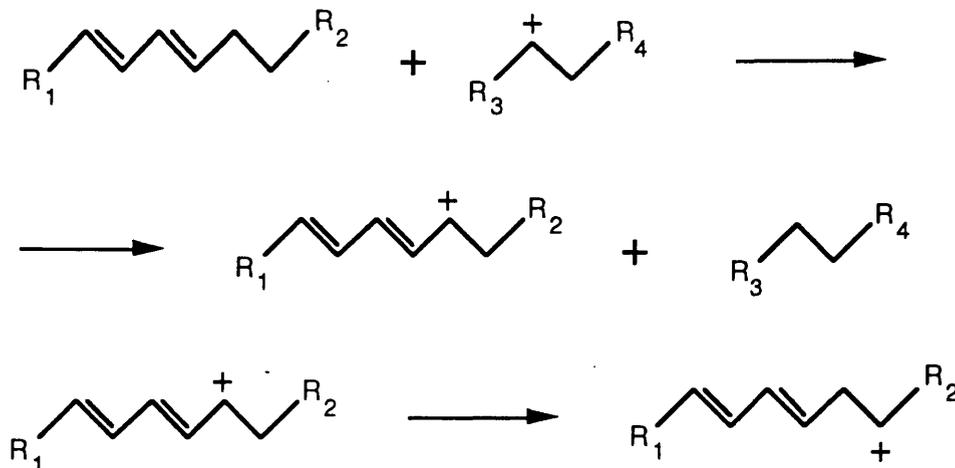
La desorción del ion carbenio alílico devolviendo el protón ( $\text{H}^+$ ) al centro Brønsted da lugar a la formación de un dieno conjugado:

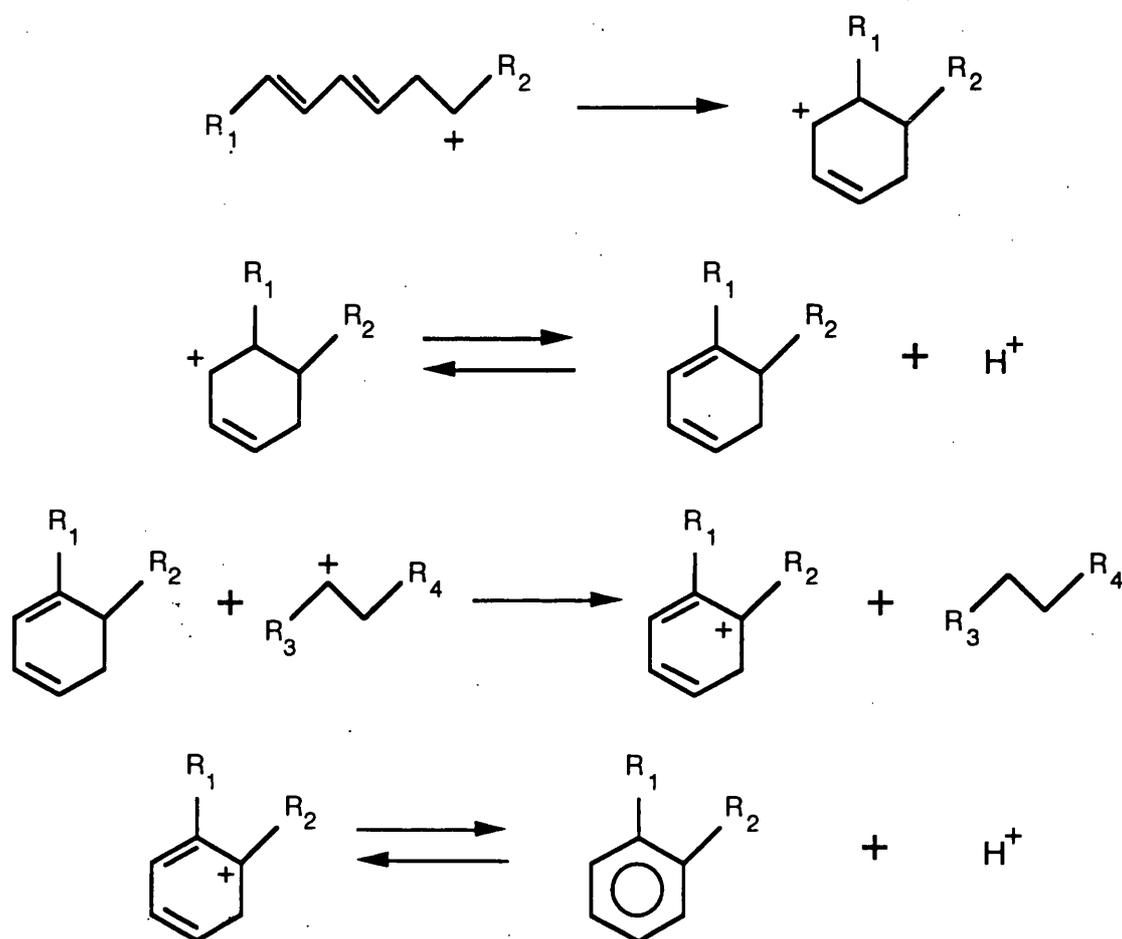


En realidad el proceso global resulta ser una transferencia de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ):

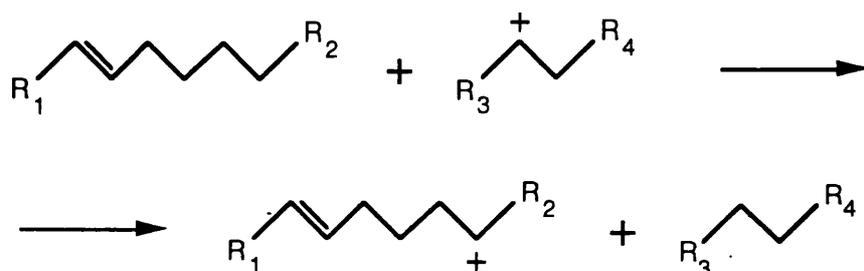


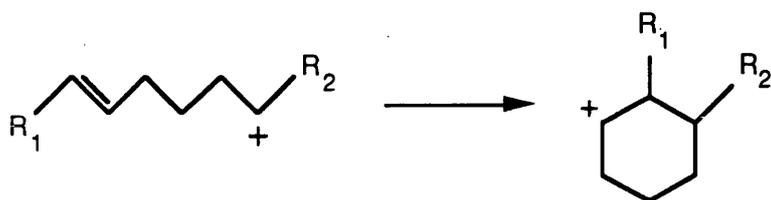
La repetición de este proceso sobre el dieno conduce a la formación de un trieno que rápidamente puede ciclarse originando compuestos aromáticos:





Existe una vía alternativa para la ciclación y producción de aromáticos, la cual se da en el caso de que la abstracción del ion hidruro se produzca en la olefina sobre un átomo alejado del doble enlace, originando de esta forma un ion carbenio olefínico que puede evolucionar con un ataque intramolecular del ion carbenio sobre el doble enlace con la consecuente ciclación:





Una vez generado el ion carbenio cíclico se deshidrogena (transferencia de hidruro y de protón) análogamente al caso anterior para producir compuestos aromáticos.

#### 1.4.2.2.5 *Transferencia de hidrógeno y formación de coque.*

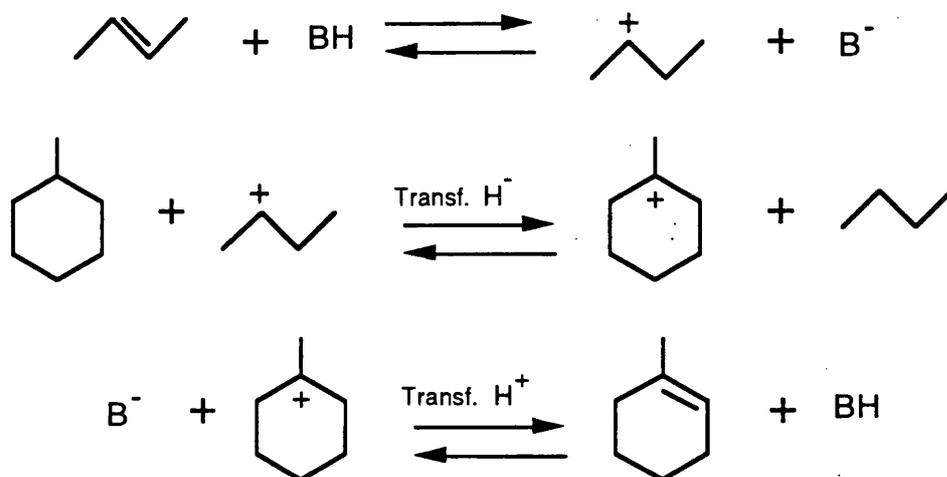
Las reacciones de transferencia de hidrógeno juegan un papel clave durante el craqueo de gasóleos afectando notablemente a la distribución de productos, reduciendo la cantidad de olefinas, deshidrogenando los cicloalcanos y contribuyendo a la formación de coque (Voge & col., 1946; Maher & Wachter, 1984; Cheng & Rajagopalan, 1989; Jacquinet & col., 1990; Cheng & Peters, 1990; Suarez & col., 1990).

Frecuentemente en la literatura se utiliza el término transferencia de hidrógeno para dos conceptos diferentes: la transferencia de hidruro y la transferencia de hidrógeno. La primera consiste, como se ha visto previamente, en la transferencia de un ion hidruro de una molécula a un ion carbenio. Esta reacción constituye un importante mecanismo para la formación de iones carbenio y una etapa importante de propagación en el proceso global de craqueo. Por su parte, la reacción de transferencia neta de H<sub>2</sub> de una molécula a otra produce la hidrogenación de una especie y la deshidrogenación de otra, tal como sucede entre naftenos (cicloparafinas) y olefinas (Voge & col., 1946; Venuto & col., 1966; Bolton, 1971):



Este proceso puede suceder también tras la etapa de ciclación para dar lugar a aromáticos.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen lugar en dos etapas: una transferencia de ion hidruro, y una posterior transferencia de protón. Así por ejemplo:



Y en este caso prosiguiendo la deshidrogenación del metilciclohexeno, a través de etapas análogas, se consigue metilciclohexadieno y finalmente tolueno.

Los compuestos capaces de estabilizar por resonancia los iones carbenio que se forman por transferencia de hidruro constituirán los mejores dadores de hidruro (Nenitzescu, 1970) y en definitiva los mejores dadores de hidrógeno. Entre estos compuestos cabe destacar a las olefinas que pueden, mediante reacciones de transferencia de  $\text{H}_2$ , generar poliolefinas que pueden a su vez ciclarse y proseguir su deshidrogenación produciendo coque (Thomas, 1944).

Los precursores de coque, entre los que aparecen las olefinas, poliolefinas, naftenos, cicloolefinas y aromáticos, son moléculas muy activas como dadores de hidrógeno, que evolucionan hacia productos con inferiores relaciones H/C a través de reacciones de alquilación, condensación y polimerización con pérdidas de  $\text{H}_2$  para dar especies cíclicas y policíclicas condensadas (coque) y parafinas (Venuto & Landis, 1968; Scherzer & Ritter, 1978; Scherzer, 1990):



## 1.5 DESACTIVACION CATALITICA - DEPOSITOS DE COQUE.

La desactivación catalítica representa generalmente un grave inconveniente en sistemas reactivos catalizados cuyo fin es el de obtener elevados rendimientos y selectividades. Esta desactivación puede ser debida a múltiples causas siendo el denominador común una disminución progresiva de la capacidad catalítica del catalizador. De forma general se pueden considerar tres clases de desactivación en el craqueo catalítico (Levenspiel, 1972 [a]; Butt, 1972):

**1. Sinterización.-** Es un proceso de naturaleza física de tipo irreversible que consiste en la pérdida progresiva de superficie catalítica por colapsamiento como consecuencia de temperaturas anormalmente altas.

**2. Envenenamiento (Poisoning).-** Es un proceso de naturaleza química en el que la pérdida de actividad está asociada a la adsorción por parte de los centros activos del catalizador de determinadas sustancias. Estas sustancias se encuentran bien como contaminantes en las corrientes de alimentación (bases nitrogenadas, compuestos de azufre, arsénico, metales, etc..) constituyendo un envenenamiento por impurezas, o bien producirse a través de productos secundarios resultantes del proceso reactivo, siendo adsorbidas preferentemente y de forma irreversible por los centros activos del catalizador.

**3. Ensuciamiento (Fouling).-** Es un proceso cuya naturaleza puede ser física o química. El caso más destacable de este tipo de desactivación es el de la deposición de residuos carbonosos, que se produce en la mayoría de los procesos catalíticos con fracciones de petróleo. Esta desactivación es de tipo reversible y no puede ser evitada mediante purificación del alimento aunque se puede reducir su formación optimizando las condiciones de operación y las características del catalizador.

En el presente trabajo de investigación, relacionado con el craqueo catalítico de sustancias puras, nos centraremos en el "Fouling" como causa más relevante en la desactivación del catalizador.

### 1.5.1 "FOULING": FORMACION Y NATURALEZA DEL COQUE.

La formación de coque aporta efectos perjudiciales y beneficiosos en los procesos de craqueo catalítico. Por una parte desactiva el catalizador y reduce la producción de destilados, mientras que por otra la combustión de este coque en el regenerador aporta el calor necesario para llevar a cabo la reacción endotérmica de craqueo. No obstante se debe, por lo general, diseñar un catalizador y trabajar en las condiciones que produzcan la mínima cantidad posible de coque.

El término coque engloba generalmente a aquellos compuestos carbonosos deficientes en hidrógeno que quedan depositados sobre el catalizador tras la reacción, y que no pueden ser desorbidos del mismo mediante un simple purgado con nitrógeno o vapor. En el caso del craqueo de gasóleo estos residuos presentan un relación H/C comprendida entre 0.3 y 1.0 (Naccache, 1985).

Han sido muy numerosos los investigadores que han realizado trabajos sobre la formación y naturaleza del coque, aunque hoy en día estos aspectos no quedan perfectamente definidos. La mayoría coinciden en que el coque está formado por olefinas y diolefinas adsorbidas (Groten & Wojciechowski, 1990; Groten & col., 1990), compuestos aromáticos polinucleares y grafiticos (Blackmond & col., 1982; Guisnet & col., 1986; Fleisch & col., 1988) y filamentaciones carbonosas (Wojciechowski, 1974; Gallezot & col., 1988).

Con el fin de analizar y determinar las propiedades de los diferentes componentes del coque se han utilizado un gran número de técnicas analíticas tales como: extracción por disolución del coque con una posterior separación y análisis de los diferentes componentes por GC-MS (Guisnet & col., 1986; Magnoux & col., 1987), estudios con radiotrazadores (Blue & Engle, 1951; Hightower & Emmett, 1965; Walsh & Rollmann, 1977), FTIR "in situ" (Haldeman & Botty, 1959; Eberly & col., 1966; Eisenbach & Gallei, 1979; Ghosh & Kydd, 1986), espectroscopía  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR (Biswas & Do, 1987; Fleisch & col., 1988; Groten & col., 1990; Weitkamp & Maixner, 1990; Meinhold & Bibby, 1990 [a]), espectroscopía  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR (Groten & col., 1990; Meinhold & Bibby, 1990 [b]), espectroscopía EPR (Singer, 1963; Lange & col., 1988) y otras múltiples técnicas basadas en la reactividad y técnicas combinadas (Haldeman & Botty, 1959; Applebi & col., 1962; Rajagopalan & Peters, 1987; Schulz & col., 1987). Mediante todas estas técnicas se ha podido concluir que la

naturaleza del coque cambia dependiendo del tipo de reacción que tenga lugar y de las propias condiciones de reacción.

El mecanismo de formación de coque es complejo. En la extensa literatura sobre el tema se encuentra que el coque se puede formar en la superficie del catalizador durante el craqueo catalítico a partir de reactantes y productos a través de reacciones de alquilación de aromáticos y oligomerización de olefinas, seguidas por ciclaciones, aromatizaciones a través de reacciones de transferencia de hidrógeno y condensaciones (Greensfelder & Voge, 1945 [a]; Greensfelder & col., 1945; Venuto, 1971).

Los diferentes tipos de hidrocarburos presentan distintas tendencias a la formación de coque. Así, los aromáticos polinucleares, olefinas y poliolefinas producen más coque que los naftenos y parafinas (Greensfelder & Voge, 1945 [a]; Greensfelder & col., 1945). Estos autores concluyen que las olefinas forman coque a través de compuestos intermedios de naturaleza aromática. Las olefinas, formadas durante el craqueo, pueden oligomerizar, ciclar y sufrir transferencia de hidrógeno, formando moléculas altamente deshidrogenadas y fuertemente adsorbidas que pueden actuar como precursores de coque. Estos fenómenos han sido confirmados en series de trabajos en los que se han alimentado n-parafinas (Thomas, 1944; Petrov & Frost, 1949) y olefinas (Langner, 1981). Mediante el uso de trazadores radioactivos se ha mostrado que las olefinas toman parte en la formación de coque no haciéndolo las parafinas (Hightower & Emmett, 1965).

Se ha postulado que el coque se puede formar a través de adiciones consecutivas de Diels-Alder sobre centros ácidos Lewis y transferencias de hidrógeno en los centros ácidos Brønsted (Walsh & Rollman, 1977; Langner & Meyer, 1980).

El estudio de la influencia de las condiciones de reacción sobre la naturaleza y formación de coque muestra que su formación evoluciona como los demás productos de reacción con respecto al tiempo de reacción (Time On Stream, TOS): una rápida producción en los primeros instantes seguida por una producción menor para tiempos posteriores (Voorhies, 1945; Wojciechowski & Corma, 1986). Además, a medida que aumenta la temperatura de reacción, la cantidad de coque formado en el catalizador de craqueo disminuye, y el contenido en carbono (relación C/H del coque) y su poliaromaticidad aumentan (Guisnet & Magnoux, 1977).

En lo que refiere a la propia zeolita, tanto su acidez y densidad de centros, así como su estructura afectan a la composición, distribución y velocidad de formación del coque (Rollmann, 1977; Rollmann & Walsh, 1987; Guisnet & Magnoux, 1989). Así en el caso de la zeolita Y, que posee una estructura con grandes poros tridimensionales y amplias cavidades, se presenta una fuerte tendencia a la formación de coque, mientras en el caso de la zeolita ZSM-5, que posee poros estrechos, la ocurrencia de reacciones bimoleculares, que conducen a la formación de coque, está seriamente impedida. Además, dado que las reacciones de transferencia de hidrógeno están siempre involucradas en la formación de coque, aquellos factores del catalizador que afectan a la extensión de estas reacciones, tales como densidad de centros y características de adsorción, afectan notablemente a la propia formación de coque.

### 1.5.2 MODELOS DE DESACTIVACION.

El proceso de desactivación por depósitos de coque puede producirse por dos vías distintas que se suelen darse de forma simultánea:

*A.- Eliminación de centros activos* por deposición de coque (adsorción) sobre los propios centros. Existen estudios de espectroscopía I.R. que evidencia este fenómeno (Eisenbach & Gallei, 1979). En este caso no aparecen cambios significativos en el área superficial específica ni en la difusividad del reactante en el catalizador siendo el nivel de coque depositado relativamente bajo (Ozawa & Bischoff, 1968; John & Wojciechowski, 1976).

*B.- Bloqueo de poros* del catalizador por deposición de coque. Este fenómeno provoca cambios en las propiedades de transporte disminuyendo la capacidad de difusión de reactantes y productos a través del propio catalizador, limitando así su actividad (Butt, 1972). En este caso parece que el bloqueo de los poros se produce cuando la cantidad de coque depositado supone una fracción significativa del volumen de poro del catalizador. La cantidad de coque alcanza un valor asintótico que corresponde al bloqueo total de los poros con la consiguiente eliminación del área activa y la pérdida total de actividad (Levinter & col., 1966).

De entre los diferentes intentos realizados para tratar de forma cuantitativa el fenómeno de la desactivación por deposición de carbón, se pueden distinguir tres tipos de modelos:

**Tipo I.-** Fue propuesto por Wheeler (1955) y en él se consideran los efectos de la constricción del poro (Do & Greenfield, 1983) sobre la actividad y la selectividad. La desactivación, en este tratamiento, se debe al aumento de las limitaciones de difusión producida por los depósitos sólidos que bloquean los poros del catalizador.

Si bien la teoría de Wheeler ayudó a clarificar efectos de limitaciones difusionales en reacciones catalíticas, relacionando la actividad catalítica con el taponamiento de los poros, no proporciona una expresión para relacionar la actividad con la extensión de la reacción o con el tiempo de utilización del catalizador, razón por la cual este tratamiento no ha sido de gran utilidad para describir el comportamiento del catalizador de craqueo en la práctica.

**Tipo II.-** En estos tratamientos se consideran ecuaciones de desactivación en las que intervienen las concentraciones de especies presentes (modelos dependientes de la concentración), normalmente mediante la utilización de mecanismos de Langmuir-Hinselwood.

Un caso particular de estos modelos es el que relaciona la actividad del catalizador con la cantidad de coque depositada sobre el mismo (Coke On Catalyst, COC) (Froment & Bischoff, 1961; Nam & Kittrell, 1984; Hatcher, 1985). Los mayores esfuerzos en el desarrollo de los modelos del tipo COC han sido realizados por Froment (1980), consiguiendo una significativa simplificación de la compleja realidad de los fenómenos de desactivación describiendo la deposición de coque y la actividad catalítica utilizando ecuaciones empíricas. Desgraciadamente la compleja naturaleza del coque no permite una interpretación de la desactivación catalítica más mecanística.

Sin embargo, el uso de los modelos de tipo COC resulta incómodo en la práctica dado que las medidas de coque son tediosas y sujetas a errores experimentales. Por otra parte, algunos investigadores han demostrado que la cantidad de coque sobre el catalizador es un pobre indicador de la actividad catalítica (Heinemann, 1951; Plank & Nace, 1955; John & col., 1974). Por estas razones, y aunque se ha aplicado satisfactoriamente en algunos casos, este tratamiento no ha sido ampliamente aceptado en la práctica. No obstante, los métodos de Froment resultan una interesante fuente de correlación para describir los perfiles del coque depositado sobre el catalizador en los reactores (Hatcher, 1985).

**Tipo III.-** Las dificultades que plantea la obtención de modelos mecanísticos para la desactivación catalítica, tal como los modelos de tipo COC, han hecho que muchos investigadores hayan recurrido a la utilización de modelos en los que la actividad viene relacionada tan sólo con el tiempo que el catalizador ha estado en contacto con la mezcla reactante (Time On Stream, TOS) (Weekman, 1968; Wojciechowski, 1974). Estas ecuaciones independientes de la composición son de tipo empíricas y pueden presentar una dependencia frente al TOS de tipo lineal (Eley & Rideal, 1941; Maxted, 1951), de tipo exponencial (Herington & Rideal, 1945; Weekmann, 1968; John & col., 1974; Corma & col., 1982), de tipo hiperbólica (Pozzi & Rase, 1958; Maat & Moscou, 1964) o de tipo potencial (Voorhies, 1945; Blanding, 1953; Nace & col., 1971). Todas estas ecuaciones se pueden deducir a través de la expresión generalizada desarrollada en la teoría del "Time On Stream" (Wojciechowski, 1968, 1974) donde se postula que la "actividad" está directamente relacionada con la concentración de centros activos del catalizador. La mayor simplificación de este modelo consiste en asumir que la desactivación no es función de la concentración de reactante o productos, lo cual es imposible en la práctica excepto para los casos en los que el reactante y los productos son igualmente desactivantes (Levenspiel, 1972 [a]; Viner & Wojciechowski, 1982). Sin embargo, incluso en casos mucho más complejos (Levenspiel, 1972 [a]) la función derivada de la teoría del TOS describe adecuadamente los resultados observados.

Este modelo ha sido aplicado con éxito a gran variedad de reacciones de craqueo y deshidrogenación (Campbell & Wojciechowski, 1971; Pachovsky & Wojciechowski, 1971; John & Wojciechowski, 1975; Corma & col., 1979; Borodzinski & col., 1980; Corma & col., 1984 [a]) y ha constituido la base de considerables mejoras en el conocimiento del comportamiento del catalizador de craqueo. En particular ha permitido mejorar el conocimiento del comportamiento selectivo en catalizadores con rápida desactivación.

---

## ***2. OBJETIVOS DE ESTA INVESTIGACION***

---

## 2. OBJETIVOS DE ESTA INVESTIGACION.

### 2.1 OBJETIVOS Y ALCANCE.

El objetivo de la presente investigación es el diseño de un montaje experimental para llevar a cabo experimentos de craqueo catalítico que permita la obtención de datos de actividad instantánea del catalizador, así como de rendimientos y selectividades instantáneas de productos a tiempos muy cortos de reacción, condición de operación a la que se tiende en las actuales unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking), donde la mezcla reactante permanece en contacto con el catalizador en el interior del riser por espacios de tiempo inferiores a 5 segundos. De esta forma se pretende ofrecer una alternativa a los procedimientos utilizados clásicamente con los que se obtienen datos de conversiones y rendimientos correspondientes a valores medios y sólo a partir de tiempos de reacción relativamente altos, en general superiores a 60 segundos, lo cual puede provocar importantes distorsiones en las extrapolaciones a las condiciones reales de operación del FCC al utilizar catalizadores que sufren una rápida desactivación.

Así mismo, constituye el objetivo de este trabajo investigar, a partir del dispositivo experimental diseñado, el craqueo catalítico de n-parafinas, las cuales representan los componentes mayoritarios del crudo de petróleo, empleando como catalizadores diversos materiales zeolíticos tales como: zeolitas de tipo Y, utilizadas como componente básico en los actuales catalizadores de las unidades de FCC; zeolitas ZSM-5, utilizadas con frecuencia como componente de adición en el catalizador; y zeolitas de tipo BETA que representan unos prometedores catalizadores para las unidades de craqueo. Con este estudio, se pretende discernir entre los diversos mecanismos de craqueo de n-parafinas a la vez que discutir y proponer alternativas a los modelos de desactivación utilizados en la actualidad. Además, se pretende estudiar el rendimiento, selectividad y comportamiento de los diferentes productos de reacción durante el craqueo, determinando la influencia del tiempo de contacto, tiempo de reacción, longitud de la cadena de la parafina reactante y tipo de catalizador sobre los parámetros anteriores, valorando sus implicaciones en la reformulación de combustibles.

## 2.2 PLAN DE TRABAJO.

Para conseguir los objetivos marcados se estableció el siguiente plan de trabajo:

1. Diseño y montaje de una instalación, provista de un reactor integral de lecho catalítico fijo, con todos los accesorios necesarios para controlar las variables de operación y poder tomar muestras instantáneas de los productos de reacción.

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

3. Elección de las condiciones más adecuadas de operación con el fin de reducir la contribución de las reacciones homogéneas y evitar que el proceso esté influenciado por las etapas de transferencia de materia.

4. Elección y caracterización de diversas zeolitas de tipo Y, ZSM-5 y BETA utilizadas como catalizadores de craqueo.

5. Determinación de la actividad del catalizador y del rendimiento de los productos durante el craqueo de n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano para diferentes tiempos de reacción y diferentes tiempos de contacto.

6. Estudio de la cinética del proceso y la desactivación del catalizador, valorando los modelos propuestos con el ajuste de los datos experimentales del grado de conversión.

7. Estudio de la selectividad y del comportamiento de los productos obtenidos durante el craqueo.

8. Análisis de la influencia de los parámetros que afectan a la selectividad de los productos y de las implicaciones que conllevan en la reformulación de combustibles.

---

### ***3. PARTE EXPERIMENTAL***

---

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 REACTIVOS.

Los reactivos utilizados en la presente investigación han sido:

##### 3.1.1 GASES.

Todos los gases empleados han sido suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno (S.E.O.) presentando las siguientes características:

- *Nitrógeno* ..... Tipo N50 (Pureza  $\geq 99.999\%$ ).
- *Helio* ..... Tipo N48 (Pureza  $\geq 99.998\%$ ).
- *Hidrógeno* ..... Tipo N48 (Pureza  $\geq 99.998\%$ ).
- *Aire* ..... Tipo N50 (Pureza  $\geq 99.999\%$ ).
- *Dióxido de carbono* ..... Tipo industrial (Gas criogénico).

##### 3.1.2 LIQUIDOS.

Todos los reactantes líquidos fueron suministrados por Aldrich-Chemie presentando las siguientes características:

<i>Reactante</i>	<i>Pureza*</i> (%)	<i>Masa molecular</i> (g/mol)	<i>Temp. Norm. Eb.</i> (°C)	<i>Densidad</i> (g/ml)
n-Heptano	99+	100.21	98.0	0.684
n-Decano	99+	142.29	174.0	0.730
n-Dodecano	99+	170.34	216.2	0.750
n-Tetradecano	99+	198.40	252-254	0.763

\* La pureza de los reactantes fue comprobada mediante técnicas de cromatografía de gases.

### 3.1.3 SOLIDOS.

- *Drierita*. Compuesta básicamente por sulfato cálcico anhidro con indicador (8 mesh). Suministrada por W.A. Hammond Drierite Company.
- *Ascarita*. Suministrada por Carlo Erba (Divisione Chimica Industriale).

Las características de los catalizadores utilizados se describen en el Apartado 3.2.

## 3.2 CATALIZADORES.

En el capítulo de Introducción se ha hecho una referencia general de los procedimientos de obtención y posterior modificación de catalizadores de craqueo, en especial de los utilizados en este trabajo.

En la presente investigación se han estudiado cuatro catalizadores: dos catalizadores tipo Y, un catalizador tipo Beta y otro tipo ZSM-5 (MFI). Estos catalizadores fueron suministrados por el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC.

### 3.2.1 SINTESIS Y CARACTERISTICAS GENERALES.

#### 3.2.1.1 Catalizadores de tipo Y.

Los catalizadores de tipo Y fueron preparados a partir de una zeolita sódica SK-40 de Union Carbide sintetizada con una relación Si/Al de 2.4 y sometida a diversos tratamientos de desaluminización. El primero de ellos, el catalizador **USY-24.46**, fue obtenido a partir de la zeolita original mediante un proceso de intercambio-calcinación con un posterior tratamiento con vapor a 500 °C durante 1 hora. Finalmente fue sometido a un proceso de lavado con ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=3). El segundo de ellos, el catalizador **USY-24.31**, fue obtenido a partir de la zeolita original mediante un proceso de desaluminización más severo. La zeolita fue sometida a tres ciclos de intercambio-calcinación-tratamiento con vapor. La temperatura del tratamiento con vapor fue de 700 °C y se prolongó durante 1 hora.

En la Tabla 3.2.1 aparecen algunas características destacadas de los catalizadores de tipo Y utilizados.

**TABLA 3.2.1**

**Características de los catalizadores de tipo Y.**

	USY-24.46	USY-24.31
Cristalinidad (% SK-40) <sup>(a)</sup>	107	96
U.C.S. $a_0$ (Å)	24.46	24.31
n° A/C.U. <sup>(b)</sup>	25.5	8.7
Si/Al Estructural	6.5	21.1
Na <sub>2</sub> O (% peso) <sup>(c)</sup>	0.24	0.13
(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )mol. <sup>(c)</sup>	8.37	5.10
Area superfic. BET (m <sup>2</sup> /g)	674	497

<sup>a</sup> Difracción de rayos X (XRD).

<sup>b</sup> Calculado mediante la relación de Fichtner-Schmittler & col. (1984).

<sup>c</sup> Fluorescencia de Rayos X (XRF).

**3.2.1.2 Catalizador de tipo BETA.**

El catalizador **BETA** utilizado en esta investigación fue sintetizado mediante el uso de hidróxidos orgánicos cuaternarios (Tetraetilamonio), siguiendo el procedimiento descrito por Martens & col.(1985) y Pérez-Pariente & col.(1987). Este catalizador presenta una relación Si/Al de 14 con un tamaño de cristal < 0.1  $\mu\text{m}$  y un área superficial (BET) de 600 m<sup>2</sup>/g.

**3.2.1.3 Catalizador de tipo ZSM-5.**

El catalizador **ZSM-5** fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Szostak (1989). Este catalizador presenta una relación Si/Al de 40 y un área superficial (BET) de 367 m<sup>2</sup>/g.

### 3.2.2 ACIDEZ - ESPECTROSCOPIA I.R.

La espectroscopía I.R. es una de las herramientas más útiles y eficaces para la caracterización y valoración de la acidez en catalizadores sólidos. La conjunción de la espectroscopía IR con las técnicas de adsorción-desorción de piridina, facilita información sobre el tipo, fuerza, distribución y cantidad de centros ácidos presentes en el catalizador (Jacobs & Uytterhoeven, 1972; Lindemann & Zondel, 1977). La piridina interacciona con los centros ácidos tipo Lewis y Brønsted produciendo bandas características a 1450 y 1545  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Mediante los coeficientes de extinción de estas bandas es posible calcular de modo cuantitativo la cantidad de piridina coordinada con centros Lewis y la cantidad de piridina protonada por centros Brønsted del catalizador (Hughes & White, 1967).

Por otra parte la desorción de piridina a diferentes temperaturas permite estudiar la variación del número de centros que retienen la base a temperaturas cada vez más altas, haciendo posible la obtención de una distribución del número de centros presentes en función de su mayor fuerza ácida. Esta desorción progresiva de piridina produce una recuperación de las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos en la medida en que éstos dejan de interaccionar con la base. En la Tabla 3.2.2 aparecen los resultados obtenidos al aplicar esta técnica a los catalizadores utilizados en esta investigación.

**TABLA 3.2.2**

*Características ácidas de los catalizadores utilizados.*

( $\mu\text{mol}$  piridina / g.catalizador)

ZEOLITA	Centros Brønsted			Centros Lewis		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
USY-24.46	252	197	98	71	52	39
USY-24.31	38	22	5	31	16	8
BETA	55	38	16	86	78	63
ZSM-5	44	27	11	29	21	16

### 3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL.

El aparato utilizado en esta investigación, cuyo diagrama esquemático se detalla en la Figura 3.3.1, consta de las siguientes partes principales:

#### 3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION.

La alimentación de hidrocarburos puros se realiza en forma líquida mediante una bomba perfusora B.Braun Melsungen AG (Perfusor Secura FT) que permite la entrada del reactante con caudal constante. Este tipo de bomba ofrece la posibilidad de una selección continua de caudales que pueden variarse en el intervalo 0-99.9 ml/h para la jeringa original. Con el fin de evitar la disgregación de las gomas de las jeringas originales por el efecto disolvente de estos hidrocarburos, se procedió a la sustitución de la jeringa original por una jeringa Hamilton Gas Tight 1010-TEF LL con cilindro de vidrio y émbolo de teflón. La jeringa se halla conectada a una aguja Hamilton N722 mediante un tubo de teflón resistente a estos hidrocarburos. Dicha aguja perfora un septum de goma alojado en una de las tubulaturas laterales del vaporizador-precalentador.

El gas portador utilizado es nitrógeno de alta pureza procedente de cilindros a presión. Su flujo se regula mediante un controlador de flujo másico Brooks 5850 TR. Tras pasar por la electroválvula del regulador, el nitrógeno fluye a través de dos tubos de vidrio que contienen lechos de drierita y ascarita respectivamente con el fin de eliminar las trazas de vapor de agua y dióxido de carbono que pudiera contener. Finalmente, el nitrógeno se introduce en el vaporizador-precalentador a través de una tubulatura lateral.

#### 3.3.2 VAPORIZADOR-PRECALENTADOR.

Este dispositivo está construido en vidrio Pyrex con dimensiones de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 250 mm de longitud. Posee en su base una placa porosa con el fin de soportar un relleno de anillos Rasching (5\*5 mm). En su parte superior aparece el orificio correspondiente a una funda de vidrio centrada y longitudinal al propio vaporizador, que lleva alojada un termopar de Chromel-Alumel para medir la temperatura en el interior de este

dispositivo. Así mismo aparecen en su parte superior y en posiciones laterales dos tubuladuras que permiten la entrada de nitrógeno y reactante respectivamente.

En su exterior lleva arrollado helicoidalmente una resistencia de Nichrome-Khantal de  $9 \Omega/\text{m}$  ( $63 \Omega$ ) enfundada en abalorios de esteatita. Para disminuir las pérdidas energéticas, este dispositivo se aísla mediante una capa concéntrica de fibra cerámica. El controlador de temperatura (SB Ultra-Therm UA 300-420) se encuentra alojado en el panel general de control. Por su parte inferior, el vaporizador se halla conectado con el propio reactor mediante una rótula.

### 3.3.3 REACTOR.

El reactor está construido en vidrio Pyrex con dimensiones de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 450 mm de longitud. En su parte superior aparece la rótula que conecta con el vaporizador-precalentador. El cuello de la rótula aparece encintado con una resistencia ( $17 \Omega$ ) conectada a la propia resistencia del vaporizador con el fin de evitar la condensación del reactante en dicho punto. Su parte inferior acaba en una pieza de transición vidrio-metal (9mm-3/8") con una reducción terminal (3/8"-1/8") en acero inoxidable que conecta con el tubo (1/16") de entrada al cromatógrafo.

El lecho catalítico, compuesto por la mezcla del catalizador y partículas de vidrio (0.3-0.5 mm) para reducir los efectos térmicos provocados por la endotermicidad de la reacción de craqueo; se encuentra soportado mediante una placa porosa situada a 150 mm de la base del horno de calefacción. El reactor lleva incorporado coaxialmente en su interior una funda de vidrio que permite alojar un termopar de Chromel-Alumel hasta la altura de la placa porosa con el fin de medir la temperatura en el interior del lecho catalítico.

El horno de calefacción del reactor tiene un diámetro externo de 130 mm y una longitud de 300 mm. Presenta en su interior de forma coaxial un orificio de 18 mm de diámetro en el cual se aloja el reactor de Pyrex. Consta de una única resistencia de Nichrome-Khantal ( $54 \Omega$ ) dispuesta en el interior del refractario del horno cuyas paredes externas son metálicas. Otro termopar de Chromel-Alumel atraviesa radialmente el horno hasta la pared del reactor a la altura de la placa porosa con el fin de determinar la temperatura sobre la pared interna del horno en contacto con el reactor.



El control de la temperatura puede efectuarse, dependiendo de la selección en el panel de control, mediante el termopar situado en la funda de vidrio en el interior del lecho catalítico conectado a un controlador de temperatura Philips Plastomatic SCR, o bien mediante el termopar situado sobre la pared del reactor conectado a un controlador de temperatura RKC REX-P9.

Con el fin de determinar la sobrepresión existente en el sistema aparece un manómetro diferencial de mercurio conectado al tubo de entrada de N<sub>2</sub> al vaporizador.

Finalmente para evitar la condensación del reactante y de los productos a la salida del reactor, se enrolla una cinta calefactora (180 W), regulada mediante un potenciómetro (Cedsal RE-01), alrededor de la salida de vidrio y de la transición vidrio-metal del reactor.

#### 3.3.4 SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS Y ANALISIS.

El aparato de análisis (Cromatógrafo de gases Varian 3400) aparece inmediatamente debajo del reactor, y conectado a este último mediante una pequeña conducción de 200 mm de longitud y tan sólo 1/16" de diámetro externo. Esta disposición evita la toma de muestras de reacción con composición distorsionada, provocada mayoritariamente por los efectos difusivos de los componentes en líneas de conducción excesivamente largas, y por otra parte minimiza las posibilidades de condensación de productos y reactante en puntos fríos.

El cromatógrafo dispone de una válvula de gases de 6 vías que le permite enviar los gases del reactor directamente al exterior, o bien hacerlos pasar previamente por un dispositivo de almacenamiento. Este dispositivo consiste en una válvula "multiloop" de la firma Valco Instruments Co. Inc. acoplada al cromatógrafo. Esta válvula presenta 8 bucles con una capacidad individual de 1 ml. Un accionador neumático controlado por el propio cromatógrafo gira la válvula y confina la muestra en el interior de un bucle. La programación de una secuencia automática mediante el cromatógrafo, permite la toma de muestras instantáneas a los tiempos de reacción fijados, mientras que el análisis de dichas muestras puede efectuarse con posterioridad automáticamente de forma secuencial.

La conexión entre la válvula de gases y la válvula multiloop se efectúa con un tubo de 1/16" de diámetro externo, enrollado con una cinta calefactora (210 W) que se aísla mediante fibra

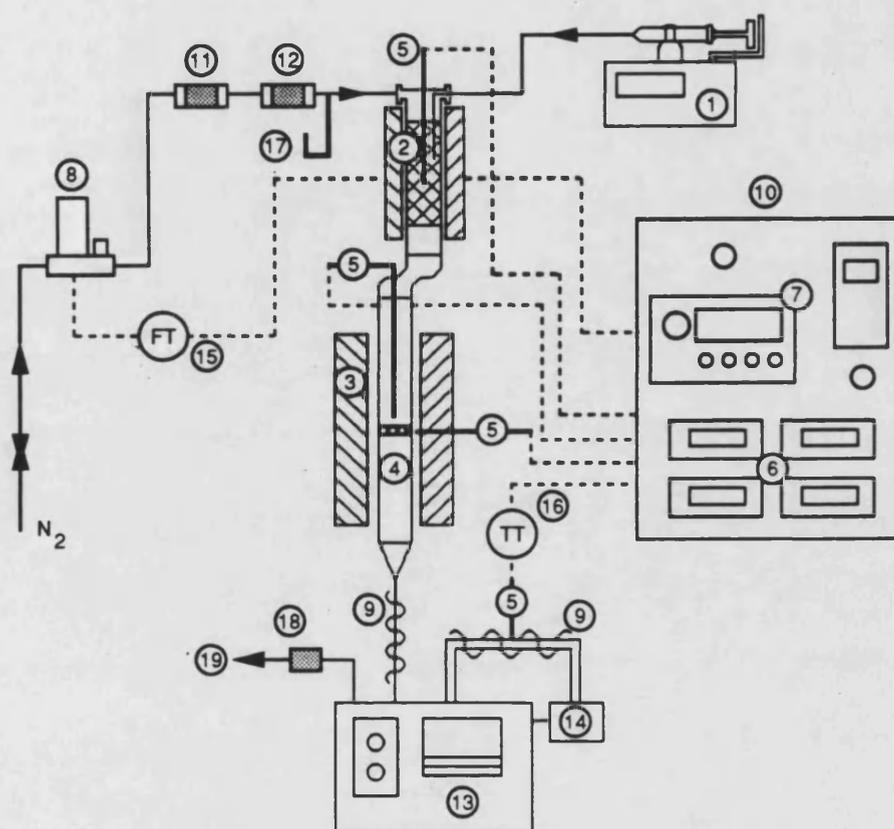
cerámica con el fin de evitar la condensación de los compuestos menos volátiles. A su vez, el cuerpo de la válvula multiloop contiene una resistencia de forma cilíndrica (200 W) que permite mantener los bucles a la temperatura seleccionada mediante el control automático efectuado por el propio cromatógrafo (temperatura auxiliar). Así mismo, la carcasa externa de la válvula multiloop se halla aislada mediante fibra cerámica.

Mediante este compacto dispositivo experimental, se pretende ofrecer una alternativa a los sistemas convencionales en los que se recoge por una parte una muestra acumulada de líquidos condensados, y por otra la muestra de gases correspondiente, lo que fuerza a prolongar el experimento el tiempo necesario para disponer de una cantidad de muestra suficiente, obligando necesariamente a trabajar con valores acumulados. Por otra parte, el dispositivo evita el inconveniente que supone trabajar con sistemas en los que los balances de materia pueden estar sujetos a pérdidas de componentes como resultado de condensaciones incompletas o evaporación parcial de muestras.

### 3.4 ANALISIS E IDENTIFICACION DE PRODUCTOS.

Los productos de reacción se han analizado mediante cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo utilizado ha sido un Varian 3400 provisto de dos detectores. Un detector de conductividad térmica (TCD) utilizado para la determinación del hidrógeno y otro de ionización de llama (FID) para la determinación de los restantes productos de reacción. El cromatógrafo va provisto de una electroválvula criogénica para la inyección de CO<sub>2</sub> líquido, con el fin de obtener condiciones de temperatura subambiente para mejorar la separación entre los compuestos analizados. La separación de los compuestos se ha realizado mediante una columna capilar de sílice fundida de alta resolución Petrocol DH, de 100 m de longitud de la firma Supelco (0.25 mm diámetro interno, 0.5 µm de espesor de película). Por otra parte, debido a la gran diversidad de productos que aparecen, ha sido necesario para su completa identificación, recurrir a métodos específicos de identificación. Para ello, se ha utilizado por una parte un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 conectado a un detector por trampa de iones (ITD) de la firma Finnigan, y por otra parte un espectrofotómetro de masas Hewlett-Packard 5988A. De forma complementaria, se ha recurrido a la identificación de productos mediante adición de compuestos puros.

FIGURA 3.3.1

*Esquema del montaje experimental.*

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| 1. Bomba perfusora.              | 11. Adsorbente-Drierita.                |
| 2. Evaporador-Pre calentador.    | 12. Adsorbente-Ascarita.                |
| 3. Horno de calefacción.         | 13. Cromatógrafo GC.                    |
| 4. Reactor.                      | 14. Válvula multiloop.                  |
| 5. Termopares.                   | 15. Línea transmisión de flujo.         |
| 6. Controladores de temperatura. | 16. Líneas transmisión de temperaturas. |
| 7. Controlador de flujo másico.  | 17. Manómetro diferencial.              |
| 8. Electroválvula.               | 18. Detector-Llegada de hidrocarburos.  |
| 9. Cintas calefactoras.          | 19. Salida de gases.                    |
| 10. Panel de control.            |   |

Las condiciones de análisis de las muestras de reacción son las siguientes:

Flujo de Helio (Columna):	2.0 ml/min.
Presión (Cabeza columna):	43.5 psi ( $3.00 \cdot 10^5$ N/m <sup>2</sup> ).
Flujo de Helio (Make-up):	30 ml/min. (en cada detector).
Flujo de Hidrógeno:	26 ml/min.
Flujo de aire:	320 ml/min.
Relación de "split":	(1:40) 80 ml/min.
Temperatura inicial:	- 25 °C
Tiempo inicial:	7 min.
Rampa calentamiento:	8 °C/min.
Temperatura final:	250 °C
Tiempo final:	3.63 min.
Temperatura inyector:	260 °C
Temperatura detector:	280 °C
Temperatura auxiliar:	260 °C

El cromatógrafo tiene conectado un integrador Varian 4400 capaz de registrar la señal de salida de los dos detectores a la vez que integra el área correspondiente a cada pico del análisis cromatográfico.

En la Figura 3.4.1 se muestra un cromatograma representativo de los análisis efectuados en esta investigación con el detector FID, mientras que la Tabla 3.4.1 muestra los productos identificados así como sus tiempos de retención ( $t_r$ ) y las sensibilidades relativas (SR) del detector FID a dichos productos (Dietz, 1967).

Para el análisis del hidrógeno se hizo uso de los cromatogramas obtenidos en el detector TCD y se utilizaron para el metano, etileno, etano, propileno y propano valores del factor peso (WF) de 0.450, 0.585, 0.590, 0.652 y 0.680 respectivamente (Dietz, 1967), mientras que para el hidrógeno se utilizó un factor peso con un valor de 1.590 (Vázquez, 1986).

FIGURA 3.4.1

Cromatograma.

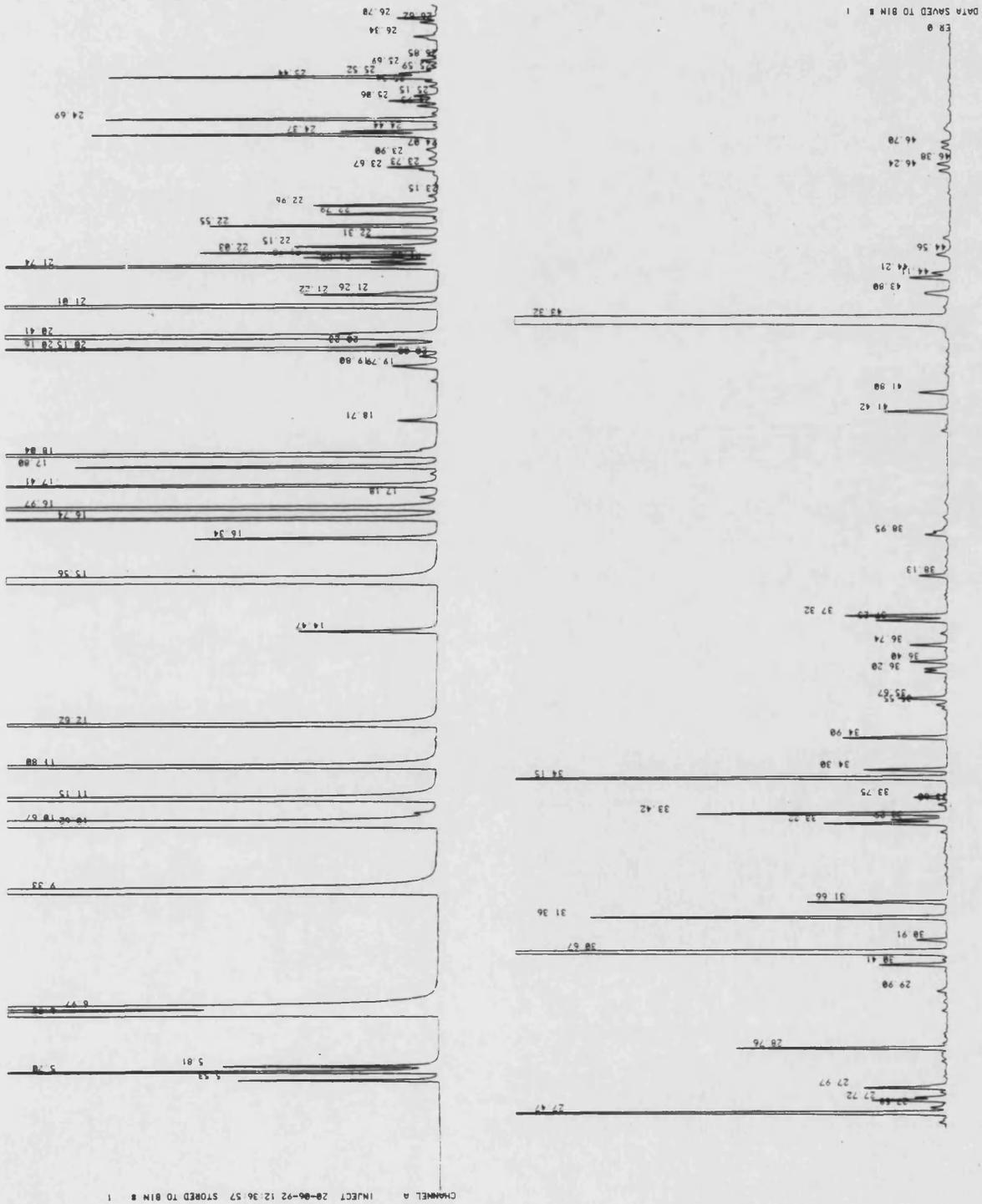


TABLA 3.4.1

Tiempos de retención ( $t_r$ ) y sensibilidades relativas (SR) de los compuestos identificados en el detector de ionización de llama (FID).

COMPUESTO	$t_r(\text{min})$	SR	COMPUESTO	$t_r(\text{min})$	SR
Metano	5.53	0.97	Benceno	23.73	1.12
Etileno	5.70	1.02	3,3' Dimetil Pentano	23.90	1.03
Etano	5.81	0.97	Ciclohexano	24.07	1.01
Propileno	6.83	1.00	2 Metil Hexano	24.37	1.02
Propano	6.97	0.98	2,3 Dimetil Pentano	24.44	0.99
i-Butano	9.33	1.00	3 Metil Hexano	24.69	1.02
i-Buteno	10.62	1.00	n/b/db C7=	24.81-25.85	1.00
1 Buteno	10.67	1.00	n-Heptano	25.52	1.00
n-Butano	11.15	1.03	Metil Ciclohexano	26.34	1.01
t-2 Buteno	11.80	1.00	2,5 Dimetil Hexano	26.62	1.01
c-2 Buteno	12.62	1.00	2,4 Dimetil Hexano	26.70	0.99
3 Metil 1 Buteno	14.47	1.00	Tolueno	27.47	1.07
i-Pentano	15.56	1.05	2,3 Dimetil Hexano	27.58	0.99
1 Penteno	16.34	1.00	2 Metil Heptano	27.72	0.97
2 Metil 1 Buteno	16.74	1.00	4 Metil Heptano	27.77	1.02
n-Pentano	16.97	1.04	3,4 Dimetil Hexano	27.88	0.99
t-2 Penteno	17.41	1.00	3 Metil Heptano	27.97	1.01
c-2 Penteno	17.80	1.00	n-Octano	28.76	0.97
2 Metil 2 Buteno	18.04	1.00	Etil Benceno	30.41	1.03
2,2' Dimetil Butano	18.71	1.04	2,3 Dimetil Heptano	30.48	1.00
4 Metil 1 Penteno	19.51	1.00	m,p-Xilenos	30.67	1.03
3 Metil 1 Penteno	19.80	1.00	4 Metil Octano	30.91	1.00
Ciclopentano	20.00	1.04	o-Xileno	31.36	1.02
2,3 Dimetil Butano	20.15	1.03	n-Nonano	31.66	0.98
4 Metil c-2 Penteno	20.23	1.00	1 Etil 3 Metil Benceno	33.22	1.01
2 Metil Pentano	20.41	1.05	1 Etil 4 Metil Benceno	33.29	1.00
4 Metil t-2 Penteno	20.46	1.00	1,3,5 Trimetil Benceno	33.42	0.98
3 Metil Pentano	21.01	1.04	1 Etil 2 Metil Benceno	33.75	1.02
2 Metil 1 Penteno	21.22	1.00	1,2,4 Trimetil Benceno	34.15	0.97
1 Hexeno	21.26	0.99	n-Decano	34.30	1.00
n-Hexano	21.74	1.03	1,2,3 Trimetil Benceno	34.90	0.98
[t/c]-3 Hexeno	21.83	1.00	2 Etil 1,4 Dimetil Benceno	35.67	1.00
t-2 Hexeno	21.93	1.00	4 Etil 1,3 Dimetil Benceno	36.20	1.00
2 Metil 2 Penteno	22.03	1.00	4 Etil 1,2 Dimetil Benceno	36.40	1.00
3 Metil c-2 Penteno	22.15	1.00	n-Undecano	36.74	1.00
c-2 Hexeno	22.31	1.00	1,2,4,5 Tetrametil Benceno	37.23	1.00
3 Metil t-2 Penteno	22.55	1.00	1,2,3,5 Tetrametil Benceno	37.32	1.00
2,2' Dimetil Pentano	22.79	1.02	1,2,3,4 Tetrametil Benceno	38.13	1.00
2,4 Dimetil Pentano	22.96	1.02	Naftaleno	38.87	1.00
2,2'.3 Trimetil Butano	23.15	1.02	n-Dodecano	38.95	1.00
1 Metil Ciclopenteno	23.67	1.00	n-Tetradecano	43.32	1.00

### 3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

El dispositivo experimental descrito anteriormente, en lo que a sistema reactivo se refiere, viene representado por un reactor integral de lecho fijo con flujo constante de alimentación y régimen de circulación en flujo de pistón.

Previamente a la obtención de datos representativos de actividades y selectividades de los catalizadores con los hidrocarburos utilizados, se realizaron un conjunto de pruebas previas con el fin de comprobar la funcionalidad del dispositivo diseñado, a la vez que ensayar las condiciones de operación.

#### 3.5.1 CAUDALES DE ALIMENTACION.

Como se ha citado en la descripción del montaje experimental, el hidrocarburo reactante se alimenta junto a una corriente de  $N_2$  que hace las veces de diluyente y portador. Sin embargo, dadas las características del dispositivo, el cual presenta estrechas conducciones, aparecen limitaciones para la selección de caudales elevados que producirían elevadas sobrepresiones en el interior del reactor, en especial en el momento del inicio de la inyección del hidrocarburo. Tras múltiples ensayos se ha seleccionado como óptimo, un caudal de 100 ml/min de gas portador (1 atm., 25 °C). La alimentación del hidrocarburo en fase líquida se realiza con caudales volumétricos que dependen del tipo de reactante (Tabla 3.5.1) con el fin de conseguir una composición fija de hidrocarburo a la entrada del reactor (Fracción molar  $x_{A0}=0.1$ ).

**TABLA 3.5.1**

*Caudales volumétricos de alimentación de hidrocarburo.*

<i>Reactante</i>	$Q_L$ (ml/h)
n-Heptano	4.07
n-Decano	5.41
n-Dodecano	6.30
n-Tetradecano	7.22

### 3.5.2 TEMPERATURAS.

La temperatura de reacción seleccionada ha sido de 500 °C. Esta temperatura, que puede representar adecuadamente las temperaturas que se alcanzan en las unidades industriales de FCC, se utiliza con frecuencia en estudios reactivos de craqueo. Por otra parte, con el fin de estudiar la posible existencia de gradientes longitudinales de temperatura, se han medido las temperaturas a lo largo del lecho catalítico, observando una ausencia de dichos gradientes.

La temperatura del vaporizador-precalentador debe ser suficientemente elevada para vaporizar el reactante y llevar la mezcla de gases (reactante + portador) a una temperatura próxima a la de reacción. En esta investigación esta temperatura fue fijada, para todos los experimentos, en 490 °C.

Por otra parte, en las conducciones de tránsito enrolladas con cintas calefactoras, las temperaturas sobre las superficies varían en el intervalo 225-250 °C. Así mismo, la temperatura de la válvula "multiloop" (Temperatura auxiliar) fue fijada en 260 °C. Si se tiene en cuenta que las condiciones más favorables para una condensación de vapores en las líneas se produciría con la alimentación del reactante menos volátil (n-Tetradecano con temperatura de condensación normal de 254 °C), que los productos fluidos detectados presentan todos ellos temperaturas de ebullición inferiores a la de este reactante y que la mezcla se encuentra diluida con un portador (N<sub>2</sub>) en una alta proporción molar de inerte a reactante (9:1), se puede concluir que difícilmente se producirá condensación de los vapores con las altas temperaturas fijadas sobre las superficies de las conducciones. Así, para las condiciones experimentales fijadas en esta investigación, no se encontró ninguna evidencia que mostrara existencia de condensación.

### 3.5.3 CRAQUEO TERMICO.

Con el propósito de estudiar la influencia de las reacciones homogéneas en el proceso global de desaparición del reactante, se han realizado diversos experimentos sin introducir catalizador en el reactor (experimentos en blanco). Las condiciones de operación han sido las mismas que se han utilizado cuando el catalizador se encuentra presente. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 3.5.2.

TABLA 3.5.2

*Grado de conversión instantáneo por craqueo térmico.*

<i>Reactante</i>	<i>X (%)</i>
n-Heptano	0.49
n-Decano	0.91
n-Dodecano	1.27
n-Tetradecano	1.52

Incluso en el caso más desfavorable (n-Tetradecano), el grado de conversión instantáneo alcanzado a la salida del reactor por craqueo térmico es tan sólo del 1.52 %. De este resultado se puede deducir que las conversiones debidas a la existencia de reacciones térmicas homogéneas, inherentes al dispositivo reactivo, son lo suficientemente pequeñas para afirmar que la reacción catalítica no vendrá prácticamente afectada por las reacciones térmicas.

Por otra parte, se realizaron diversas pruebas con el fin de estudiar la posible modificación de las muestras retenidas durante su permanencia en el interior de los loops. Las pruebas consistieron en repetir experimentos e inyectar las muestras retenidas modificando el tiempo de estancia en el loop. Los resultados indican que, para el nivel térmico presente en la válvula multiloop (260 °C), el tiempo de permanencia de la muestra no afecta ni a su nivel de conversión ni a los rendimientos de sus productos.

#### 3.5.4 PRUEBAS DE DIFUSION.

En los procesos en los que se llevan a cabo reacciones catalíticas heterogéneas, si se pretende que los resultados de actividad y selectividad de los estudios sean representativos de las propiedades del catalizador, las condiciones de operación deben permitir que los test catalíticos se verifiquen bajo un régimen controlado por la propia reacción química en la superficie del catalizador. En este sentido, resulta necesario disminuir el efecto de los procesos físicos de difusión

de reactantes y productos dentro y fuera de la partícula catalítica, a fin de evitar el control por parte de las etapas físicas en la velocidad global del proceso. En caso contrario, las expresiones correspondientes a la cinética del proceso resultarían mucho más complejas (Bradshaw & Davidson, 1969).

#### 3.5.4.1 Difusión externa.

Los efectos de la difusión externa desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula catalítica y viceversa surgen cuando el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar. El aumento del espesor de la película alrededor de la superficie externa del catalizador, donde se concentra la resistencia a la transferencia de materia, provoca una disminución del coeficiente de transferencia de materia, generando en su interior un gradiente de concentraciones de reactante y productos. En la presente investigación, la presencia de un inerte ( $N_2$ ) podría acentuar estas dificultades de difusión.

Un procedimiento experimental clásico para detectar el posible control de la difusión externa consiste en efectuar test catalíticos en los que el tiempo de contacto de la corriente de reactivos sea la misma, pero la velocidad lineal de paso del gas sea diferente (Corrigan, 1955). Aumentando la velocidad lineal del gas a través del lecho catalítico disminuye el espesor de la película alrededor de la interfase, disminuyendo la resistencia ejercida por ésta.

En la presente investigación se llevaron a cabo pruebas con los diferentes catalizadores y reactantes, en especial con los catalizadores más activos y n-Tetradecano (reactante más activo) con el fin de favorecer al máximo la reacción química frente a las etapas físicas.

De los resultados de estas pruebas se pudo concluir que con un caudal de gas portador de 100 ml/min (1 atm., 25 °C) y el correspondiente caudal molar de reactante descrito en la Tabla 3.5.1, no aparecían efectos de difusión externa, dado que para caudales superiores de gas portador-reactante, y aumentando la cantidad de catalizador para mantener el mismo tiempo de contacto, tanto el grado de conversión como la selectividad a productos permanecieron prácticamente constantes.

#### **3.5.4.2 Difusión interna.**

El control de la difusión en el interior de la partícula catalítica sobre el proceso global se acentúa cuando, siendo la reacción superficial muy rápida, el catalizador se encuentra en gránulos o pastillas grandes, o bien el diámetro de los poros de acceso es pequeño, en cuyo caso la difusión a través del catalizador disminuye pudiendo afectar al nivel de conversión alcanzado así como a la selectividad de productos.

En la práctica se suelen realizar ensayos valorando la velocidad global del proceso frente al tamaño de partícula del catalizador (Corrigan, 1955). Las pruebas realizadas en la presente investigación, al igual que se hizo para el estudio de la difusión externa, se han llevado a cabo con los catalizadores más activos y n-Tetradecano con el fin de favorecer al máximo la reacción química frente a las etapas físicas.

De los resultados de estas pruebas se pudo concluir que un tamaño de partícula catalítica comprendida en el intervalo 0.3-0.5 mm no provoca control de la difusión en el interior de la partícula, ya que tamaños más pequeños de partícula ofrecen conversiones y selectividades semejantes bajo las mismas condiciones de operación.

Este conjunto de experiencias indican que bajo las condiciones en que se han efectuado los test catalíticos a lo largo de esta investigación la etapa controlante ha sido la reacción química sobre la superficie del catalizador, pudiéndose despreñar las resistencias a la transferencia de materia en el interior y exterior de la partícula catalítica.

#### **3.5.5 REPRODUCIBILIDAD EXPERIMENTAL - REGENERACION.**

En la presente investigación se han realizado una serie de pruebas con el fin de estudiar la posibilidad de regenerar el catalizador tras un experimento para su reutilización en experimentos sucesivos.

Las pruebas consistieron, tras un proceso de purgado con nitrógeno con el fin de eliminar los hidrocarburos adsorbidos, en una regeneración del catalizador por combustión, mediante una corriente de aire sintético, del coque depositado durante la etapa de reacción. El catalizador se regeneraba "in situ" con el fin de evitar su total enfriamiento. Los intervalos de temperatura y tiempos de regeneración ensayados fueron 500-540 °C y 4-24 h. respectivamente.

Tras sucesivas etapas de reacción-regeneración se observaba como la actividad catalítica disminuía paulatinamente en las sucesivas etapas y de forma más acusada para los primeros instantes de reacción. Aunque el grado de conversión medio prácticamente no resulte afectado, las alteraciones a tiempos cortos pueden provocar modificaciones importantes en la determinación de las constantes cinéticas. En consecuencia, se optó por utilizar catalizador fresco en cada experimento, observando en estas condiciones una buena reproducibilidad experimental.

### **3.6 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO.**

En el presente apartado se describirá con detalle el proceso general seguido en la realización de los experimentos. Se pueden distinguir dos etapas características:

- Acondicionamiento - Activación del catalizador.
- Reacción.

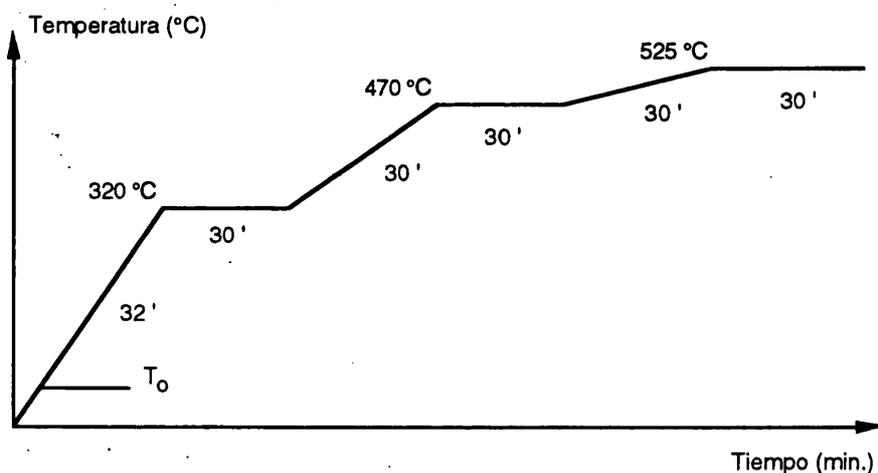
#### **3.6.1 ACONDICIONAMIENTO - ACTIVACION DEL CATALIZADOR.**

Con el fin de evitar la dispersión del catalizador en polvo por el interior del reactor y su pérdida a través de la placa porosa, se procede a la compactación de éste mediante un proceso de prensado. Posteriormente se fragmenta y se tamiza, seleccionando sólo las partículas de catalizador con un tamaño comprendido en el intervalo 0.3-0.5 mm. Una vez pesada la carga de catalizador deseada, se mezcla con 0.5 g de vidrio (0.3-0.5 mm), se homogeniza y se introduce en el reactor de tal forma que el lecho catalítico formado queda soportado por la placa porosa. Sobre este lecho se introducen 0.5 g de vidrio. Preparado el reactor, se instala en el interior del horno de calefacción y se conecta al precalentador y al cromatógrafo.

El acondicionamiento del catalizador se efectúa bajo una corriente de 100 ml/min de nitrógeno (1 atm., 25 °C), siguiendo el programa de temperaturas mostrado en la Figura 3.6.1. Durante el acondicionamiento, el control de temperatura se efectúa mediante la lectura de la temperatura de la pared interior del horno, a fin de evitar oscilaciones acusadas de temperatura en el interior del lecho catalítico provocadas por el retraso dinámico ejercido por el propio reactor.

**FIGURA 3.6.1**

***Acondicionamiento catalítico. Programa de temperaturas.***



Al tiempo que se acondiciona el catalizador se procede al calentamiento del vaporizador-precaldador cuya temperatura, no excediendo nunca a la temperatura del reactor, alcanza el valor final de 490 °C. Así mismo, se procede a la conexión de las cintas calefactoras de las líneas de conducción

**3.6.2 REACCION.**

Finalizado el proceso de acondicionamiento del catalizador, se pasa a controlar la temperatura del reactor a través de la temperatura del interior del lecho catalítico para, por una parte, fijar la temperatura exacta del catalizador (500 °C), y por otra, disponer de una respuesta más rápida del sistema calefactor frente a variaciones de la temperatura provocadas por la endotermicidad de la reacción de craqueo.

Manteniendo el flujo de 100 ml/min de gas portador y estabilizadas las temperaturas, se procede a la alimentación del hidrocarburo en fase líquida, cuyo caudal volumétrico depende del tipo de reactante (Tabla 3.5.1). El hidrocarburo se vaporiza en el vaporizador-precalentador y junto con el portador se precalienta hasta 490 °C. Los gases siguen hacia el reactor donde adquieren la temperatura final de 500 °C y reaccionan sobre el catalizador. Tras el reactor, los gases de salida pasan a través del cromatógrafo llenando el primer bucle de la válvula "multiloop". A la salida de ésta, un detector indica la llegada de la primera muestra de reacción correspondiente al tiempo cero de reacción. A partir de este instante, y mediante una secuencia programada sobre el propio cromatógrafo, la válvula gira sucesivamente, confinando las muestras de reacción correspondientes a los tiempos 0, 6, 18, 39, 90, 180, 330 y 600 segundos.

Una vez finalizada la reacción, se detiene la alimentación del hidrocarburo y se deja pasar el portador con el fin de limpiar el sistema a la vez que se desconectan los sistemas calefactores del precalentador y reactor.

Paralelamente se procede al análisis de las muestras retenidas en la válvula "multiloop" mediante otro programa secuencial de inyección de las muestras en el cromatógrafo.

---

## ***4. PRESENTACION DE RESULTADOS***

---

## 4. PRESENTACION DE RESULTADOS.

### 4.1 CALCULOS Y BALANCES.

Los detectores de ionización de llama (FID) y de conductividad térmica (TCD) del cromatógrafo producen señales proporcionales a la masa de muestra detectada, la cual queda representada por el área encerrada bajo el pico cromatográfico determinada por el integrador. Estas áreas deben, sin embargo, ser corregidas mediante factores de respuesta que dependen del tipo de producto y del detector utilizado.

En el caso del detector de ionización de llama las áreas se deben dividir por la sensibilidad relativa del compuesto (Tabla 3.4.1) para obtener el área real (Ec.[4.1]):

$$A_{cj} = \frac{A_j}{SR_j} \quad [4.1]$$

donde:

- $A_{cj}$       Área corregida del compuesto j en el FID.
- $A_j$         Área cromatográfica del compuesto j en el FID.
- $SR_j$       Sensibilidad relativa del compuesto j.

Mientras que en el detector de conductividad térmica, las áreas deben ser multiplicadas por el factor peso con el fin de obtener el área real (Ec.[4.2]):

$$A_{cj} = A_j \cdot WF_j \quad [4.2]$$

donde:

- $A_{cj}$       Área corregida del compuesto j en el TCD.
- $A_j$         Área cromatográfica del compuesto j en el TCD.
- $WF_j$       Factor peso del compuesto j.

El detector TCD se utiliza básicamente en esta investigación para la evaluación del hidrógeno, compuesto que no puede ser determinado mediante el detector FID. La razón másica de este componente, con respecto a otro tomado como referencia, se puede determinar para una muestra dada dividiendo el área corregida del hidrógeno por el área corregida del compuesto de referencia. Esta razón másica, determinada mediante el TCD, debe mantenerse en el análisis efectuado mediante el FID. Este hecho posibilita la determinación del área hipotética del H<sub>2</sub> sobre el FID una vez conocida el área del compuesto de referencia en este detector (Ec.[4.3]).

$$A_{cH_2} = \frac{A_{H_2} \cdot WF_{H_2}}{A_{REF} \cdot WF_{REF}} \cdot A_{REF} / SR_{REF} \quad [4.3]$$

Con el fin de reducir el error en la estima de este área se efectuó, para cada análisis, un promedio de las áreas de hidrógeno evaluadas tomando como componentes de referencia el metano, etileno, etano, propileno y propano.

La normalización de las áreas corregidas, incluida la correspondiente al hidrógeno, mediante la Ec.[4.4] suministra directamente la fracción másica de cada componente.

$$\omega_j(\%) = \frac{A_{cj}}{\sum_{j=1}^S A_{cj}} \cdot 100 \quad [4.4]$$

donde:

$\omega_j(\%)$  Fracción másica del compuesto j.

Las fracciones molares y los rendimientos másicos y molares se pueden obtener mediante las Ecs.[4.5-4.8] a partir de las fracciones másicas.

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{j=1}^S \frac{\omega_j(\%)}{M_j}} \cdot 100 \quad [4.5]$$

$$x_j(\%) = \frac{\omega_j(\%) \cdot \bar{M}}{M_j} \quad [4.6]$$

$$R_{m\acute{a}s_j}(\%) = \omega_j(\%) \quad [4.7]$$

$$R_{\text{mol},j}(\%) = \frac{R_{\text{más},j}(\%) \cdot M_K}{M_j} \quad [4.8]$$

donde:

$M_j$	Masa molecular del compuesto j (g/mol).
$\bar{M}$	Masa molecular media (g/mol).
$x_j$ (%)	Fracción molar del compuesto j.
$R_{\text{más},j}(\%)$	Rendimiento másico del producto j. (g. producto j obtenido/100 g. reactante alimentado).
$R_{\text{mol},j}(\%)$	Rendimiento molar del producto j. (mol. producto j obtenido/100 mol. reactante alimentado).
$M_K$	Masa molecular del reactante K.

El grado de conversión instantáneo y las selectividades másicas y molares se pueden determinar mediante las Ecs.[4.9-4.11].

$$X(\%) = 100 - \omega_K(\%) \equiv \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S R_{\text{más},j}(\%) \quad [4.9]$$

$$S_{\text{más},j}(\%) = \frac{R_{\text{más},j}(\%) \cdot 100}{X(\%)} \quad [4.10]$$

$$S_{\text{mol},j}(\%) = \frac{R_{\text{mol},j}(\%) \cdot 100}{X(\%)} \quad [4.11]$$

donde:

$\omega_K(\%)$	Fracción másica de reactante K en la muestra.
$X(\%)$	Grado de conversión instantáneo. (g. reactante K reaccionados/100 g. reactante K alimentados) (mol. reactante K reaccionados/100 mol. reactante K alimentados)
$S_{\text{más},j}(\%)$	Selectividad másica del producto j. (g. producto j obtenido/100 g. reactante reaccionado).
$S_{\text{mol},j}(\%)$	Selectividad molar del producto j. (mol. producto j obtenido/100 mol. reactante reaccionado).

Conocidas las selectividades molares y la fracción molar del reactante a la entrada del reactor, se puede calcular el factor de expansión de la reacción a través de las Ecs.[4.12-4.14].

$$\varepsilon = \delta \cdot x_{K_0} \quad [4.12]$$

$$\delta = \frac{S_{PF_{mol}}(\%)}{100} - 1 \quad [4.13]$$

$$S_{PF_{mol}}(\%) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K \\ j \neq \text{Coque}}}^S S_{mol_j}(\%) \quad [4.14]$$

donde:

$\varepsilon$	Coefficiente de expansión volumétrico.
$x_{K_0}$	Fracción molar de reactante K a la entrada del reactor.
$\delta$	Coefficiente $\delta$ (Incremento mol./mol reactante reaccionado).
$S_{PF_{mol}}(\%)$	Suma de selectividades molares de productos. (Mol. producto obtenido/100 mol. reactante reaccionado)

Por otra parte, los balances atómicos de carbono e hidrógeno se pueden determinar a partir de las selectividades molares de productos haciendo uso de las Ecs.[4.15] y [4.16], que determinan la selectividad a carbono e hidrógeno respectivamente, en la corriente de salida del reactor.

$$Sel.C = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S S_{mol_j}(\%) \cdot N_{C_j} \cdot \frac{1}{100} \quad [4.15]$$

$$Sel.H = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S S_{mol_j}(\%) \cdot N_{H_j} \cdot \frac{1}{100} \quad [4.16]$$

donde:

Sel.C	Selectividad atómica de carbono. (Átomos carbono obtenidos/molécula reactante reaccionada)
Sel.H	Selectividad atómica de hidrógeno. (Átomos hidrógeno obtenidos/molécula reactante reaccionada)
$N_{C_j}$	Número átomos de carbono en la molécula de producto j.
$N_{H_j}$	Número átomos de hidrógeno en la molécula de producto j.

Los balances de los elementos se cumplen satisfactoriamente si el resultado de las operaciones mostradas en las Ecs. [4.15] y [4.16] coincide con el número de carbonos e hidrógenos, respectivamente, de la molécula reactante.

En la Tabla 4.1.1 aparece parte de la información obtenida en una Hoja de Cálculo diseñada para la realización de los cálculos y comprobación de balances a partir de los análisis de una muestra y de las condiciones de operación.

En el dispositivo experimental diseñado, una vez comprobada la inexistencia de fugas y habiendo identificado todos los productos, el balance total de materia debe cumplirse al 100%. Sin embargo, los balances atómicos de carbono e hidrógeno pueden mostrar desviaciones de las esperadas si la fracción de algún componente ha sido mal determinada.

El coque es un producto de reacción que, como ya se ha citado en el capítulo de Introducción, queda desgraciadamente adsorbido sobre el propio catalizador. Por otra parte, el H<sub>2</sub> resultante de la reacción no se determina con el detector de ionización de llama, siendo necesaria la utilización complementaria de un detector de conductividad térmica. Sin embargo, como tales productos, deben ser cuantificadas sus contribuciones en los balances totales y atómicos. El diseño del dispositivo experimental permite realizar estudios en función del tiempo gracias a la toma de muestras en diferentes momentos de la reacción. Sin embargo, determinar experimentalmente la cantidad de coque depositado en un instante dado, obligaría a paralizar la reacción en ese instante, entrando en conflicto con los propósitos generales del diseño. Ahora bien, dado que el coque es el único producto que no es evaluado por análisis cromatográfico, los balances atómicos no se cumplirán si se le ignora. Este problema se resolvió con la Hoja de Cálculo antes citada mediante cálculos iterativos convergentes para la cantidad de coque depositada, a fin de cerrar los balances atómicos de los elementos. En aquellos catalizadores cuya producción de hidrógeno era insignificante, de tal forma que el TCD no revelaba la presencia de este tipo de producto, los cálculos iterativos se efectuaron sobre el coque. En contraposición, en los casos en los que la producción de coque era insignificante, traduciendo este fenómeno en una mínima pérdida de actividad catalítica, fue el hidrógeno el sometido al cálculo iterativo, contrastando en este caso el valor estimado con el valor experimental determinado mediante el detector TCD. En los casos intermedios, aquellos en los que se produce hidrógeno y coque de forma significativa, el hidrógeno fue calculado mediante el análisis cromatográfico, mientras que el coque fue sometido a la estimación por el proceso iterativo.

4. PRESENTACION DE RESULTADOS

TABLA 4.1.1

Hoja cálculo - Presentación de cálculos y balances.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
CRAQUEO HIDROCARBUROS								
Fecha =	23-5-91	F molar N2 (mola)	8 9399E-05					
Reactante =	C14	Qv ali liq. neces (m/h)	7 2149					
Temp (°C) =	500	Qv ali pertu. neces (m/h)	26 5908					
Cat tipo =	USY-24 48	Q vol ali liq. real (m/h)	7 2174					
Masa cat (g) =	0 0501	F molar aliq (mola)	7 7104E-06					
T O S (g) =	90	s mol aliq real =	0 1000					
Sobre pres (mmHg) =	85	IPalo P Parc aliq (mm Hg) =	84 528					
Q vol N2 ic stand l (m³/mh) =	100 00	ICalo Conc aliq (mol/m³) =	1 7538					
x mol aliq Set =	0 1000	M/F (g cat / moli) =	8497 75					
Qv ali liq pertu filtrado (m/h) =	26 8	WHSV:1 (g cat / kg ali) =	32 75					
		WHSV (g ali / g cat / s) =	0 03053					
		Coque CnHm (S/N) =	5					
		C/H (n/m) Coque =	0 8					
COMPONENTE	AREA	AREA COR	% Mas (%)	% Mol (%)	Rend Mas (%)	Rend Mol (%)	Select Mas (%)	Select Mol (%)
1 0 Hidrogeno	0	0	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000
2 1 Metano	2393	2487	0 1407	0 6517	0 1407	1 7397	0 1888	2 3487
2 2 Etano	8888	9894	0 5528	1 4843	0 5528	3 8893	0 7457	5 2734
2 3 Propano	2138	2204	0 1257	0 3108	0 1257	0 8293	0 1695	1 1188
2 4 n-Butano	184833	184833	10 5457	18 8233	10 5457	48 7183	14 2254	87 0889
2 5 i-Butano	85555	88883	3 8143	6 4284	3 8143	17 1815	5 1455	23 1487
2 6 n-Pentano	158233	158233	8 9091	11 3807	8 9091	30 4093	12 0178	41 0202
2 7 i-Pentano	85824	85824	3 7421	4 9584	3 7421	13 2319	5 0478	17 8400
2 8 1-Buteno	43747	43747	2 4848	3 3041	2 4848	8 8208	3 3851	11 8987
2 9 n-Buteno	80818	80850	3 3550	4 2907	3 3550	11 4945	4 5288	15 4515
3 0 1-2 Butano	56554	56554	3 2249	4 2714	3 2249	11 4031	4 3502	15 3825
3 1 c-2 Butano	41714	41714	2 3787	3 1505	2 3787	8 4108	3 2087	11 3457
3 2 3 Metil 1 Butano	4414	4414	0 2517	0 2887	0 2517	0 7120	0 3395	0 8804
3 3 i-Pentano	152898	145817	8 3038	8 5528	8 3038	22 8325	11 2011	30 7868
3 4 1-Penteno	7279	7279	0 4151	0 4388	0 4151	1 1741	0 5588	1 5838
3 5 2 Metil 1 Buteno	24888	24888	1 4078	1 4818	1 4078	3 8825	1 8891	5 3721
3 6 n-Penteno	30333	29088	1 6578	1 7073	1 6578	4 5585	2 2388	8 1485
3 7 1-2 Penteno	20730	20730	1 1821	1 2525	1 1821	3 3438	1 5848	4 5107
3 8 c-2 Penteno	11125	11125	0 6344	0 6722	0 6344	1 7945	0 8557	2 4207
3 9 2 Metil 2 Buteno	51157	51157	2 9172	3 0910	2 9172	8 2519	3 9351	11 1313
4 0 2 2 Dimetil Butano	788	788	0 0438	0 0378	0 0438	0 1003	0 0588	0 1355
4 1 4 Metil 1 Penteno	181	181	0 1033	0 0810	0 1033	0 2423	0 0138	0 0328
4 2 3 Metil 1 Penteno	2274	2274	0 1287	0 1145	0 1287	0 3057	0 1748	0 4123
4 3 CicloPentano	783	783	0 0181	0 0173	0 0181	0 0484	0 0217	0 0813
4 4 2 3 Dimetil Butano	12808	12438	0 7081	0 8115	0 7081	1 8325	0 8588	2 2022
4 5 4 Metil c-2 Penteno	2332	2332	0 1330	0 1174	0 1330	0 3139	0 1794	0 4228
4 6 2 Metil Penteno	48878	48548	2 8544	2 2880	2 8544	8 1107	3 5808	8 2430
4 7 4 Metil 1-2 Penteno	2853	2853	0 1614	0 1337	0 1614	0 3888	0 2042	0 4814
4 8 3 Metil Penteno	29141	28020	1 5978	1 3778	1 5978	3 8784	2 1553	4 8819
4 9 2 Metil 1 Penteno	5115	5115	0 2917	0 2373	0 2917	0 6876	0 3935	0 8273
5 0 1-Hexano	852	831	0 0474	0 0418	0 0474	0 1197	0 0639	0 1507
5 1 n-Hexano	18728	18181	1 0387	0 8840	1 0387	2 3887	1 3885	3 2195
5 2 1-(c)-3 Hexano	2887	2887	0 1703	0 1504	0 1703	0 4015	0 2288	0 5418
5 3 1-2 Hexano	4485	4485	0 2558	0 2258	0 2558	0 6029	0 3450	0 8132
5 4 2 Metil 2 Penteno	7948	7948	0 4532	0 4002	0 4532	1 0884	0 6114	1 4412
5 5 3 Metil c-2 Penteno	4739	4739	0 2702	0 2388	0 2702	0 6370	0 3645	0 8593
5 6 c-2 Hexano	2428	2428	0 1385	0 1223	0 1385	0 3284	0 1888	0 4403
5 7 3 Metil 1-2 Penteno	7898	7898	0 4380	0 3878	0 4380	1 0348	0 5821	1 3958
5 8 2 2 Dimetil Penteno	2030	2030	0 1183	0 0882	0 1183	0 2302	0 1388	0 3108
5 9 2 4 Dimetil Penteno	4012	3933	0 2243	0 1883	0 2243	0 4441	0 2588	0 5880
6 0 2 2 3 Trimetil Butano	148	145	0 0082	0 0081	0 0082	0 0184	0 0112	0 0221
6 1 1 Metil CicloPentano	217	217	0 0124	0 0112	0 0124	0 0288	0 0167	0 0403
6 2 Benceno	1408	1258	0 0717	0 0682	0 0717	0 1822	0 0988	0 2458
6 3 3 3 Dimetil Pentano	241	234	0 0133	0 0098	0 0133	0 0284	0 0180	0 0358
6 4 CicloHexano	404	400	0 0228	0 0201	0 0228	0 0538	0 0308	0 0725
6 5 2 Metil Hexano	8275	8113	0 4828	0 3431	0 4828	0 8159	0 8240	1 2355
6 6 2 3 Dimetil Pentano	2111	2132	0 1218	0 0802	0 1218	0 2407	0 1840	0 3247
6 7 3 Metil Hexano	7091	6852	0 3984	0 2940	0 3984	0 7848	0 5348	1 0587
6 8 n-Ob C7	8288	8288	0 3575	0 2708	0 3575	0 7223	0 4822	0 8743
6 9 n-Heptano	7118	7118	0 4058	0 3010	0 4058	0 8038	0 5475	1 0840
7 0 Metil CicloHexano	488	484	0 0278	0 0208	0 0278	0 0558	0 0372	0 0752
7 1 2 5 Dimetil Hexano	444	440	0 0251	0 0183	0 0251	0 0435	0 0338	0 0587
7 2 2 4 Dimetil Hexano	875	885	0 0582	0 0385	0 0582	0 0875	0 0758	0 1318
7 3 Tolueno	10414	9733	0 5550	0 4478	0 5550	1 1950	0 7487	1 8120
7 4 2 3 Dimetil Hexano	273	278	0 0157	0 0102	0 0157	0 0273	0 0212	0 0388
7 5 2 Metil Heptano	1838	1833	0 1078	0 0702	0 1078	0 1875	0 1455	0 2529
7 6 4 Metil Heptano	745	735	0 0418	0 0271	0 0418	0 0723	0 0582	0 0978
7 7 3 4 Dimetil Hexano	122	123	0 0070	0 0048	0 0070	0 0122	0 0095	0 0185
7 8 3 Metil Heptano	2315	2292	0 1307	0 0850	0 1307	0 2270	0 1783	0 3082
7 9 n-Octano	5018	5171	0 2948	0 1918	0 2948	0 5121	0 3878	0 8808
8 0 Etil Benceno	1082	1050	0 0598	0 0418	0 0598	0 1118	0 0808	0 1510
8 1 2 3 Dimetil Heptano	0	0	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000
8 2 m-p-Xileno	18225	17898	1 0082	0 7884	1 0082	1 8858	1 3814	2 5439
8 3 4 Metil Octano	783	783	0 0448	0 0258	0 0448	0 0891	0 0602	0 0932
8 4 o-Xileno	5335	5230	0 2883	0 2088	0 2883	0 5573	0 4023	0 7518
8 5 n-Nonano	3282	3328	0 1898	0 1100	0 1898	0 2838	0 2588	0 3880
8 6 1 Etil 3 Metil Benceno	2388	2382	0 1347	0 0833	0 1347	0 2224	0 1817	0 2889
8 7 1 Etil 4 Metil Benceno	897	897	0 0512	0 0318	0 0512	0 0844	0 0680	0 1139
8 8 1 3 5 Trimetil Benceno	4170	4255	0 2428	0 1500	0 2428	0 4008	0 3273	0 5403
8 9 1 Etil 2 Metil Benceno	681	688	0 0381	0 0235	0 0381	0 0628	0 0514	0 0848
9 0 1 2 4 Trimetil Benceno	11570	11828	0 6802	0 4205	0 6802	1 1227	0 9175	1 5144
9 1 n-Decano	2284	2284	0 1281	0 0874	0 1281	0 1800	0 1741	0 2428
9 2 1 2 3 Trimetil Benceno	1820	1958	0 1117	0 0681	0 1117	0 1844	0 1507	0 2488
9 3 2 Etil 1 4 Dimetil Benceno	1238	1235	0 0704	0 0388	0 0704	0 1041	0 0950	0 1404
9 4 4 Etil 3 Dimetil Benceno	895	895	0 0339	0 0188	0 0339	0 0508	0 0458	0 0877
9 5 4 Etil 1 2 Dimetil Benceno	992	992	0 0588	0 0313	0 0588	0 0838	0 0763	0 1128
9 6 n-Undecano	1178	1178	0 0672	0 0318	0 0672	0 0853	0 0808	0 1150
9 7 1 2 4 5 Tetrametil Benceno	1795	1789	0 1024	0 0587	0 1024	0 1513	0 1381	0 2041
9 8 1 2 3 5 Tetrametil Benceno	2858	2858	0 1515	0 0888	0 1515	0 2238	0 2043	0 3020
9 9 1 2 3 4 Tetrametil Benceno	738	738	0 0420	0 0223	0 0420	0 0628	0 0588	0 0837
1 0 0 Acetileno	0	0	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000	0 0000
1 0 1 n-Dodecano	788	788	0 0448	0 0198	0 0448	0 0522	0 0605	0 0704
1 0 2 n-Tetradecano	453830	453830	25 8878	9 8883	25 8878	74 1324	100 0000	100 0000
1 0 3 Coque CnHm	43782	43782	2 4972	1 7480	2 4972	4 6684	3 3888	6 2947
1 0 4								
1 0 5								
1 0 6								
1 0 7								
1 0 8								
1 0 9								
Todos =		173860	100 000	100 000	0 000	188 985	0 000	225 225
Reactante =		453830	25 888	9 890	-74 132	-74 132	-100 000	-100 000
Todos s react =		130000	74 132	90 310	74 132	241 097	100 000	325 225

TABLA 4.1.1 cont.

Hoja cálculo - Presentación de cálculos y balances.

D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
116											
117	CALCULOS	23-5-91	C14								
118											
119	M mol medio(lit. agua)	(g/mol)									
120	M mol medio(lit. agua)	(g/mol)									
121	Rend. Más ó Men. Alimento										
122	Conversion Total (%)										
123	Conversion Total (%)										
124	Conversion Total (%)										
125	Conversion Total (%)										
126	Conversion Total (%)										
127	Conversion Total (%)										
128	Conversion Total (%)										
129	Conversion Total (%)										
130	Mol Fluido Tot./Mol Alim. (%)										
131	Mol Fluido Tot./Mol Al. Reac. (%)										
132	Mol. Prod. Flu./Mol. Al. Reac. (%)										
133	Inc. Mol. Flu./Mol. Reac. (Delta)										
134	Factor de expansión										
135	Bal. C. (A.I.C. Obt. Molec. Reacc.)										
136	Bal. H. (A.I.H. Obt. Molec. Reacc.)										
137											
138											
139											
140											
141											
142											
143											
144											
145											
146											
147											
148											
149											
150											
151											
152											
153	CONVERGENCIA										
154											
155	Bal. C. (A.I.C. Obt. Molec. Reacc.)										
156	Defecto Al. C. Molec. Reacc. =										
157	Rend. masico. Coque(g/g. All. %)										
158	Def. Rend. mas. Coque(g/g. All. %)										
159											

## 4.2 CONVERSIONES, RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES.

En el dispositivo experimental descrito en capítulo anterior se han realizado múltiples experimentos utilizando parafinas lineales (n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano) como reactantes y los catalizadores USY-24.46, USY-24.31, BETA y ZSM-5 descritos anteriormente.

Para cada combinación reactante-catalizador, fijadas las condiciones de temperatura y caudales descritos en el capítulo anterior, se realizaron diversos experimentos modificando la masa del catalizador a fin de trabajar a diferentes tiempos de contacto. Para cada uno de éstos, se obtuvieron 8 muestras de reacción a tiempos 0, 6, 18, 39, 90, 180, 330 y 600 segundos. Estas muestras fueron analizadas siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.4, mientras que los cálculos descritos en el Apartado 4.1 fueron realizados, para cada muestra, mediante la Hoja de Cálculo diseñada para tal fin. La Tabla 4.1.1 muestra como ejemplo los resultados de la aplicación de la misma a una muestra concreta.

Con el fin de presentar tan sólo la información más relevante para la consecución de la presente investigación, se han extraído los grados de conversión instantáneos junto con las condiciones de operación de los experimentos llevados a cabo con los diferentes catalizadores y reactantes, y se han presentado en las Tablas 4.2.1-4.2.16. En lo que se refiere a los resultados correspondientes a la distribución de productos (rendimientos y selectividades), algunos productos han sido agrupados en fracciones con el fin de facilitar el tratamiento de la información disponible. En las Tablas 4.2.17-4.2.80 aparecen los rendimientos molares de los productos en los experimentos realizados

TABLA 4.2.1

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
Catalizador: USY-24.46 // Reactante: C<sub>7</sub>

Catalizador = USY-24.46 Reactante = C <sub>7</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,717.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11199 [84,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1043								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,2597	0,2119	0,1877	0,1704	0,1551	0,1425	0,1325	0,1277
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11199 [84,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1003								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,4761	0,4203	0,3751	0,3308	0,2834	0,2414	0,2138	0,1934
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11226 [84,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,0949								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,7160	0,6543	0,5682	0,5095	-	-	0,2850	0,2417
Masa Catalizador [g] = 0,1002 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11239 [84,3 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,0897								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9288	0,8948	0,8083	0,7356	0,6277	0,5048	0,4178	0,3472

TABLA 4.2.2

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
Catalizador: USY-24.46 // Reactante: C<sub>10</sub>

Catalizador = USY-24.46 Reactante = C <sub>10</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,695.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11172 [83,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1515								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,6170	0,5644	0,4583	0,4032	0,3204	0,2596	0,2138	0,1932
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11199 [84,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1462								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,8927	0,8198	0,6686	0,5508	0,4552	0,3735	0,3000	0,2599
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11226 [84,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1413								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9770	0,9362	0,8523	0,7357	0,5976	0,4660	0,3799	0,3093
Masa Catalizador [g] = 0,1001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11239 [84,3 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1373								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9997	0,9925	0,9683	0,8969	0,7766	0,6295	0,5121	0,3914

TABLA 4.2.3

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: C<sub>12</sub>

Catalizador = USY-24.46 Reactante = C <sub>12</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7.678.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11172 [83,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1901								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,8025	0,7170	0,5554	0,4816	0,4049	0,3244	0,2688	0,2396
Masa Catalizador [g] = 0,0250 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11199 [84,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1857								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9340	0,8811	0,7538	0,6372	0,5114	0,4214	0,3390	0,2758
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11199 [84,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1818								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9967	0,9786	0,9360	0,8626	0,6788	0,5516	0,4480	0,3399
Masa Catalizador [g] = 0,1001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11239 [84,3 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1725								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9999	0,9978	0,9872	0,9461	0,8390	0,6674	0,4747	-

TABLA 4.2.4

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: C<sub>14</sub>

Catalizador = USY-24.46 Reactante = C <sub>14</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,710.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0065 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11212 [84,1 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2264								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,6427	0,5926	0,4998	0,3873	0,3159	0,2374	0,2046	0,1817
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11252 [84,4 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2290								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,8977	0,8550	0,7607	0,6092	0,4801	0,3859	0,2948	0,2582
Masa Catalizador [g] = 0,0250 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11252 [84,4 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2197								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9625	0,8884	0,7948	0,6650	0,5441	0,4265	0,3286	-
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2172								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9992	0,9930	0,9739	0,9304	0,7413	0,5767	0,4363	0,3431
Masa Catalizador [g] = 0,1002 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2152								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9999	0,9992	0,9921	0,9664	0,8475	0,6915	0,4998	0,3759

TABLA 4.2.5

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
 Catalizador: USY-24.31 // Reactante: C<sub>7</sub>

Catalizador = USY-24.31 Reactante = C <sub>7</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,717.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,2003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1280								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,1030	0,1002	0,0968	0,0964	0,0960	0,0954	0,0952	0,0951
Masa Catalizador [g] = 0,4001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1155								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,1867	0,1745	0,1704	0,1674	0,1647	0,1629	0,1624	0,1621
Masa Catalizador [g] = 0,8001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11319 [84,9 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1062								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,3557	0,3265	0,3062	0,2931	0,2787	0,2676	0,2626	0,2594

TABLA 4.2.6

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
 Catalizador: USY-24.31 // Reactante: C<sub>10</sub>

Catalizador = USY-24.31 Reactante = C <sub>10</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,695.10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0503 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11172 [83,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1551								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,2385	0,2069	0,1577	0,1390	0,1254	0,1163	0,1132	0,1124
Masa Catalizador [g] = 0,1003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11279 [84,6 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1575								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,4694	0,3975	0,3443	0,3208	0,2954	0,2778	0,2729	0,2699
Masa Catalizador [g] = 0,2002 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1535								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,7790	0,7134	0,5893	0,5416	0,4883	0,4583	0,4433	0,4309
Masa Catalizador [g] = 0,4003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1487								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9545	0,9131	0,8337	0,7406	0,6466	0,5811	0,5473	0,5051

TABLA 4.2.7

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: C<sub>12</sub>

Catalizador = USY-24.31 Reactante = C <sub>12</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,678 · 10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0252 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11252 [84,4 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,1964								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,3240	0,2956	0,2694	0,2513	0,2384	0,2328	0,2296	0,2253
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11226 [84,2 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,1951								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,6758	0,5929	0,5263	0,4902	0,4487	0,4231	0,4111	0,4032
Masa Catalizador [g] = 0,1003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11279 [84,6 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,1944								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9045	0,8388	0,7356	0,6640	0,6108	0,5783	0,5557	0,5309
Masa Catalizador [g] = 0,2001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,1928								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9803	0,9313	0,8652	0,8191	0,7731	0,7327	0,6927	0,6475

TABLA 4.2.8

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: C<sub>14</sub>

Catalizador = USY-24.31 Reactante = C <sub>14</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,710 · 10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0254 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,2285								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,6733	0,5870	0,4803	0,4516	0,4361	0,4182	0,3932	-
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11319 [84,9 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,2289								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9176	0,8329	0,6893	0,6560	0,6374	0,6156	0,5893	0,5498
Masa Catalizador [g] = 0,1004 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11359 [85,2 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,2295								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9849	0,9548	0,8785	0,8214	0,7874	0,7528	0,7162	0,6540
Masa Catalizador [g] = 0,2003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11372 [85,3 mmHg] Factor Expansión (ε) = 0,2255								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9998	0,9890	0,9667	0,9392	0,9054	0,8676	0,8227	0,7693

TABLA 4.2.9

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
Catalizador: BETA // Reactante: C<sub>7</sub>

Catalizador = BETA Reactante = C <sub>7</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,717 · 10 <sup>-6</sup>									
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1181									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,2662	0,2159	0,1896	0,1773	0,1641	0,1545	0,1481	0,1398	
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1181									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,4595	0,4035	0,3337	0,3072	0,2801	0,2600	0,2403	0,2281	
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1166									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,7233	0,6283	0,5489	0,4951	0,4461	0,4088	0,3788	0,3565	
Masa Catalizador [g] = 0,1004 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1150									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,9152	0,8354	0,7393	0,6700	0,6146	0,5658	0,5252	0,4899	

TABLA 4.2.10

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
Catalizador: BETA // Reactante: C<sub>10</sub>

Catalizador = BETA Reactante = C <sub>10</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,695 · 10 <sup>-6</sup>									
Masa Catalizador [g] = 0,0065 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11239 [84,3 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1705									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,4126	0,3879	0,3714	0,3489	0,3214	0,2941	0,2818	0,2615	
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1692									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,6819	0,6170	0,5762	0,5381	0,5118	0,4836	0,4574	0,4466	
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1711									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,9074	0,8535	0,8075	0,7620	0,7256	0,6932	0,6688	0,6480	
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11332 [85,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1714									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,9878	0,9692	0,9333	0,9039	0,8766	0,8447	0,8169	0,7914	

TABLA 4.2.11

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
 Catalizador: BETA // Reactante: C<sub>12</sub>

Catalizador = BETA Reactante = C <sub>12</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,678 · 10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0065 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11239 [84,3 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2156								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,5193	0,4930	0,4507	0,4345	0,4178	0,4033	0,3975	0,3962
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2167								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,7694	0,7337	0,6788	0,6543	0,6327	-	0,5960	0,5879
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11319 [84,9 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2174								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9364	0,9118	0,8739	0,8483	0,8270	0,8002	0,7841	0,7740
Masa Catalizador [g] = 0,0503 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11346 [85,1 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2174								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9957	0,9855	0,9753	0,9652	0,9547	0,9413	0,9243	0,9076

TABLA 4.2.12

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.  
 Catalizador: BETA // Reactante: C<sub>14</sub>

Catalizador = BETA Reactante = C <sub>14</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,710 · 10 <sup>-6</sup>								
Masa Catalizador [g] = 0,0065 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2545								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,5502	0,5169	0,4937	0,4827	0,4688	0,4523	0,4429	0,4179
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11332 [85,0 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2565								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,7851	0,7478	0,7162	0,6980	0,6853	0,6630	0,6533	0,6489
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11386 [85,4 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2577								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9498	0,9341	0,9225	0,9109	0,9008	0,8873	0,8732	0,8588
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11426 [85,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2614								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,9969	0,9961	0,9947	0,9922	0,9895	0,9846	0,9782	-

TABLA 4.2.13

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: C<sub>7</sub>

Catalizador = ZSM-5 Reactante = C <sub>7</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = $7,717 \cdot 10^{-6}$								
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11252 [84,4 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1412								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,1295	0,1258	0,1251	0,1243	0,1236	0,1231	0,1230	0,1228
Masa Catalizador [g] = 0,1003 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11279 [84,6 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1498								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,2560	0,2453	0,2413	0,2389	0,2367	0,2360	0,2355	0,2346
Masa Catalizador [g] = 0,2002 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1413								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,4802	0,4588	0,4548	0,4513	0,4477	0,4463	0,4453	0,4450
Masa Catalizador [g] = 0,4001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11359 [85,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1415								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,7520	0,7186	0,7093	0,7053	0,7007	0,6989	0,6987	0,6981

TABLA 4.2.14

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: C<sub>10</sub>

Catalizador = ZSM-5 Reactante = C <sub>10</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = $7,695 \cdot 10^{-6}$								
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11212 [84,1 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,1968								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,2127	0,2091	0,2064	0,2044	0,2026	0,2008	0,1998	0,1999
Masa Catalizador [g] = 0,0502 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2001								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,4053	0,3914	0,3836	0,3796	0,3740	0,3690	0,3677	0,3678
Masa Catalizador [g] = 0,1001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2018								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,6731	0,6539	0,6403	0,6331	0,6249	0,6206	0,6179	0,6192
Masa Catalizador [g] = 0,2001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11306 [84,8 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2042								
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600
X	0,8904	0,8816	0,8704	0,8645	0,8574	0,8528	0,8537	0,8521

TABLA 4.2.15

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: C<sub>12</sub>

Catalizador = ZSM-5 Reactante = C <sub>12</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,678.10 <sup>-6</sup>									
Masa Catalizador [g] = 0,0126 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11186 [83,9 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2413									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,2154	0,2134	0,2050	0,2024	0,1992	0,1973	0,1970	0,1968	
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11186 [84,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2463									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,3864	0,3759	0,3703	0,3656	0,3616	0,3607	0,3603	0,3594	
Masa Catalizador [g] = 0,0505 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11319 [84,9 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2459									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,6683	0,6496	0,6347	0,6291	0,6232	0,6197	0,6184	0,6174	
Masa Catalizador [g] = 0,1001 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11359 [85,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2413									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,8812	0,8640	0,8483	0,8445	0,8401	0,8373	0,8365	0,8353	

TABLA 4.2.16

Condiciones experimentales y conversiones instantáneas X.

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: C<sub>14</sub>

Catalizador = ZSM-5 Reactante = C <sub>14</sub> Temperatura [K] = 773 Flujo molar A [mol/s] = 7,710.10 <sup>-6</sup>									
Masa Catalizador [g] = 0,0066 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11226 [84,2 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2768									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,1535	0,1511	0,1478	0,1435	0,1386	0,1358	0,1353	-	
Masa Catalizador [g] = 0,0125 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11266 [84,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2760									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,3770	0,3428	0,3066	0,2965	0,2872	0,2820	0,2807	-	
Masa Catalizador [g] = 0,0251 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11292 [84,7 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2870									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,5927	0,5584	0,5346	0,5292	0,5235	0,5229	0,5212	0,5193	
Masa Catalizador [g] = 0,0501 Pres. Parc. P <sub>A0</sub> [Pa] = 11399 [85,5 mmHg] Factor Expansión (E) = 0,2955									
TOS (s)	0	6	18	39	90	180	330	600	
X	0,8416	0,8068	0,7945	0,7891	0,7831	0,7805	0,7791	-	

TABLA 4.2.17

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (τ): 2.822 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0044	0.0033	0.0033	0.0032	0.0028	0.0029	0.0027	0.0036
Etano	0.0087	0.0062	0.0064	0.0060	0.0053	0.0053	0.0052	0.0060
Etileno	0.0128	0.0107	0.0085	0.0074	0.0066	0.0060	0.0056	0.0058
Propano	0.1199	0.1007	0.0853	0.0770	0.0695	0.0621	0.0568	0.0551
Propileno	0.1608	0.1254	0.1163	0.1056	0.0957	0.0888	0.0830	0.0757
n-Butano	0.0479	0.0386	0.0348	0.0318	0.0289	0.0267	0.0247	0.0237
i-Butano	0.0723	0.0616	0.0524	0.0468	0.0438	0.0397	0.0368	0.0336
nC4=	0.0488	0.0370	0.0357	0.0332	0.0301	0.0283	0.0273	0.0282
i-Buteno	0.0338	0.0257	0.0254	0.0230	0.0210	0.0200	0.0189	0.0190
n-Pentano	0.0047	0.0037	0.0033	0.0031	0.0026	0.0026	0.0022	0.0025
i-Pentano	0.0076	0.0067	0.0054	0.0048	0.0045	0.0040	0.0038	0.0035
nC5=	0.0021	0.0016	0.0012	0.0013	0.0012	0.0008	0.0007	0.0012
bC5=	0.0043	0.0039	0.0031	0.0029	0.0024	0.0023	0.0022	0.0026
n-Hexano	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0003	0.0007	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0002
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0000	0.0004	0.0003	0.0002	0.0004	0.0002	0.0002	0.0000
C7=	0.0008	0.0005	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0000
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Tolueno	0.0009	0.0009	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0003	0.0004
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0011	0.0011	0.0007	0.0005	0.0006	0.0003	0.0000	0.0003
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0.2597	0.2119	0.1877	0.1704	0.1551	0.1425	0.1325	0.1277

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.18

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (τ): 5.667 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0067	0.0055	0.0053	0.0044	0.0043	0.0045	0.0038	0.0055
Etano	0.0124	0.0091	0.0087	0.0075	0.0072	0.0078	0.0066	0.0085
Etileno	0.0292	0.0260	0.0200	0.0149	0.0126	0.0108	0.0093	0.0094
Propano	0.2536	0.2184	0.1866	0.1606	0.1345	0.1100	0.0975	0.0859
Propileno	0.2514	0.2214	0.2072	0.1804	0.1577	0.1407	0.1244	0.1112
n-Butano	0.0848	0.0757	0.0674	0.0610	0.0524	0.0446	0.0395	0.0351
i-Butano	0.1436	0.1339	0.1173	0.1060	0.0902	0.0738	0.0666	0.0559
nC4=	0.0723	0.0591	0.0578	0.0518	0.0465	0.0429	0.0377	0.0371
i-Buteno	0.0477	0.0385	0.0386	0.0347	0.0310	0.0288	0.0252	0.0287
n-Pentano	0.0081	0.0069	0.0062	0.0057	0.0049	0.0041	0.0038	0.0036
i-Pentano	0.0167	0.0161	0.0139	0.0122	0.0098	0.0078	0.0068	0.0059
nC5=	0.0035	0.0030	0.0028	0.0023	0.0019	0.0017	0.0012	0.0016
bC5=	0.0088	0.0074	0.0069	0.0053	0.0048	0.0035	0.0033	0.0021
n-Hexano	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001
bC6=	0.0012	0.0016	0.0012	0.0012	0.0009	0.0006	0.0005	0.0004
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0005	0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0000	0.0009	0.0009	0.0010	0.0008	0.0007	0.0005	0.0001
C7=	0.0000	0.0003	0.0004	0.0011	0.0007	0.0011	0.0007	0.0004
Benceno	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0001
Tolueno	0.0027	0.0031	0.0022	0.0020	0.0017	0.0014	0.0012	0.0012
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0032	0.0053	0.0028	0.0022	0.0016	0.0012	0.0011	0.0008
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0000	0.0009	0.0007	0.0004	0.0005	0.0002	0.0002	0.0003
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0116	0.0069	0.0053	0.0051	0.0036	0.0015	0.0016	0.0002
X**	0.4761	0.4203	0.3751	0.3308	0.2834	0.2414	0.2138	0.1934

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.19

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 11.362 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
Metano	0.0094	0.0088	0.0090	0.0083	-	-	0.0063	0.0064
Etano	0.0138	0.0121	0.0123	0.0116	-	-	0.0092	0.0083
Etileno	0.0619	0.0511	0.0360	0.0290	-	-	0.0150	0.0118
Propano	0.4137	0.3773	0.3043	0.2650	-	-	0.1276	0.1118
Propileno	0.2947	0.2553	0.2625	0.2447	-	-	0.1558	0.1275
n-Butano	0.1271	0.1166	0.1011	0.0924	-	-	0.0512	0.0427
i-Butano	0.2592	0.2444	0.2013	0.1807	-	-	0.1025	0.0812
nC4=	0.0675	0.0594	0.0661	0.0618	-	-	0.0416	0.0377
i-Buteno	0.0430	0.0381	0.0417	0.0399	-	-	0.0267	0.0284
n-Pentano	0.0115	0.0109	0.0095	0.0086	-	-	0.0047	0.0041
i-Pentano	0.0326	0.0311	0.0248	0.0216	-	-	0.0105	0.0088
nC5=	0.0041	0.0034	0.0035	0.0032	-	-	0.0018	0.0017
bC5=	0.0094	0.0084	0.0082	0.0073	-	-	0.0031	0.0038
n-Hexano	0.0009	0.0010	0.0008	0.0006	-	-	0.0000	0.0002
bC6	0.0036	0.0037	0.0029	0.0024	-	-	0.0008	0.0009
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0001
bC6=	0.0006	0.0006	0.0005	0.0000	-	-	0.0000	0.0003
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0013	0.0014	0.0014	0.0012	-	-	0.0016	0.0008
C7=	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000	-	-	0.0013	0.0001
Benceno	0.0020	0.0016	0.0007	0.0005	-	-	0.0000	0.0002
Tolueno	0.0088	0.0080	0.0057	0.0048	-	-	0.0030	0.0026
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
ArC8	0.0070	0.0068	0.0060	0.0055	-	-	0.0032	0.0018
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
ArC9	0.0015	0.0015	0.0016	0.0014	-	-	0.0017	0.0007
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0352	0.0351	0.0203	0.0164	-	-	0.0020	0.0026
X**	0.7160	0.6543	0.5682	0.5095	-	-	0.2850	0.2417

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.20

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 22.706 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0153	0.0177	0.0163	0.0156	0.0153	0.0146	0.0126	0.0133
Etano	0.1809	0.0204	0.0182	0.0174	0.0159	0.0146	0.0125	0.0132
Etileno	0.1026	0.0972	0.0715	0.0541	0.0406	0.0298	0.0233	0.0196
Propano	0.5613	0.5796	0.4880	0.4272	0.3459	0.2593	0.2024	0.1601
Propileno	0.2276	0.2435	0.2601	0.2546	0.2365	0.2181	0.1981	0.1734
n-Butano	0.1526	0.1607	0.1448	0.1315	0.1116	0.0882	0.0727	0.0593
i-Butano	0.3319	0.3546	0.3203	0.2965	0.2549	0.2030	0.1659	0.1300
nC4=	0.0451	0.0489	0.0552	0.0542	0.0516	0.0504	0.0485	0.0472
i-Buteno	0.0289	0.0312	0.0340	0.0332	0.0314	0.0294	0.0278	0.0328
n-Pentano	0.0126	0.0138	0.0130	0.0119	0.0100	0.0079	0.0064	0.0056
i-Pentano	0.0395	0.0423	0.0403	0.0365	0.0309	0.0227	0.0177	0.0136
nC5=	0.0029	0.0030	0.0030	0.0028	0.0025	0.0020	0.0019	0.0019
bC5=	0.0066	0.0066	0.0074	0.0066	0.0058	0.0047	0.0039	0.0042
n-Hexano	0.0008	0.0009	0.0012	0.0010	0.0009	0.0007	0.0005	0.0003
bC6	0.0039	0.0045	0.0050	0.0047	0.0042	0.0030	0.0024	0.0016
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
bC6=	0.0003	0.0004	0.0006	0.0004	0.0004	0.0002	0.0000	0.0004
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0009	0.0011	0.0015	0.0015	0.0017	0.0019	0.0017	0.0004
C7=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Benceno	0.0040	0.0032	0.0019	0.0016	0.0010	0.0006	0.0006	0.0004
Tolueno	0.0134	0.0141	0.0120	0.0107	0.0088	0.0073	0.0064	0.0056
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0074	0.0082	0.0090	0.0086	0.0077	0.0055	0.0042	0.0029
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0012	0.0013	0.0016	0.0016	0.0017	0.0015	0.0013	0.0011
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.1035	0.0778	0.0569	0.0497	0.0374	0.0234	0.0141	0.0071
X**	0.9288	0.8948	0.8083	0.7356	0.6277	0.5048	0.4178	0.3472

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.21

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 2.823 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0056	0.0061	0.0057	0.0055	0.0051	0.0046	0.0043	0.0049
Etano	0.0066	0.0068	0.0064	0.0055	0.0052	0.0050	0.0045	0.0054
Etileno	0.0622	0.0502	0.0342	0.0266	0.0202	0.0163	0.0135	0.0132
Propano	0.2762	0.2343	0.1693	0.1376	0.0887	0.0668	0.0522	0.0536
Propileno	0.3635	0.3398	0.2946	0.2523	0.2147	0.1801	0.1502	0.1230
n-Butano	0.1094	0.0965	0.0736	0.0632	0.0482	0.0374	0.0298	0.0263
i-Butano	0.2645	0.2236	0.1551	0.1297	0.0923	0.0667	0.0512	0.0417
nC4=	0.1103	0.1085	0.1001	0.0908	0.0782	0.0667	0.0573	0.0502
i-Buteno	0.0611	0.0591	0.0537	0.0479	0.0399	0.0341	0.0289	0.0306
n-Pentano	0.0328	0.0320	0.0284	0.0261	0.0215	0.0178	0.0150	0.0135
i-Pentano	0.1125	0.1098	0.0931	0.0860	0.0687	0.0545	0.0432	0.0356
nC5=	0.0185	0.0197	0.0204	0.0200	0.0185	0.0169	0.0153	0.0153
bC5=	0.0405	0.0429	0.0444	0.0429	0.0401	0.0362	0.0322	0.0316
n-Hexano	0.0091	0.0099	0.0096	0.0097	0.0089	0.0076	0.0069	0.0061
bC6	0.0234	0.0254	0.0262	0.0270	0.0250	0.0209	0.0171	0.0146
nC6=	0.0018	0.0021	0.0022	0.0023	0.0032	0.0021	0.0025	0.0035
bC6=	0.0074	0.0091	0.0092	0.0097	0.0103	0.0102	0.0090	0.0098
n-Heptano	0.0018	0.0020	0.0022	0.0021	0.0020	0.0019	0.0016	0.0019
bC7	0.0032	0.0035	0.0032	0.0030	0.0021	0.0022	0.0019	0.0018
C7=	0.0004	0.0006	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0003
Benceno	0.0015	0.0010	0.0005	0.0004	0.0005	0.0000	0.0000	0.0002
Tolueno	0.0097	0.0080	0.0053	0.0044	0.0031	0.0023	0.0017	0.0014
n-Octano	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0124	0.0119	0.0085	0.0074	0.0045	0.0030	0.0018	0.0015
n-Nonano	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009	0.0008	0.0010	0.0010
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0043	0.0048	0.0043	0.0046	0.0043	0.0028	0.0020	0.0008
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0001	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0001	0.0003
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0360	0.0269	0.0145	0.0103	0.0025	0.0003	0.0000	0.0002
X**	0.6170	0.5644	0.4583	0.4032	0.3204	0.2596	0.2138	0.1932

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.22

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 5.683 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0093	0.0104	0.0100	0.0087	0.0081	0.0073	0.0064	0.0071
Etano	0.0100	0.0105	0.0089	0.0077	0.0069	0.0065	0.0058	0.0066
Etileno	0.0997	0.0759	0.0488	0.0350	0.0282	0.0231	0.0187	0.0169
Propano	0.4330	0.3538	0.2449	0.1809	0.1262	0.0970	0.0749	0.0707
Propileno	0.4089	0.3954	0.3616	0.3194	0.2848	0.2417	0.2055	0.1593
n-Butano	0.1686	0.1467	0.1097	0.0849	0.0680	0.0540	0.0417	0.0334
i-Butano	0.4499	0.3720	0.2510	0.1806	0.1408	0.1055	0.0771	0.0567
nC4=	0.1133	0.1216	0.1259	0.1177	0.1056	0.0924	0.0789	0.0634
i-Buteno	0.0630	0.0638	0.0631	0.0578	0.0503	0.0439	0.0381	0.0399
n-Pentano	0.0477	0.0471	0.0418	0.0355	0.0303	0.0249	0.0204	0.0170
i-Pentano	0.1777	0.1818	0.1568	0.1299	0.1061	0.0843	0.0643	0.0481
nC5=	0.0163	0.0201	0.0243	0.0248	0.0235	0.0221	0.0197	0.0192
bC5=	0.0355	0.0434	0.0524	0.0537	0.0503	0.0468	0.0424	0.0393
n-Hexano	0.0121	0.0143	0.0145	0.0140	0.0124	0.0109	0.0093	0.0078
bC6	0.0371	0.0466	0.0493	0.0455	0.0395	0.0331	0.0245	0.0197
nC6=	0.0011	0.0026	0.0034	0.0041	0.0039	0.0039	0.0035	0.0037
bC6=	0.0050	0.0079	0.0125	0.0129	0.0137	0.0128	0.0112	0.0283
n-Heptano	0.0020	0.0024	0.0028	0.0029	0.0026	0.0024	0.0023	0.0025
bC7	0.0046	0.0053	0.0054	0.0048	0.0041	0.0036	0.0030	0.0027
C7=	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0001	0.0002
Benceno	0.0032	0.0018	0.0009	0.0006	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003
Tolueno	0.0182	0.0149	0.0094	0.0067	0.0053	0.0041	0.0029	0.0021
n-Octano	0.0004	0.0005	0.0006	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006
bC8	0.0000	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0203	0.0206	0.0156	0.0107	0.0079	0.0051	0.0032	0.0021
n-Nonano	0.0002	0.0003	0.0005	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0010
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0066	0.0080	0.0084	0.0082	0.0056	0.0050	0.0032	0.0013
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0006	0.0008	0.0012	0.0013	0.0013	0.0009	0.0005	0.0005
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0780	0.0581	0.0301	0.0158	0.0072	0.0026	0.0001	0.0000
X**	0.8927	0.8198	0.6686	0.5508	0.4552	0.3735	0.3000	0.2599

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.23

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 11.392 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0140	0.0158	0.0163	0.0151	0.0136	0.0132	0.0108	0.0108
Etano	0.0139	0.0150	0.0137	0.0114	0.0093	0.0083	0.0072	0.0079
Etileno	0.1418	0.1123	0.0805	0.0593	0.0400	0.0322	0.0259	0.0220
Propano	0.5872	0.4967	0.3684	0.2790	0.1896	0.1412	0.0989	0.0907
Propileno	0.3271	0.3373	0.3749	0.3574	0.2998	0.2712	0.2462	0.1878
n-Butano	0.2038	0.1844	0.1512	0.1216	0.1309	0.0660	0.0531	0.0408
i-Butano	0.5680	0.5124	0.3972	0.3029	0.2059	0.1481	0.1089	0.0772
nC4=	0.0735	0.0832	0.1091	0.1155	0.1085	0.1021	0.0916	0.0724
i-Buteno	0.0435	0.0460	0.0546	0.0543	0.0488	0.0454	0.0419	0.0463
n-Pentano	0.0464	0.0502	0.0498	0.0448	0.0353	0.0289	0.0238	0.0194
i-Pentano	0.1636	0.1919	0.2068	0.1894	0.1493	0.1152	0.0886	0.0641
nC5=	0.0080	0.0107	0.0170	0.0204	0.0218	0.0221	0.0214	0.0214
bC5=	0.0184	0.0243	0.0374	0.0441	0.0463	0.0471	0.0452	0.0440
n-Hexano	0.0089	0.0120	0.0156	0.0157	0.0142	0.0122	0.0106	0.0087
bC6	0.0231	0.0355	0.0541	0.0575	0.0547	0.0432	0.0354	0.0264
nC6=	0.0004	0.0008	0.0015	0.0020	0.0039	0.0037	0.0040	0.0041
bC6=	0.0019	0.0030	0.0068	0.0093	0.0116	0.0131	0.0122	0.0136
n-Heptano	0.0013	0.0019	0.0028	0.0031	0.0028	0.0027	0.0025	0.0027
bC7	0.0029	0.0041	0.0056	0.0058	0.0053	0.0043	0.0038	0.0034
C7=	0.0003	0.0006	0.0006	0.0007	0.0003	0.0006	0.0002	0.0003
Benceno	0.0056	0.0040	0.0020	0.0011	0.0009	0.0007	0.0006	0.0010
Tolueno	0.0245	0.0226	0.0170	0.0128	0.0088	0.0066	0.0051	0.0036
n-Octano	0.0002	0.0003	0.0006	0.0007	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007
bC8	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001
ArC8	0.0180	0.0213	0.0226	0.0189	0.0125	0.0080	0.0056	0.0034
n-Nonano	0.0000	0.0001	0.0003	0.0004	0.0006	0.0008	0.0008	0.0009
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0041	0.0060	0.0089	0.0100	0.0087	0.0071	0.0053	0.0009
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0001	0.0005	0.0009	0.0014	0.0020	0.0016	0.0012	0.0010
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.1242	0.1048	0.0686	0.0446	0.0288	0.0115	0.0029	0.0038
X**	0.9770	0.9362	0.8523	0.7357	0.5976	0.4660	0.3799	0.3093

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.24

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 22.743 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0226	0.0262	0.0268	0.0280	0.0284	0.0247	0.0190	0.0187
Etano	0.0191	0.0211	0.0205	0.0187	0.0168	0.0131	0.0105	0.0112
Etileno	0.1735	0.1526	0.1247	0.0993	0.0729	0.0527	0.0400	0.0322
Propano	0.7206	0.6585	0.5347	0.4302	0.3025	0.2182	0.1649	0.1229
Propileno	0.2194	0.2340	0.2941	0.3283	0.3416	0.3174	0.2817	0.2265
n-Butano	0.2247	0.2142	0.1914	0.1625	0.1259	0.0950	0.0744	0.0533
i-Butano	0.6147	0.6010	0.5468	0.4585	0.3368	0.2402	0.1704	0.1093
nC4=	0.0451	0.0484	0.0643	0.0803	0.1004	0.1049	0.1026	0.0813
i-Buteno	0.0289	0.0295	0.0358	0.0395	0.0443	0.0448	0.0458	0.0540
n-Pentano	0.0417	0.0470	0.0528	0.0517	0.0460	0.0372	0.0308	0.0237
i-Pentano	0.1273	0.1568	0.2054	0.2216	0.2123	0.1692	0.1282	0.0850
nC5=	0.0042	0.0050	0.0080	0.0112	0.0169	0.0196	0.0218	0.0231
bC5=	0.0095	0.0113	0.0177	0.0246	0.0364	0.0417	0.0461	0.0475
n-Hexano	0.0056	0.0081	0.0128	0.0154	0.0165	0.0145	0.0128	0.0102
bC6	0.0125	0.0194	0.0371	0.0496	0.0637	0.0576	0.0477	0.0344
nC6=	0.0000	0.0000	0.0005	0.0009	0.0019	0.0024	0.0039	0.0041
bC6=	0.0004	0.0007	0.0018	0.0027	0.0079	0.0100	0.0125	0.0130
n-Heptano	0.0005	0.0009	0.0019	0.0029	0.0034	0.0032	0.0028	0.0030
bC7	0.0014	0.0028	0.0035	0.0045	0.0056	0.0054	0.0050	0.0044
C7=	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005
Benceno	0.0085	0.0074	0.0049	0.0028	0.0016	0.0014	0.0011	0.0014
Tolueno	0.0253	0.0272	0.0262	0.0221	0.0155	0.0116	0.0088	0.0059
n-Octano	0.0000	0.0001	0.0003	0.0005	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001
ArC8	0.0129	0.0161	0.0219	0.0236	0.0202	0.0150	0.0101	0.0056
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0004	0.0006	0.0007	0.0009
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0026	0.0033	0.0058	0.0081	0.0106	0.0105	0.0086	0.0049
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0000	0.0000	0.0004	0.0007	0.0016	0.0019	0.0021	0.0015
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.1599	0.1496	0.1214	0.0934	0.0582	0.0318	0.0158	0.0070
X**	0.9997	0.9925	0.9683	0.8969	0.7766	0.6295	0.5121	0.3914

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.25

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 2.831 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0080	0.0086	0.0079	0.0064	0.0064	0.0062	0.0051	0.0059
Etano	0.0077	0.0081	0.0068	0.0057	0.0055	0.0053	0.0046	0.0057
Etileno	0.0774	0.0518	0.0306	0.0229	0.0194	0.0168	0.0136	0.0140
Propano	0.3386	0.2510	0.1349	0.1067	0.0843	0.0651	0.0525	0.0574
Propileno	0.5160	0.4522	0.3887	0.3395	0.2923	0.2495	0.2029	0.1660
n-Butano	0.1590	0.1339	0.0937	0.0780	0.0633	0.0491	0.0391	0.0343
i-Butano	0.4462	0.3478	0.2158	0.1719	0.1320	0.0962	0.0742	0.0600
nC4=	0.1862	0.1938	0.1890	0.1740	0.1555	0.1323	0.1094	0.0897
i-Buteno	0.1021	0.1014	0.0974	0.0900	0.0812	0.0706	0.0596	0.0640
n-Pentano	0.0427	0.0411	0.0335	0.0297	0.0250	0.0205	0.0174	0.0153
i-Pentano	0.1788	0.1743	0.1308	0.1105	0.0875	0.0656	0.0513	0.0409
nC5=	0.0292	0.0341	0.0379	0.0367	0.0344	0.0161	0.0260	0.0257
bC5=	0.0621	0.0728	0.0798	0.0775	0.0720	0.0642	0.0553	0.0520
n-Hexano	0.0128	0.0152	0.0149	0.0140	0.0127	0.0109	0.0095	0.0086
bC6	0.0414	0.0536	0.0513	0.0473	0.0380	0.0301	0.0243	0.0201
nC6=	0.0040	0.0056	0.0077	0.0080	0.0076	0.0067	0.0057	0.0059
bC6=	0.0131	0.0197	0.0243	0.0245	0.0235	0.0210	0.0193	0.0189
n-Heptano	0.0041	0.0050	0.0050	0.0048	0.0047	0.0046	0.0038	0.0032
bC7	0.0083	0.0111	0.0114	0.0105	0.0092	0.0069	0.0057	0.0050
C7=	0.0020	0.0031	0.0043	0.0035	0.0039	0.0027	0.0024	0.0031
Benceno	0.0021	0.0011	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004	0.0001
Tolueno	0.0159	0.0113	0.0059	0.0047	0.0036	0.0026	0.0019	0.0014
n-Octano	0.0015	0.0022	0.0026	0.0026	0.0024	0.0025	0.0022	0.0022
bC8	0.0008	0.0014	0.0022	0.0019	0.0015	0.0010	0.0009	0.0015
ArC8	0.0223	0.0209	0.0132	0.0101	0.0074	0.0046	0.0035	0.0026
n-Nonano	0.0006	0.0007	0.0010	0.0011	0.0010	0.0012	0.0009	0.0008
bC9	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001
ArC9	0.0086	0.0107	0.0091	0.0074	0.0046	0.0026	0.0017	0.0011
n-Decano	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0001
ArC10	0.0010	0.0021	0.0024	0.0024	0.0018	0.0015	0.0010	0.0003
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0619	0.0412	0.0131	0.0072	0.0033	0.0012	0.0000	0.0010
X**	0.8025	0.7170	0.5554	0.4816	0.4049	0.3244	0.2688	0.2396

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.26

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 5.675 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0108	0.0127	0.0121	0.0103	0.0096	0.0090	0.0073	0.0078
Etano	0.0107	0.0113	0.0091	0.0073	0.0065	0.0060	0.0054	0.0061
Etileno	0.1120	0.0801	0.0484	0.0339	0.0254	0.0219	0.0176	0.0164
Propano	0.4650	0.3603	0.2378	0.1550	0.1109	0.0875	0.0675	0.0674
Propileno	0.4866	0.4802	0.4585	0.4249	0.3531	0.3101	0.2493	0.1929
n-Butano	0.2008	0.1766	0.1344	0.1071	0.0798	0.0631	0.0487	0.0390
i-Butano	0.6100	0.5081	0.3510	0.2618	0.1855	0.1375	0.1000	0.0732
nC4=	0.1490	0.1755	0.2066	0.2035	0.1816	0.1598	0.1315	0.1008
i-Buteno	0.0817	0.0897	0.1011	0.0985	0.0890	0.0811	0.0686	0.0703
n-Pentano	0.0493	0.0502	0.0437	0.0376	0.0302	0.0250	0.0206	0.0170
i-Pentano	0.2119	0.2291	0.2007	0.1647	0.1227	0.0934	0.0680	0.0495
nC5=	0.0196	0.0270	0.0364	0.0389	0.0376	0.0351	0.0304	0.0283
bC5=	0.0434	0.0582	0.0775	0.0822	0.0791	0.0735	0.0642	0.0576
n-Hexano	0.0127	0.0165	0.0180	0.0172	0.0151	0.0132	0.0111	0.0096
bC6	0.0427	0.0626	0.0709	0.0670	0.0546	0.0417	0.0322	0.0239
nC6=	0.0017	0.0038	0.0063	0.0075	0.0077	0.0075	0.0064	0.0061
bC6=	0.0065	0.0118	0.0212	0.0249	0.0261	0.0237	0.0217	0.0201
n-Heptano	0.0031	0.0046	0.0062	0.0059	0.0055	0.0054	0.0044	0.0038
bC7	0.0071	0.0109	0.0139	0.0138	0.0120	0.0093	0.0073	0.0060
C7=	0.0008	0.0022	0.0031	0.0035	0.0034	0.0029	0.0027	0.0031
Benceno	0.0037	0.0021	0.0009	0.0006	0.0004	0.0004	0.0005	0.0002
Tolueno	0.0239	0.0189	0.0113	0.0083	0.0059	0.0046	0.0032	0.0023
n-Octano	0.0011	0.0020	0.0027	0.0029	0.0028	0.0027	0.0025	0.0023
bC8	0.0006	0.0011	0.0027	0.0021	0.0025	0.0015	0.0011	0.0014
ArC8	0.0259	0.0286	0.0230	0.0177	0.0119	0.0082	0.0056	0.0038
n-Nonano	0.0004	0.0006	0.0010	0.0012	0.0012	0.0013	0.0011	0.0009
bC9	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0000	0.0001
ArC9	0.0082	0.0119	0.0142	0.0123	0.0084	0.0051	0.0031	0.0018
n-Decano	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003
ArC10	0.0008	0.0015	0.0019	0.0032	0.0028	0.0019	0.0016	0.0009
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.1048	0.0782	0.0408	0.0189	0.0082	0.0030	0.0004	0.0010
X**	0.9340	0.8811	0.7538	0.6372	0.5114	0.4214	0.3390	0.2758

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.28

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado)  
 Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Dodecano.  
 Tiempo de contacto (τ): 22.802 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Metano	0.0255	0.0293	0.0318	0.0323	0.0303	0.0303	0.0303	0.0303		
Etileno	0.0175	0.0199	0.0198	0.0176	0.0140	0.0110	0.0088	0.0088		
Etileno	0.1807	0.1527	0.1235	0.0860	0.0660	0.0479	0.0270	0.0270		
Propeno	0.2480	0.2671	0.2832	0.2837	0.2837	0.2837	0.2837	0.2837		
Propeno	0.2480	0.2671	0.2832	0.2837	0.2837	0.2837	0.2837	0.2837		
n-Butano	0.2605	0.2497	0.2220	0.1927	0.1519	0.1066	0.0771	0.0771		
n-Butano	0.2605	0.2497	0.2220	0.1927	0.1519	0.1066	0.0771	0.0771		
n-C4s	0.0326	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377		
n-C4s	0.0326	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377	0.0377		
i-Buteno	0.0334	0.0348	0.0457	0.0581	0.0755	0.0871	0.0749	0.0749		
i-Buteno	0.0334	0.0348	0.0457	0.0581	0.0755	0.0871	0.0749	0.0749		
n-Pentano	0.0460	0.0521	0.0562	0.0547	0.0478	0.0379	0.0298	0.0298		
n-Pentano	0.0460	0.0521	0.0562	0.0547	0.0478	0.0379	0.0298	0.0298		
n-C5s	0.1633	0.2079	0.2654	0.2819	0.2517	0.1808	0.1213	0.1213		
n-C5s	0.1633	0.2079	0.2654	0.2819	0.2517	0.1808	0.1213	0.1213		
n-C6s	0.0448	0.0664	0.0716	0.0716	0.0274	0.0351	0.0303	0.0303		
n-C6s	0.0448	0.0664	0.0716	0.0716	0.0274	0.0351	0.0303	0.0303		
n-Hexano	0.0113	0.0139	0.0240	0.0375	0.0586	0.0740	0.0650	0.0650		
n-Hexano	0.0113	0.0139	0.0240	0.0375	0.0586	0.0740	0.0650	0.0650		
n-C6s	0.0068	0.0102	0.0159	0.0194	0.0201	0.0175	0.0145	0.0145		
n-C6s	0.0068	0.0102	0.0159	0.0194	0.0201	0.0175	0.0145	0.0145		
n-C6s	0.0176	0.0297	0.0567	0.0775	0.0688	0.0695	0.0506	0.0506		
n-C6s	0.0176	0.0297	0.0567	0.0775	0.0688	0.0695	0.0506	0.0506		
n-C6s	0.0000	0.0002	0.0007	0.0014	0.0047	0.0061	0.0041	0.0041		
n-C6s	0.0000	0.0002	0.0007	0.0014	0.0047	0.0061	0.0041	0.0041		
n-C6s	0.0005	0.0010	0.0029	0.0065	0.0136	0.0194	0.0170	0.0170		
n-C6s	0.0005	0.0010	0.0029	0.0065	0.0136	0.0194	0.0170	0.0170		
n-Heptano	0.0009	0.0018	0.0037	0.0054	0.0069	0.0066	0.0062	0.0062		
n-Heptano	0.0009	0.0018	0.0037	0.0054	0.0069	0.0066	0.0062	0.0062		
n-C7	0.0022	0.0038	0.0076	0.0113	0.0151	0.0132	0.0097	0.0097		
n-C7	0.0022	0.0038	0.0076	0.0113	0.0151	0.0132	0.0097	0.0097		
n-C7	0.0000	0.0002	0.0008	0.0008	0.0014	0.0013	0.0004	0.0004		
n-C7	0.0000	0.0002	0.0008	0.0008	0.0014	0.0013	0.0004	0.0004		
Benceno	0.0102	0.0085	0.0052	0.0033	0.0017	0.0012	0.0012	0.0012		
Benceno	0.0102	0.0085	0.0052	0.0033	0.0017	0.0012	0.0012	0.0012		
Tolueno	0.0319	0.0341	0.0317	0.0263	0.0184	0.0129	0.0084	0.0084		
Tolueno	0.0319	0.0341	0.0317	0.0263	0.0184	0.0129	0.0084	0.0084		
n-Octano	0.0002	0.0004	0.0013	0.0024	0.0031	0.0036	0.0032	0.0032		
n-Octano	0.0002	0.0004	0.0013	0.0024	0.0031	0.0036	0.0032	0.0032		
n-C8	0.0000	0.0000	0.0007	0.0016	0.0027	0.0028	0.0014	0.0014		
n-C8	0.0000	0.0000	0.0007	0.0016	0.0027	0.0028	0.0014	0.0014		
n-C8	0.0169	0.0228	0.0318	0.0345	0.0305	0.0205	0.0122	0.0122		
n-C8	0.0169	0.0228	0.0318	0.0345	0.0305	0.0205	0.0122	0.0122		
n-C8	0.0000	0.0000	0.0004	0.0008	0.0012	0.0014	0.0014	0.0014		
n-C8	0.0000	0.0000	0.0004	0.0008	0.0012	0.0014	0.0014	0.0014		
n-C9	0.0035	0.0053	0.0100	0.0146	0.0172	0.0127	0.0061	0.0061		
n-C9	0.0035	0.0053	0.0100	0.0146	0.0172	0.0127	0.0061	0.0061		
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004		
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004		
n-C10	0.0000	0.0001	0.0009	0.0022	0.0034	0.0034	0.0025	0.0025		
n-C10	0.0000	0.0001	0.0009	0.0022	0.0034	0.0034	0.0025	0.0025		
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Coque CnHm	0.1822	0.1697	0.1377	0.1052	0.0626	0.0256	0.0150	0.0150		
Coque CnHm	0.1822	0.1697	0.1377	0.1052	0.0626	0.0256	0.0150	0.0150		
X**	0.9959	0.9978	0.9872	0.9461	0.8390	0.6674	0.4747	0.4747		
X**	0.9959	0.9978	0.9872	0.9461	0.8390	0.6674	0.4747	0.4747		

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado)  
 \*\* Grado de conversion instantaneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.27

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado)  
 Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Dodecano.  
 Tiempo de contacto (τ): 11.395 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Metano	0.0301	0.0328	0.0323	0.0216	0.0184	0.0163	0.0103	0.0126		
Metano	0.0301	0.0328	0.0323	0.0216	0.0184	0.0163	0.0103	0.0126		
Etileno	0.0160	0.0174	0.0156	0.0132	0.0102	0.0089	0.0061	0.0067		
Etileno	0.0160	0.0174	0.0156	0.0132	0.0102	0.0089	0.0061	0.0067		
Propeno	0.1598	0.1247	0.0914	0.0647	0.0429	0.0344	0.0214	0.0236		
Propeno	0.1598	0.1247	0.0914	0.0647	0.0429	0.0344	0.0214	0.0236		
Propeno	0.3733	0.5051	0.3749	0.2898	0.1908	0.1468	0.0858	0.0927		
Propeno	0.3733	0.5051	0.3749	0.2898	0.1908	0.1468	0.0858	0.0927		
n-Butano	0.2400	0.2190	0.1856	0.1577	0.1115	0.0854	0.0500	0.0487		
n-Butano	0.2400	0.2190	0.1856	0.1577	0.1115	0.0854	0.0500	0.0487		
n-Butano	0.7314	0.6702	0.5439	0.4385	0.2877	0.2034	0.1090	0.0957		
n-Butano	0.7314	0.6702	0.5439	0.4385	0.2877	0.2034	0.1090	0.0957		
n-C4s	0.0811	0.1160	0.1690	0.2009	0.2037	0.1881	0.1792	0.1152		
n-C4s	0.0811	0.1160	0.1690	0.2009	0.2037	0.1881	0.1792	0.1152		
i-Buteno	0.0536	0.0616	0.0603	0.0913	0.0916	0.0887	0.0620	0.0842		
i-Buteno	0.0536	0.0616	0.0603	0.0913	0.0916	0.0887	0.0620	0.0842		
n-Pentano	0.0506	0.0549	0.0549	0.0511	0.0394	0.0325	0.0204	0.0209		
n-Pentano	0.0506	0.0549	0.0549	0.0511	0.0394	0.0325	0.0204	0.0209		
n-C5s	0.1989	0.2398	0.2611	0.2471	0.1814	0.1386	0.0716	0.0626		
n-C5s	0.1989	0.2398	0.2611	0.2471	0.1814	0.1386	0.0716	0.0626		
n-C5s	0.1103	0.0150	0.0248	0.0321	0.0371	0.0379	0.0274	0.0323		
n-C5s	0.1103	0.0150	0.0248	0.0321	0.0371	0.0379	0.0274	0.0323		
n-Hexano	0.0226	0.0326	0.0535	0.0685	0.0762	0.0791	0.0572	0.0654		
n-Hexano	0.0226	0.0326	0.0535	0.0685	0.0762	0.0791	0.0572	0.0654		
n-C6s	0.0101	0.0145	0.0195	0.0203	0.0183	0.0157	0.0104	0.0112		
n-C6s	0.0101	0.0145	0.0195	0.0203	0.0183	0.0157	0.0104	0.0112		
n-C6s	0.0292	0.0489	0.0747	0.0831	0.0728	0.0559	0.0310	0.0289		
n-C6s	0.0292	0.0489	0.0747	0.0831	0.0728	0.0559	0.0310	0.0289		
n-C6s	0.0005	0.0011	0.0036	0.0042	0.0070	0.0071	0.0050	0.0052		
n-C6s	0.0005	0.0011	0.0036	0.0042	0.0070	0.0071	0.0050	0.0052		
n-C6s	0.0024	0.0049	0.0132	0.0166	0.0224	0.0243	0.0177	0.0207		
n-C6s	0.0024	0.0049	0.0132	0.0166	0.0224	0.0243	0.0177	0.0207		
n-Heptano	0.0019	0.0034	0.0050	0.0068	0.0064	0.0060	0.0044	0.0054		
n-Heptano	0.0019	0.0034	0.0050	0.0068	0.0064	0.0060	0.0044	0.0054		
n-C7	0.0042	0.0069	0.0120	0.0142	0.0143	0.0116	0.0068	0.0070		
n-C7	0.0042	0.0069	0.0120	0.0142	0.0143	0.0116	0.0068	0.0070		
n-C7	0.0007	0.0008	0.0012	0.0015	0.0030	0.0027	0.0019	0.0023		
n-C7	0.0007	0.0008	0.0012	0.0015	0.0030	0.0027	0.0019	0.0023		
Benceno	0.0073	0.0051	0.0027	0.0015	0.0006	0.0006	0.0004	0.0004		
Benceno	0.0073	0.0051	0.0027	0.0015	0.0006	0.0006	0.0004	0.0004		
Tolueno	0.0310	0.0293	0.0220	0.0168	0.0107	0.0080	0.0043	0.0040		
Tolueno	0.0310	0.0293	0.0220	0.0168	0.0107	0.0080	0.0043	0.0040		
n-Octano	0.0005	0.0013	0.0025	0.0034	0.0034	0.0033	0.0023	0.0028		
n-Octano	0.0005	0.0013	0.0025	0.0034	0.0034	0.0033	0.0023	0.0028		
n-C8	0.0001	0.0006	0.0014	0.0026	0.0029	0.0024	0.0015	0.0016		

TABLA 4.2.30

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Tetradecano.  
 Tiempo de contacto (t): 2.840 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Metano	0.0079	0.0094	0.0094	0.0081	0.0066	0.0073	0.0065	0.0059		
Etileno	0.0081	0.0080	0.0063	0.0055	0.0048	0.0043	0.0038	0.0049		
Etileno	0.0089	0.0083	0.0416	0.0242	0.0187	0.0159	0.0124	0.0127		
Propano	0.3292	0.2525	0.1744	0.1103	0.0800	0.0624	0.0450	0.0313		
Propileno	0.7772	0.7146	0.5927	0.4987	0.3465	0.2926	0.2303	0.1860		
n-Butano	0.1614	0.1615	0.1310	0.0926	0.0656	0.0539	0.0398	0.0331		
i-Butano	0.5506	0.4537	0.3324	0.2177	0.1503	0.1086	0.0757	0.0598		
nC4=	0.2871	0.2932	0.3013	0.2671	0.2177	0.1844	0.1447	0.1142		
i-Buteno	0.1445	0.1519	0.1541	0.1358	0.1146	0.0974	0.0778	0.0621		
n-Pentano	0.0537	0.0535	0.0494	0.0402	0.0312	0.0250	0.0195	0.0167		
i-Pentano	0.2405	0.2455	0.2193	0.1623	0.1171	0.0845	0.0590	0.0457		
nC5=	0.0432	0.0544	0.0662	0.0688	0.0595	0.0514	0.0422	0.0389		
iC5=	0.0915	0.1143	0.1343	0.1350	0.1174	0.1021	0.0838	0.0766		
n-Hexano	0.0168	0.0206	0.0225	0.0214	0.0185	0.0154	0.0121	0.0109		
iC6=	0.0572	0.0769	0.0908	0.0839	0.0640	0.0494	0.0347	0.0279		
nC6=	0.0558	0.0668	0.0617	0.0158	0.0179	0.0137	0.0117	0.0105		
iC6=	0.0207	0.0305	0.0433	0.0534	0.0485	0.0448	0.0355	0.0341		
n-Heptano	0.0050	0.0068	0.0067	0.0070	0.0062	0.0058	0.0050	0.0045		
iC7=	0.0110	0.0149	0.0198	0.0209	0.0186	0.0130	0.0095	0.0085		
nC7=	0.0025	0.0045	0.0074	0.0091	0.0101	0.0073	0.0052	0.0062		
Benceno	0.0035	0.0017	0.0010	0.0007	0.0004	0.0004	0.0000	0.0002		
Tolueno	0.0226	0.0170	0.0108	0.0064	0.0045	0.0034	0.0023	0.0018		
n-Octano	0.0028	0.0036	0.0041	0.0044	0.0044	0.0040	0.0036	0.0036		
iC8=	0.0610	0.0016	0.0040	0.0055	0.0045	0.0022	0.0018	0.0025		
nC8=	0.0322	0.0318	0.0253	0.0187	0.0114	0.0072	0.0048	0.0039		
iC8=	0.0615	0.0021	0.0023	0.0025	0.0024	0.0023	0.0023	0.0025		
n-Nonano	0.0000	0.0002	0.0005	0.0006	0.0006	0.0004	0.0003	0.0003		
iC9=	0.0125	0.0163	0.0176	0.0135	0.0085	0.0053	0.0028	0.0021		
n-Decano	0.0007	0.0010	0.0012	0.0016	0.0015	0.0017	0.0015	0.0014		
iC10=	0.0013	0.0030	0.0041	0.0044	0.0044	0.0022	0.0006	0.0004		
n-Undecano	0.0003	0.0004	0.0006	0.0006	0.0007	0.0009	0.0009	0.0009		
n-Dodecano	0.0004	0.0006	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005		
n-Tetradecano	0.0631	0.0442	0.0242	0.0088	0.0029	0.0000	0.0000	0.0000		
Coque CnHm*	0.8977	0.8550	0.7607	0.6092	0.4801	0.3859	0.2948	0.2582		
X**										

\* Rendimiento maseo (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.29

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Tetradecano.  
 Tiempo de contacto (t): 1.471 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Metano	0.0047	0.0034	0.0042	0.0037	0.0041	0.0039	0.0044	0.0041		
Etileno	0.0053	0.0054	0.0041	0.0035	0.0034	0.0037	0.0040	0.0040		
Etileno	0.0360	0.0232	0.0146	0.0121	0.0107	0.0093	0.0093	0.0093		
Propano	0.9829	0.8190	0.7228	0.6559	0.5589	0.4954	0.4346	0.3829		
Propileno	0.1193	0.1026	0.0824	0.0582	0.0443	0.0353	0.0270	0.0228		
i-Butano	0.2672	0.1954	0.1267	0.0912	0.0663	0.0481	0.0397	0.0328		
nC4=	0.2368	0.2355	0.2092	0.1759	0.1458	0.1247	0.0995	0.0822		
i-Buteno	0.1293	0.1250	0.1097	0.0922	0.0783	0.0668	0.0538	0.0568		
n-Pentano	0.0385	0.0370	0.0328	0.0255	0.0210	0.0170	0.0137	0.0118		
i-Pentano	0.1606	0.1533	0.1332	0.0955	0.0713	0.0389	0.0310	0.0255		
nC5=	0.0459	0.0508	0.0438	0.0468	0.0416	0.0358	0.0302	0.0282		
iC5=	0.0953	0.1045	0.1028	0.0937	0.0809	0.0708	0.0580	0.0542		
n-Hexano	0.0133	0.0149	0.0159	0.0141	0.0125	0.0107	0.0089	0.0079		
iC6=	0.0449	0.0527	0.0605	0.0527	0.0413	0.0323	0.0233	0.0191		
nC6=	0.0064	0.0104	0.0128	0.0119	0.0123	0.0109	0.0104	0.0082		
iC6=	0.0248	0.0316	0.0376	0.0393	0.0363	0.0317	0.0286	0.0255		
n-Heptano	0.0048	0.0049	0.0049	0.0048	0.0044	0.0044	0.0036	0.0032		
iC7=	0.0100	0.0121	0.0151	0.0135	0.0120	0.0097	0.0070	0.0064		
nC7=	0.0043	0.0054	0.0066	0.0078	0.0084	0.0068	0.0062	0.0053		
Benceno	0.0014	0.0009	0.0006	0.0005	0.0003	0.0003	0.0000	0.0000		
Tolueno	0.0118	0.0084	0.0056	0.0033	0.0025	0.0021	0.0012	0.0011		
n-Octano	0.0026	0.0029	0.0031	0.0032	0.0029	0.0029	0.0023	0.0027		
iC8=	0.0011	0.0014	0.0026	0.0025	0.0028	0.0015	0.0011	0.0018		
nC8=	0.0193	0.0177	0.0139	0.0086	0.0064	0.0043	0.0030	0.0025		
iC8=	0.0015	0.0016	0.0016	0.0018	0.0017	0.0017	0.0016	0.0019		
n-Nonano	0.0000	0.0002	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002		
iC9=	0.0086	0.0100	0.0103	0.0068	0.0047	0.0030	0.0020	0.0012		
n-Decano	0.0008	0.0008	0.0010	0.0011	0.0012	0.0011	0.0011	0.0012		
iC10=	0.0011	0.0015	0.0027	0.0022	0.0019	0.0012	0.0010	0.0007		
n-Undecano	0.0004	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007		
n-Dodecano	0.0005	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0004		
n-Tetradecano	0.0306	0.0238	0.0144	0.0039	0.0019	0.0029	0.0000	0.0000		
Coque CnHm*	0.6427	0.5926	0.4998	0.3873	0.3159	0.2374	0.2046	0.1817		
X**										

\* Rendimiento maseo (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.31

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (τ): 5.679 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
Metano	0.0110	0.0121	0.0134	0.0084	0.0081	0.0082	0.0066	-
Etano	0.0100	0.0098	0.0090	0.0062	0.0054	0.0050	0.0042	-
Etileno	0.1274	0.0801	0.0560	0.0298	0.0224	0.0189	0.0162	-
Propano	0.4727	0.3469	0.2318	0.1326	0.0964	0.0720	0.0564	-
Propileno	0.5852	0.5369	0.5122	0.4405	0.3703	0.3185	0.2501	-
n-Butano	0.2154	0.1828	0.1426	0.1083	0.0819	0.0600	0.0463	-
i-Butano	0.7022	0.5675	0.4022	0.2852	0.1965	0.1348	0.0957	-
nC4=	0.1966	0.2172	0.2577	0.2513	0.2288	0.1946	0.1491	-
i-Buteno	0.1067	0.1092	0.1221	0.1184	0.1130	0.0983	0.0789	-
n-Pentano	0.0570	0.0570	0.0512	0.0436	0.0354	0.0273	0.0212	-
i-Pentano	0.2646	0.2827	0.2546	0.2100	0.1508	0.1037	0.0753	-
nC5=	0.0311	0.0394	0.0525	0.0574	0.0579	0.0517	0.0411	-
bC5=	0.0664	0.0829	0.1082	0.1172	0.1178	0.1046	0.0829	-
n-Hexano	0.0158	0.0208	0.0228	0.0224	0.0193	0.0159	0.0130	-
bC6	0.0605	0.0865	0.1025	0.1014	0.0822	0.0584	0.0413	-
nC6=	0.0041	0.0073	0.0108	0.0140	0.0153	0.0138	0.0109	-
bC6=	0.0153	0.0239	0.0373	0.0428	0.0468	0.0419	0.0355	-
n-Heptano	0.0040	0.0059	0.0070	0.0075	0.0064	0.0061	0.0059	-
bC7	0.0109	0.0163	0.0224	0.0235	0.0212	0.0153	0.0125	-
C7=	0.0022	0.0042	0.0080	0.0079	0.0084	0.0079	0.0063	-
Benceno	0.0048	0.0029	0.0016	0.0016	0.0007	0.0014	0.0005	-
Tolueno	0.0293	0.0235	0.0143	0.0099	0.0067	0.0050	0.0034	-
n-Octano	0.0018	0.0027	0.0040	0.0044	0.0043	0.0042	0.0035	-
bC8	0.0010	0.0023	0.0051	0.0057	0.0056	0.0026	0.0019	-
ArC8	0.0320	0.0340	0.0300	0.0229	0.0157	0.0099	0.0060	-
n-Nonano	0.0008	0.0015	0.0022	0.0025	0.0025	0.0026	0.0024	-
bC9	0.0000	0.0003	0.0006	0.0007	0.0007	0.0005	0.0006	-
ArC9	0.0109	0.0153	0.0195	0.0180	0.0126	0.0071	0.0059	-
n-Decano	0.0004	0.0007	0.0012	0.0015	0.0015	0.0016	0.0016	-
ArC10	0.0012	0.0026	0.0042	0.0050	0.0045	0.0028	0.0023	-
n-Undecano	0.0002	0.0003	0.0005	0.0007	0.0008	0.0010	0.0009	-
n-Dodecano	0.0005	0.0005	0.0002	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.1127	0.0844	0.0480	0.0228	0.0097	0.0025	0.0011	-
X**	0.9625	0.8884	0.7948	0.6650	0.5441	0.4265	0.3286	-

\* Rendimiento m<sup>ásico</sup> (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversi3n instant $\acute{a}$ neo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.32

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (τ): 11.394 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Metano	0.0181	0.0214	0.0237	0.0225	0.0174	0.0147	0.0122	0.0108
Etano	0.0143	0.0161	0.0142	0.0118	0.0083	0.0069	0.0059	0.0068
Etileno	0.1739	0.1338	0.0919	0.0636	0.0391	0.0294	0.0236	0.0200
Propano	0.6457	0.5098	0.3501	0.2245	0.1716	0.1302	0.0822	0.0833
Propileno	0.4061	0.4593	0.5751	0.6320	0.4972	0.4079	0.3464	0.2453
n-Butano	0.2606	0.2368	0.1961	0.1637	0.1145	0.0845	0.0629	0.0485
i-Butano	0.8827	0.7951	0.6324	0.4871	0.3041	0.2057	0.1373	0.0939
nC4=	0.0926	0.1208	0.2039	0.2874	0.2863	0.2440	0.1967	0.1344
i-Buteno	0.0544	0.0629	0.0914	0.1216	0.1323	0.1219	0.1034	0.1067
n-Pentano	0.0580	0.0640	0.0638	0.0593	0.0456	0.0354	0.0270	0.0217
i-Pentano	0.2544	0.3245	0.3568	0.3324	0.2283	0.1529	0.1019	0.0678
nC5=	0.0102	0.0161	0.0307	0.0514	0.0631	0.0604	0.0532	0.0457
bC5=	0.0230	0.0344	0.0655	0.1067	0.1295	0.1246	0.1077	0.0926
n-Hexano	0.0122	0.0184	0.0245	0.0272	0.0239	0.0197	0.0157	0.0130
bC6	0.0395	0.0750	0.1222	0.1429	0.1152	0.0805	0.0540	0.0409
nC6=	0.0006	0.0013	0.0035	0.0097	0.0144	0.0136	0.0119	0.0109
bC6=	0.0023	0.0048	0.0130	0.0275	0.0443	0.0464	0.0406	0.0346
n-Heptano	0.0020	0.0039	0.0072	0.0092	0.0080	0.0071	0.0060	0.0053
bC7	0.0052	0.0104	0.0199	0.0274	0.0266	0.0201	0.0142	0.0118
C7=	0.0008	0.0010	0.0023	0.0049	0.0072	0.0058	0.0055	0.0058
Benceno	0.0088	0.0058	0.0027	0.0015	0.0018	0.0004	0.0007	0.0006
Tolueno	0.0392	0.0371	0.0260	0.0187	0.0119	0.0084	0.0059	0.0041
n-Octano	0.0006	0.0015	0.0032	0.0049	0.0051	0.0045	0.0042	0.0037
bC8	0.0002	0.0009	0.0035	0.0061	0.0067	0.0046	0.0026	0.0031
ArC8	0.0280	0.0387	0.0450	0.0395	0.0256	0.0167	0.0108	0.0077
n-Nonano	0.0002	0.0006	0.0017	0.0029	0.0029	0.0028	0.0028	0.0024
bC9	0.0000	0.0000	0.0003	0.0006	0.0007	0.0006	0.0005	0.0004
ArC9	0.0067	0.0123	0.0228	0.0280	0.0208	0.0126	0.0075	0.0049
n-Decano	0.0003	0.0003	0.0008	0.0015	0.0018	0.0018	0.0018	0.0017
ArC10	0.0003	0.0011	0.0036	0.0068	0.0068	0.0043	0.0023	0.0015
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0003	0.0006	0.0009	0.0010	0.0010	0.0010
n-Dodecano	0.0008	0.0008	0.0006	0.0002	0.0005	0.0006	0.0004	0.0006
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.1688	0.1430	0.0975	0.0554	0.0250	0.0121	0.0025	0.0029
X**	0.9992	0.9930	0.9739	0.9304	0.7413	0.5767	0.4363	0.3431

\* Rendimiento m<sup>ásico</sup> (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversi3n instant $\acute{a}$ neo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

**TABLA 4.2.33**  
**Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).**  
**Catalizador: USY-24.46 // Reactante: n-Tetradecano.**  
**Tiempo de contacto (T): 22.842 kg.s.m<sup>-3</sup>.**

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrogeno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
Metano	0.0287	0.0331	0.0332	0.0340	0.0337	0.0287	0.0226	0.0182		
Etileno	0.0184	0.0216	0.0204	0.0189	0.0144	0.0106	0.0080	0.0082		
Eileno	0.2354	0.2014	0.1551	0.1101	0.0707	0.0497	0.0358	0.0281		
Propileno	0.8146	0.7247	0.5842	0.4186	0.2680	0.1672	0.1166	0.1032		
Propileno	0.3453	0.3610	0.3927	0.4512	0.5023	0.5028	0.3994	0.2778		
n-Butano	0.2741	0.2653	0.2470	0.2099	0.1540	0.1143	0.0790	0.0569		
i-Butano	0.8695	0.8795	0.8266	0.6800	0.4649	0.3000	0.1795	0.1078		
nC4=	0.0687	0.0734	0.0925	0.1567	0.2283	0.2503	0.2074	0.1442		
i-Buteno	0.0438	0.0447	0.0482	0.0660	0.0882	0.1174	0.1071	0.1106		
n-Pentano	0.0493	0.0554	0.0628	0.0635	0.0635	0.0430	0.0315	0.0241		
i-Pentano	0.1864	0.2322	0.3020	0.3487	0.2999	0.2108	0.1238	0.0738		
nC5=	0.0560	0.0668	0.0109	0.0238	0.0427	0.0551	0.0478	0.0470		
nC5=	0.0141	0.0167	0.0245	0.0513	0.0885	0.1130	0.1084	0.0865		
n-Hexano	0.0076	0.0108	0.0165	0.0231	0.0238	0.0213	0.0164	0.0135		
nC6	0.0202	0.0331	0.0627	0.1109	0.1200	0.0939	0.0582	0.0390		
nC6=	0.0000	0.0000	0.0007	0.0033	0.0082	0.0115	0.0106	0.0102		
nC6=	0.0007	0.0011	0.0026	0.0111	0.0264	0.0357	0.0349	0.0352		
n-Heptano	0.0010	0.0018	0.0033	0.0056	0.0081	0.0075	0.0068	0.0058		
nC7	0.0023	0.0039	0.0079	0.0174	0.0226	0.0202	0.0139	0.0113		
nC7=	0.0000	0.0002	0.0006	0.0016	0.0042	0.0051	0.0037	0.0050		
Benceno	0.0130	0.0113	0.0079	0.0046	0.0020	0.0014	0.0009	0.0009		
Tolueno	0.0399	0.0420	0.0388	0.0320	0.0208	0.0143	0.0094	0.0060		
n-Octano	0.0002	0.0005	0.0012	0.0029	0.0044	0.0049	0.0047	0.0042		
nC8	0.0000	0.0000	0.0006	0.0023	0.0050	0.0049	0.0027	0.0031		
nC8	0.0206	0.0264	0.0355	0.0422	0.0367	0.0247	0.0146	0.0097		
n-Nonano	0.0000	0.0002	0.0004	0.0014	0.0026	0.0032	0.0031	0.0026		
nC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0005	0.0006	0.0004	0.0004		
nC9	0.0036	0.0058	0.0107	0.0197	0.0227	0.0181	0.0102	0.0057		
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0002	0.0006	0.0014	0.0018	0.0019	0.0018		
nC10	0.0000	0.0000	0.0008	0.0035	0.0055	0.0051	0.0029	0.0016		
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0006	0.0009	0.0011	0.0011		
n-Dodecano	0.0007	0.0008	0.0009	0.0007	0.0002	0.0004	0.0007	0.0007		
n-Tetradecano	0.1894	0.1796	0.1594	0.1191	0.0660	0.0270	0.0100	0.0048		
Coque CnHm*										
X**	0.9999	0.9992	0.9921	0.9664	0.8475	0.6915	0.4998	0.3759		

\* Rendimiento mäsico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.34

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 45.496 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0245	0.0224	0.0230	0.0235	0.0212	0.0211	0.0198	0.0146
Metano	0.0070	0.0066	0.0071	0.0067	0.0067	0.0068	0.0068	0.0076
Etano	0.0120	0.0115	0.0121	0.0119	0.0114	0.0117	0.0123	0.0131
Etileno	0.0066	0.0064	0.0066	0.0064	0.0063	0.0065	0.0066	0.0071
Propano	0.0222	0.0223	0.0207	0.0205	0.0213	0.0214	0.0212	0.0253
Propileno	0.0713	0.0682	0.0657	0.0642	0.0639	0.0647	0.0647	0.0601
n-Butano	0.0154	0.0152	0.0142	0.0140	0.0143	0.0143	0.0145	0.0144
i-Butano	0.0149	0.0149	0.0128	0.0129	0.0135	0.0134	0.0127	0.0133
nC4=	0.0278	0.0269	0.0265	0.0260	0.0258	0.0257	0.0261	0.0266
i-Buteno	0.0180	0.0171	0.0162	0.0158	0.0163	0.0163	0.0166	0.0173
n-Pentano	0.0036	0.0034	0.0035	0.0035	0.0034	0.0034	0.0034	0.0036
i-Pentano	0.0042	0.0041	0.0040	0.0040	0.0039	0.0040	0.0041	0.0042
nC5=	0.0016	0.0011	0.0014	0.0011	0.0017	0.0013	0.0008	0.0022
bC5=	0.0038	0.0036	0.0035	0.0031	0.0034	0.0036	0.0037	0.0044
n-Hexano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0005	0.0006	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0000
C7=	0.0016	0.0019	0.0034	0.0036	0.0026	0.0025	0.0025	0.0000
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Tolueno	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000	0.0003	0.0000	0.0004
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0.1030	0.1002	0.0968	0.0964	0.0960	0.0954	0.0952	0.0951

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.35

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 91.094 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0133	0.0137	0.0190	0.0230	0.0173	0.0133	0.0162	0.0094
Metano	0.0083	0.0086	0.0100	0.0124	0.0108	0.0083	0.0088	0.0096
Etano	0.0147	0.0152	0.0175	0.0176	0.0162	0.0153	0.0157	0.0172
Etileno	0.0103	0.0102	0.0109	0.0169	0.0143	0.0098	0.0107	0.0101
Propano	0.0666	0.0602	0.0539	0.0498	0.0524	0.0554	0.0533	0.0578
Propileno	0.1127	0.1072	0.1069	0.0973	0.0974	0.0998	0.1003	0.0943
n-Butano	0.0323	0.0295	0.0272	0.0255	0.0259	0.0277	0.0270	0.0273
i-Butano	0.0414	0.0360	0.0311	0.0280	0.0291	0.0319	0.0296	0.0314
nC4=	0.0464	0.0434	0.0442	0.0425	0.0416	0.0407	0.0414	0.0429
i-Buteno	0.0287	0.0284	0.0281	0.0211	0.0225	0.0266	0.0253	0.0261
n-Pentano	0.0052	0.0052	0.0056	0.0051	0.0049	0.0050	0.0051	0.0052
i-Pentano	0.0068	0.0066	0.0068	0.0059	0.0059	0.0061	0.0062	0.0063
nC5=	0.0019	0.0018	0.0020	0.0063	0.0050	0.0018	0.0021	0.0022
bC5=	0.0044	0.0044	0.0049	0.0036	0.0037	0.0042	0.0043	0.0047
n-Hexano	0.0002	0.0001	0.0000	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002
bC6	0.0006	0.0004	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0007	0.0007	0.0007	0.0038	0.0027	0.0007	0.0012	0.0001
C7=	0.0006	0.0007	0.0014	0.0043	0.0039	0.0014	0.0024	0.0001
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
Tolueno	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0004	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0002	0.0001	0.0000	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0.1867	0.1745	0.1704	0.1674	0.1647	0.1629	0.1624	0.1621

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.36

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 182.596 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0170	0,0160	0,0148	0,0144	0,0137	0,0132	0,0131	0,0128
Metano	0,0082	0,0084	0,0101	0,0093	0,0078	0,0076	0,0070	0,0087
Etano	0,0148	0,0152	0,0181	0,0173	0,0146	0,0140	0,0130	0,0162
Etileno	0,0173	0,0158	0,0147	0,0147	0,0126	0,0122	0,0117	0,0123
Propano	0,1580	0,1422	0,1235	0,1194	0,1158	0,1140	0,1118	0,1111
Propileno	0,1951	0,1832	0,1819	0,1726	0,1618	0,1550	0,1500	0,1413
n-Butano	0,0640	0,0586	0,0551	0,0507	0,0506	0,0487	0,0480	0,0465
i-Butano	0,1021	0,0907	0,0778	0,0741	0,0738	0,0700	0,0703	0,0658
nC4=	0,0642	0,0631	0,0667	0,0646	0,0571	0,0525	0,0535	0,0552
i-Buteno	0,0409	0,0381	0,0405	0,0378	0,0370	0,0359	0,0332	0,0339
n-Pentano	0,0075	0,0072	0,0075	0,0072	0,0066	0,0063	0,0061	0,0062
i-Pentano	0,0130	0,0117	0,0105	0,0105	0,0095	0,0089	0,0091	0,0090
nC5=	0,0034	0,0031	0,0029	0,0029	0,0026	0,0025	0,0024	0,0028
bC5=	0,0076	0,0071	0,0066	0,0059	0,0060	0,0057	0,0055	0,0059
n-Hexano	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003
bC6	0,0013	0,0011	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0008
nC6=	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
bC6=	0,0006	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0,0015	0,0010	0,0010	0,0015	0,0008	0,0008	0,0008	0,0007
C7=	0,0004	0,0004	0,0005	0,0014	0,0004	0,0004	0,0001	0,0003
Benceno	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001
Tolueno	0,0020	0,0015	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
n-Octano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC8	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC8	0,0031	0,0022	0,0013	0,0012	0,0013	0,0013	0,0014	0,0013
n-Nonano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0014	0,0010	0,0007	0,0004	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
n-Decano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC10	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0042	0,0039	0,0014	0,0015	0,0023	0,0029	0,0029	0,0031
X**	0,3557	0,3265	0,3062	0,2931	0,2787	0,2676	0,2626	0,2594

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.37

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 11.361 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0205	0,0116	0,0168	0,0078	0,0091	0,0103	0,0090	0,0052
Metano	0,0062	0,0048	0,0048	0,0051	0,0040	0,0034	0,0030	0,0031
Etano	0,0105	0,0082	0,0080	0,0074	0,0060	0,0056	0,0051	0,0054
Etileno	0,0144	0,0123	0,0103	0,0107	0,0088	0,0075	0,0071	0,0064
Propano	0,0548	0,0514	0,0354	0,0311	0,0299	0,0272	0,0264	0,0253
Propileno	0,1477	0,1293	0,0998	0,0871	0,0770	0,0735	0,0709	0,0585
n-Butano	0,0316	0,0281	0,0209	0,0188	0,0159	0,0152	0,0153	0,0133
i-Butano	0,0333	0,0336	0,0198	0,0177	0,0164	0,0155	0,0157	0,0134
nC4=	0,0695	0,0607	0,0468	0,0406	0,0371	0,0338	0,0328	0,0293
i-Buteno	0,0358	0,0305	0,0236	0,0192	0,0174	0,0175	0,0171	0,0152
n-Pentano	0,0208	0,0175	0,0141	0,0125	0,0109	0,0104	0,0100	0,0087
i-Pentano	0,0317	0,0294	0,0193	0,0173	0,0165	0,0147	0,0148	0,0128
nC5=	0,0228	0,0186	0,0151	0,0137	0,0119	0,0111	0,0107	0,0097
bC5=	0,0472	0,0385	0,0311	0,0249	0,0226	0,0226	0,0219	0,0197
n-Hexano	0,0128	0,0103	0,0089	0,0077	0,0067	0,0064	0,0062	0,0043
bC6	0,0159	0,0138	0,0097	0,0089	0,0085	0,0074	0,0075	0,0267
nC6=	0,0058	0,0040	0,0037	0,0029	0,0039	0,0028	0,0026	0,0033
bC6=	0,0166	0,0134	0,0109	0,0096	0,0080	0,0078	0,0076	0,0076
n-Heptano	0,0051	0,0039	0,0038	0,0035	0,0028	0,0027	0,0025	0,0011
bC7	0,0023	0,0020	0,0014	0,0030	0,0023	0,0012	0,0011	0,0008
C7=	0,0005	0,0004	0,0001	0,0016	0,0011	0,0001	0,0001	0,0013
Benceno	0,0001	0,0001	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Tolueno	0,0002	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001
n-Octano	0,0014	0,0011	0,0011	0,0009	0,0008	0,0008	0,0007	0,0001
bC8	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC8	0,0002	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
n-Nonano	0,0025	0,0018	0,0020	0,0017	0,0013	0,0013	0,0012	0,0010
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0031	0,0024	0,0026	0,0010	0,0004	0,0017	0,0017	0,0002
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019
X**	0,2385	0,2069	0,1577	0,1390	0,1254	0,1163	0,1132	0,1124

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.38

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 22.870 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0302	0,0910	0,0284	0,0329	0,0240	0,0219	0,0236	0,0137
Metano	0,0049	0,0039	0,0044	0,0040	0,0034	0,0033	0,0034	0,0039
Etano	0,0077	0,0058	0,0076	0,0071	0,0063	0,0060	0,0061	0,0071
Etileno	0,0239	0,0199	0,0160	0,0141	0,0135	0,0130	0,0125	0,0131
Propano	0,0972	0,0823	0,0685	0,0625	0,0593	0,0558	0,0533	0,0680
Propileno	0,3157	0,2483	0,2366	0,2224	0,2030	0,1919	0,1923	0,1661
n-Butano	0,0683	0,0571	0,0488	0,0456	0,0422	0,0397	0,0389	0,0381
i-Butano	0,1059	0,0971	0,0674	0,0607	0,0584	0,0546	0,0512	0,0509
nC4=	0,1334	0,1033	0,0994	0,0930	0,0855	0,0804	0,0795	0,0716
i-Buteno	0,0695	0,0527	0,0520	0,0484	0,0447	0,0420	0,0418	0,0476
n-Pentano	0,0366	0,0292	0,0282	0,0269	0,0243	0,0228	0,0230	0,0220
i-Pentano	0,0855	0,0739	0,0574	0,0527	0,0498	0,0464	0,0442	0,0436
nC5=	0,0355	0,0266	0,0286	0,0271	0,0244	0,0231	0,0232	0,0231
bC5=	0,0749	0,0556	0,0602	0,0568	0,0515	0,0490	0,0489	0,0477
n-Hexano	0,0176	0,0140	0,0146	0,0141	0,0126	0,0119	0,0120	0,0115
bC6	0,0373	0,0313	0,0262	0,0237	0,0225	0,0208	0,0197	0,0200
nC6=	0,0066	0,0050	0,0055	0,0056	0,0046	0,0043	0,0042	0,0046
bC6=	0,0231	0,0174	0,0192	0,0168	0,0159	0,0150	0,0148	0,0156
n-Heptano	0,0049	0,0036	0,0047	0,0043	0,0035	0,0038	0,0042	0,0041
bC7	0,0054	0,0044	0,0035	0,0031	0,0029	0,0027	0,0027	0,0032
C7=	0,0013	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004	0,0003	0,0005	0,0008
Benceno	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005
Tolueno	0,0016	0,0019	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0007
n-Octano	0,0013	0,0009	0,0012	0,0013	0,0011	0,0010	0,0011	0,0010
bC8	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
ArC8	0,0039	0,0048	0,0016	0,0012	0,0014	0,0014	0,0010	0,0014
n-Nonano	0,0012	0,0009	0,0013	0,0014	0,0011	0,0010	0,0011	0,0010
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0049	0,0050	0,0034	0,0044	0,0030	0,0023	0,0021	0,0003
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0,0009	0,0008	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0150	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022
X**	0,4694	0,3975	0,3443	0,3208	0,2954	0,2778	0,2729	0,2699

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.39

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (T): 45.702 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0318	0.0310	0.0267	0.0253	0.0236	0.0227	0.0217	0.0209
Metano	0.0087	0.0084	0.0077	0.0060	0.0056	0.0054	0.0040	0.0061
Etano	0.0087	0.0085	0.0089	0.0075	0.0072	0.0073	0.0060	0.0095
Etileno	0.0586	0.0496	0.0343	0.0289	0.0254	0.0254	0.0209	0.0230
Propano	0.2395	0.1803	0.1343	0.1218	0.1081	0.1028	0.0948	0.1169
Propileno	0.4769	0.4545	0.4063	0.3658	0.3280	0.3188	0.2937	0.2674
n-Butano	0.1249	0.1134	0.0875	0.0809	0.0719	0.0678	0.0662	0.0619
i-Butano	0.2683	0.2420	0.1557	0.1438	0.1249	0.1136	0.1114	0.0964
nC4=	0.1780	0.1650	0.1588	0.1459	0.1319	0.1258	0.1214	0.1072
i-Buteno	0.0879	0.0797	0.0797	0.0728	0.0666	0.0641	0.0603	0.0757
n-Pentano	0.0535	0.0499	0.0442	0.0413	0.0373	0.0353	0.0356	0.0334
i-Pentano	0.1701	0.1602	0.1187	0.1106	0.0984	0.0893	0.0905	0.0780
nC5=	0.0310	0.0317	0.0365	0.0338	0.0318	0.0304	0.0297	0.0315
bC5=	0.0655	0.0672	0.0773	0.0705	0.0675	0.0644	0.0620	0.0651
n-Hexano	0.0204	0.0203	0.0197	0.0185	0.0173	0.0163	0.0167	0.0161
bC6	0.0538	0.0551	0.0456	0.0438	0.0400	0.0351	0.0372	0.0340
nC6=	0.0043	0.0045	0.0056	0.0057	0.0051	0.0047	0.0049	0.0051
bC6=	0.0140	0.0162	0.0197	0.0181	0.0181	0.0163	0.0159	0.0164
n-Heptano	0.0048	0.0047	0.0057	0.0053	0.0049	0.0048	0.0044	0.0051
bC7	0.0073	0.0074	0.0061	0.0057	0.0051	0.0046	0.0046	0.0047
C7=	0.0020	0.0015	0.0010	0.0007	0.0010	0.0008	0.0006	0.0010
Benceno	0.0009	0.0007	0.0004	0.0009	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
Tolueno	0.0083	0.0077	0.0040	0.0038	0.0033	0.0031	0.0032	0.0025
n-Octano	0.0011	0.0011	0.0014	0.0013	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013
bC8	0.0004	0.0004	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003
ArC8	0.0189	0.0181	0.0086	0.0079	0.0066	0.0058	0.0064	0.0047
n-Nonano	0.0005	0.0006	0.0009	0.0008	0.0009	0.0008	0.0009	0.0009
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0114	0.0125	0.0079	0.0079	0.0068	0.0057	0.0063	0.0021
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0018	0.0018	0.0016	0.0011	0.0013	0.0012	0.0008	0.0010
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0225	0.0116	0.0015	0.0016	0.0008	0.0000	0.0001	0.0055
<b>X**</b>	<b>0.7790</b>	<b>0.7134</b>	<b>0.5893</b>	<b>0.5416</b>	<b>0.4883</b>	<b>0.4583</b>	<b>0.4433</b>	<b>0.4309</b>

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.40

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (T): 91.490 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0338	0.0331	0.0326	0.0307	0.0288	0.0266	0.0251	0.0238
Metano	0.0169	0.0152	0.0147	0.0128	0.0124	0.0113	0.0108	0.0110
Etano	0.0244	0.0176	0.0156	0.0140	0.0135	0.0124	0.0125	0.0138
Etileno	0.0994	0.0797	0.0581	0.0455	0.0392	0.0355	0.0331	0.0306
Propano	0.3799	0.3554	0.2802	0.2406	0.2048	0.1836	0.1722	0.1569
Propileno	0.6561	0.4153	0.4213	0.4079	0.3768	0.3380	0.3281	0.2978
n-Butano	0.1504	0.1610	0.1325	0.1128	0.0944	0.0860	0.0785	0.0721
i-Butano	0.3470	0.4385	0.3269	0.2469	0.1952	0.1715	0.1494	0.1269
nC4=	0.1974	0.1172	0.1451	0.1533	0.1501	0.1318	0.1375	0.1115
i-Buteno	0.1053	0.0605	0.0752	0.0776	0.0730	0.0681	0.0674	0.0853
n-Pentano	0.0615	0.0576	0.0554	0.0514	0.0457	0.0414	0.0398	0.0372
i-Pentano	0.1767	0.2211	0.2072	0.1736	0.1435	0.1283	0.1128	0.0980
nC5=	0.0265	0.0157	0.0246	0.0301	0.0305	0.0283	0.0299	0.0312
bC5=	0.0563	0.0331	0.0510	0.0621	0.0631	0.0595	0.0622	0.0642
n-Hexano	0.0218	0.0192	0.0216	0.0212	0.0198	0.0181	0.0178	0.0174
bC6	0.0357	0.0572	0.0682	0.0600	0.0500	0.0460	0.0408	0.0396
nC6=	0.0028	0.0018	0.0033	0.0042	0.0043	0.0040	0.0043	0.0044
bC6=	0.0085	0.0059	0.0115	0.0148	0.0150	0.0133	0.0147	0.0148
n-Heptano	0.0080	0.0036	0.0052	0.0061	0.0066	0.0051	0.0054	0.0056
bC7	0.0052	0.0068	0.0084	0.0076	0.0063	0.0057	0.0053	0.0052
C7=	0.0013	0.0013	0.0015	0.0014	0.0009	0.0010	0.0010	0.0009
Benceno	0.0017	0.0022	0.0017	0.0014	0.0012	0.0011	0.0010	0.0006
Tolueno	0.0145	0.0195	0.0130	0.0094	0.0075	0.0070	0.0059	0.0050
n-Octano	0.0016	0.0006	0.0010	0.0013	0.0015	0.0013	0.0015	0.0015
bC8	0.0002	0.0004	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004
ArC8	0.0267	0.0312	0.0263	0.0180	0.0137	0.0123	0.0094	0.0081
n-Nonano	0.0004	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0007	0.0008	0.0006
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0125	0.0111	0.0151	0.0135	0.0116	0.0104	0.0086	0.0052
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0010	0.0011	0.0020	0.0022	0.0024	0.0023	0.0020	0.0020
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0347	0.0694	0.0405	0.0264	0.0168	0.0144	0.0111	0.0104
<b>X**</b>	<b>0.9545</b>	<b>0.9131</b>	<b>0.8337</b>	<b>0.7406</b>	<b>0.6466</b>	<b>0.5811</b>	<b>0.5473</b>	<b>0.5051</b>

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.41

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (τ): 5.747 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0208	0.0187	0.0174	0.0163	0.0151	0.0148	0.0146	0.0169
Metano	0.0047	0.0042	0.0046	0.0043	0.0037	0.0046	0.0039	0.0050
Etano	0.0057	0.0051	0.0056	0.0055	0.0047	0.0056	0.0049	0.0066
Etileno	0.0151	0.0145	0.0130	0.0120	0.0112	0.0127	0.0118	0.0127
Propano	0.0493	0.0465	0.0393	0.0361	0.0349	0.0355	0.0339	0.0428
Propileno	0.2409	0.2130	0.1963	0.1826	0.1687	0.1778	0.1649	0.1485
n-Butano	0.0475	0.0439	0.0385	0.0359	0.0341	0.0348	0.0331	0.0316
i-Butano	0.0809	0.0797	0.0626	0.0576	0.0571	0.0553	0.0538	0.0490
nC4=	0.1397	0.1222	0.1166	0.1094	0.1015	0.1063	0.0993	0.0885
i-Buteno	0.0746	0.0656	0.0627	0.0587	0.0555	0.0574	0.0534	0.0605
n-Pentano	0.0225	0.0201	0.0190	0.0180	0.0167	0.0174	0.0163	0.0158
i-Pentano	0.0535	0.0518	0.0420	0.0392	0.0385	0.0376	0.0365	0.0333
nC5=	0.0347	0.0300	0.0300	0.0274	0.0263	0.0275	0.0242	0.0258
bC5=	0.0708	0.0613	0.0607	0.0570	0.0540	0.0231	0.0518	0.0516
n-Hexano	0.0129	0.0116	0.0115	0.0111	0.0102	0.0109	0.0099	0.0098
bC6	0.0277	0.0264	0.0235	0.0214	0.0214	0.0204	0.0205	0.0186
nC6=	0.0093	0.0071	0.0083	0.0079	0.0066	0.0068	0.0064	0.0067
bC6=	0.0266	0.0241	0.0237	0.0221	0.0221	0.0228	0.0213	0.0215
n-Heptano	0.0055	0.0046	0.0051	0.0051	0.0041	0.0048	0.0041	0.0042
bC7	0.0076	0.0072	0.0068	0.0063	0.0058	0.0058	0.0057	0.0053
C7=	0.0037	0.0044	0.0039	0.0042	0.0039	0.0035	0.0032	0.0041
Benceno	0.0003	0.0005	0.0002	0.0001	0.0004	0.0002	0.0004	0.0003
Tolueno	0.0005	0.0007	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0003
n-Octano	0.0034	0.0028	0.0031	0.0031	0.0025	0.0028	0.0026	0.0027
bC8	0.0011	0.0015	0.0012	0.0009	0.0013	0.0009	0.0011	0.0010
ArC8	0.0018	0.0025	0.0011	0.0011	0.0011	0.0009	0.0010	0.0009
n-Nonano	0.0014	0.0012	0.0014	0.0014	0.0011	0.0013	0.0011	0.0012
bC9	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001
ArC9	0.0015	0.0019	0.0006	0.0004	0.0007	0.0004	0.0006	0.0005
n-Decano	0.0005	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003	0.0004
ArC10	0.0012	0.0012	0.0008	0.0010	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm	0.0011	0.0020	0.0007	0.0005	0.0008	0.0027	0.0008	0.0022
<b>X**</b>	<b>0.3240</b>	<b>0.2956</b>	<b>0.2694</b>	<b>0.2513</b>	<b>0.2384</b>	<b>0.2328</b>	<b>0.2296</b>	<b>0.2253</b>

\* Rendimiento m<sub>ásico</sub> (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.42

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (τ): 11.422 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0369	0.0343	0.0319	0.0296	0.0273	0.0260	0.0249	0.0244
Metano	0.0063	0.0063	0.0068	0.0055	0.0050	0.0053	0.0051	0.0064
Etano	0.0069	0.0068	0.0076	0.0068	0.0062	0.0064	0.0063	0.0083
Etileno	0.0325	0.0282	0.0223	0.0194	0.0184	0.0185	0.0174	0.0188
Propano	0.1522	0.1056	0.0833	0.0759	0.0707	0.0669	0.0644	0.0807
Propileno	0.4759	0.4350	0.3843	0.3535	0.3238	0.3119	0.3032	0.2698
n-Butano	0.1062	0.0940	0.0775	0.0723	0.0663	0.0626	0.0609	0.0584
i-Butano	0.2177	0.1912	0.1376	0.1263	0.1175	0.1073	0.1023	0.0948
nC4=	0.2633	0.2335	0.2211	0.2066	0.1879	0.1791	0.1744	0.1505
i-Buteno	0.1402	0.1249	0.1206	0.1131	0.1035	0.0992	0.0969	0.1141
n-Pentano	0.0440	0.0397	0.0362	0.0344	0.0311	0.0296	0.0291	0.0283
i-Pentano	0.1361	0.1058	0.0911	0.0843	0.0780	0.0713	0.0684	0.0638
nC5=	0.0560	0.0524	0.0543	0.0515	0.0464	0.0446	0.0438	0.0442
bC5=	0.1153	0.1081	0.1116	0.1056	0.0960	0.0919	0.0899	0.0899
n-Hexano	0.0213	0.0206	0.0206	0.0197	0.0180	0.0172	0.0169	0.0169
bC6	0.0593	0.0558	0.0474	0.0446	0.0409	0.0371	0.0357	0.0347
nC6=	0.0104	0.0107	0.0121	0.0115	0.0104	0.0099	0.0097	0.0100
bC6=	0.0399	0.0367	0.0416	0.0399	0.0356	0.0337	0.0331	0.0335
n-Heptano	0.0079	0.0076	0.0085	0.0083	0.0072	0.0070	0.0071	0.0071
bC7	0.0150	0.0146	0.0126	0.0119	0.0107	0.0097	0.0094	0.0097
C7=	0.0060	0.0071	0.0064	0.0053	0.0057	0.0040	0.0051	0.0058
Benceno	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0000	0.0002	0.0002
Tolueno	0.0035	0.0034	0.0014	0.0012	0.0012	0.0010	0.0009	0.0009
n-Octano	0.0043	0.0041	0.0051	0.0050	0.0043	0.0043	0.0043	0.0044
bC8	0.0028	0.0034	0.0030	0.0029	0.0026	0.0024	0.0021	0.0023
ArC8	0.0108	0.0095	0.0044	0.0040	0.0037	0.0031	0.0029	0.0027
n-Nonano	0.0017	0.0017	0.0022	0.0022	0.0018	0.0019	0.0019	0.0020
bC9	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
ArC9	0.0092	0.0080	0.0034	0.0027	0.0029	0.0023	0.0018	0.0018
n-Decano	0.0005	0.0005	0.0007	0.0007	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006
ArC10	0.0024	0.0022	0.0013	0.0015	0.0011	0.0009	0.0007	0.0005
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm	0.0131	0.0058	0.0026	0.0023	0.0024	0.0020	0.0017	0.0043
<b>X**</b>	<b>0.6758</b>	<b>0.5929</b>	<b>0.5263</b>	<b>0.4902</b>	<b>0.4487</b>	<b>0.4231</b>	<b>0.4111</b>	<b>0.4032</b>

\* Rendimiento m<sub>ásico</sub> (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.43

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (τ): 22.929 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0435	0,0416	0,0398	0,0374	0,0344	0,0329	0,0322	0,0311
Metano	0,0096	0,0096	0,0088	0,0071	0,0066	0,0067	0,0066	0,0078
Etano	0,0079	0,0081	0,0082	0,0074	0,0069	0,0070	0,0072	0,0094
Etileno	0,0619	0,0473	0,0338	0,0268	0,0255	0,0260	0,0246	0,0245
Propano	0,1956	0,2047	0,1280	0,1102	0,1021	0,0979	0,0927	0,1139
Propileno	0,7303	0,5699	0,5397	0,4851	0,4402	0,4309	0,4151	0,3625
n-Butano	0,1561	0,1380	0,1137	0,1001	0,0927	0,0877	0,0839	0,0783
i-Butano	0,3854	0,3289	0,2375	0,1967	0,1843	0,1671	0,1540	0,1364
nC4=	0,3044	0,2879	0,2873	0,2678	0,2448	0,2356	0,2302	0,1908
i-Buteno	0,1495	0,1431	0,1513	0,1431	0,1307	0,1294	0,1254	0,1501
n-Pentano	0,0580	0,0535	0,0487	0,0451	0,0411	0,0393	0,0384	0,0365
i-Pentano	0,2141	0,1985	0,1535	0,1295	0,1215	0,1099	0,1018	0,0907
nC5=	0,0483	0,0529	0,0618	0,0610	0,0556	0,0540	0,0540	0,0541
bC5=	0,1031	0,1102	0,1274	0,1267	0,1159	0,1121	0,1117	0,1110
n-Hexano	0,0239	0,0244	0,0247	0,0241	0,0222	0,0212	0,0209	0,0208
bC6	0,0721	0,0795	0,0717	0,0633	0,0597	0,0529	0,0501	0,0472
nC6=	0,0069	0,0083	0,0115	0,0119	0,0109	0,0103	0,0105	0,0108
bC6=	0,0219	0,0295	0,0400	0,0415	0,0380	0,0358	0,0365	0,0362
n-Heptano	0,0087	0,0084	0,0093	0,0128	0,0083	0,0083	0,0086	0,0086
bC7	0,0149	0,0179	0,0176	0,0163	0,0150	0,0129	0,0125	0,0122
C7=	0,0038	0,0061	0,0065	0,0042	0,0059	0,0061	0,0055	0,0060
Benceno	0,0010	0,0008	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0000	0,0002
Tolueno	0,0102	0,0083	0,0047	0,0035	0,0035	0,0030	0,0026	0,0022
n-Octano	0,0045	0,0042	0,0051	0,0056	0,0047	0,0048	0,0050	0,0052
bC8	0,0026	0,0041	0,0042	0,0036	0,0035	0,0030	0,0028	0,0029
ArC8	0,0257	0,0228	0,0135	0,0097	0,0095	0,0081	0,0069	0,0059
n-Nonano	0,0016	0,0016	0,0021	0,0025	0,0020	0,0022	0,0023	0,0023
bC9	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
ArC9	0,0165	0,0172	0,0112	0,0076	0,0076	0,0065	0,0053	0,0043
n-Decano	0,0003	0,0004	0,0006	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
ArC10	0,0027	0,0036	0,0034	0,0025	0,0027	0,0024	0,0019	0,0016
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0260	0,0261	0,0078	0,0055	0,0049	0,0030	0,0028	0,0062
X**	0,9045	0,8388	0,7356	0,6640	0,6108	0,5783	0,5557	0,5309

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.44

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (τ): 45.797 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0440	0,0425	0,0425	0,0423	0,0404	0,0387	0,0376	0,0359
Metano	0,0149	0,0161	0,0147	0,0125	0,0109	0,0107	0,0099	0,0109
Etano	0,0099	0,0108	0,0106	0,0097	0,0085	0,0086	0,0085	0,0110
Etileno	0,0913	0,0729	0,0534	0,0423	0,0393	0,0377	0,0357	0,0324
Propano	0,3065	0,2167	0,1699	0,1504	0,1405	0,1325	0,1235	0,1435
Propileno	0,6790	0,6806	0,6526	0,6134	0,5680	0,5458	0,5277	0,4542
n-Butano	0,1841	0,1672	0,1421	0,1283	0,1211	0,1138	0,1071	0,0969
i-Butano	0,5414	0,4702	0,3496	0,2929	0,2770	0,2470	0,2170	0,1851
nC4=	0,2231	0,2453	0,2945	0,3045	0,2843	0,2776	0,2748	0,2216
i-Buteno	0,1050	0,1134	0,1393	0,1490	0,1427	0,1441	0,1443	0,1754
n-Pentano	0,0621	0,0598	0,0566	0,0544	0,0511	0,0488	0,0471	0,0438
i-Pentano	0,2600	0,2549	0,2144	0,1878	0,1779	0,1597	0,1413	0,1213
nC5=	0,0262	0,0336	0,0504	0,0589	0,0560	0,0572	0,0583	0,0593
bC5=	0,0555	0,0709	0,1001	0,1185	0,1160	0,1180	0,1213	0,1211
n-Hexano	0,0230	0,0244	0,0261	0,0271	0,0257	0,0249	0,0243	0,0240
bC6	0,0719	0,0836	0,0857	0,0808	0,0784	0,0720	0,0643	0,0615
nC6=	0,0027	0,0037	0,0072	0,0104	0,0088	0,0092	0,0093	0,0099
bC6=	0,0095	0,0138	0,0230	0,0297	0,0306	0,0320	0,0325	0,0319
n-Heptano	0,0071	0,0086	0,0097	0,0128	0,0096	0,0096	0,0098	0,0100
bC7	0,0128	0,0158	0,0179	0,0175	0,0174	0,0163	0,0149	0,0146
C7=	0,0022	0,0024	0,0038	0,0035	0,0045	0,0051	0,0046	0,0056
Benceno	0,0021	0,0014	0,0009	0,0016	0,0007	0,0006	0,0006	0,0004
Tolueno	0,0200	0,0164	0,0105	0,0085	0,0079	0,0070	0,0058	0,0048
n-Octano	0,0031	0,0036	0,0053	0,0063	0,0054	0,0053	0,0057	0,0058
bC8	0,0014	0,0028	0,0039	0,0040	0,0039	0,0037	0,0034	0,0036
ArC8	0,0384	0,0369	0,0259	0,0198	0,0191	0,0163	0,0134	0,0112
n-Nonano	0,0009	0,0012	0,0021	0,0027	0,0022	0,0023	0,0026	0,0027
bC9	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
ArC9	0,0161	0,0205	0,0196	0,0160	0,0159	0,0135	0,0107	0,0087
n-Decano	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007	0,0006	0,0007	0,0008	0,0008
ArC10	0,0017	0,0028	0,0043	0,0031	0,0047	0,0043	0,0036	0,0036
n-Undecano	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0680	0,0442	0,0213	0,0134	0,0108	0,0076	0,0047	0,0077
X**	0,9803	0,9313	0,8652	0,8191	0,7731	0,7327	0,6927	0,6475

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.45

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (T): 5.790 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0397	0.0372	0.0313	0.0294	0.0274	0.0246	0.0228	-
Metano	0.0038	0.0038	0.0034	0.0030	0.0030	0.0032	0.0032	-
Etano	0.0041	0.0040	0.0036	0.0034	0.0035	0.0037	0.0038	-
Etileno	0.0243	0.0184	0.0132	0.0110	0.0107	0.0110	0.0106	-
Propano	0.1291	0.0782	0.0580	0.0526	0.0507	0.0493	0.0453	-
Propileno	0.4972	0.4265	0.3363	0.3124	0.3017	0.2915	0.2783	-
n-Butano	0.0999	0.0843	0.0653	0.0606	0.0582	0.0559	0.0525	-
i-Butano	0.2196	0.1790	0.1273	0.1156	0.1095	0.1019	0.0925	-
nC4=	0.3182	0.2752	0.2322	0.2205	0.2125	0.2072	0.1972	-
i-Buteno	0.1709	0.1509	0.1292	0.1205	0.1180	0.1142	0.1071	-
n-Pentano	0.0455	0.0404	0.0336	0.0321	0.0308	0.0298	0.0283	-
i-Pentano	0.1553	0.1312	0.0962	0.0886	0.0838	0.0781	0.0708	-
nC5=	0.0808	0.0763	0.0692	0.0665	0.0645	0.0629	0.0600	-
bC5=	0.1613	0.1506	0.1359	0.1307	0.1273	0.1233	0.1187	-
n-Hexano	0.0241	0.0237	0.0213	0.0203	0.0204	0.0199	0.0189	-
bC6	0.0786	0.0736	0.0597	0.0565	0.0536	0.0501	0.0459	-
nC6=	0.0183	0.0195	0.0192	0.0188	0.0183	0.0180	0.0173	-
bC6=	0.0619	0.0646	0.0635	0.0626	0.0608	0.0593	0.0569	-
n-Heptano	0.0080	0.0079	0.0076	0.0075	0.0074	0.0074	0.0073	-
bC7	0.0226	0.0235	0.0212	0.0204	0.0190	0.0178	0.0156	-
C7=	0.0131	0.0146	0.0118	0.0121	0.0135	0.0130	0.0123	-
Benceno	0.0005	0.0006	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	-
Tolueno	0.0042	0.0033	0.0021	0.0017	0.0015	0.0013	0.0011	-
n-Octano	0.0048	0.0047	0.0053	0.0049	0.0049	0.0049	0.0051	-
bC8	0.0061	0.0068	0.0063	0.0053	0.0052	0.0049	0.0040	-
ArC8	0.0130	0.0111	0.0067	0.0056	0.0058	0.0049	0.0044	-
n-Nonano	0.0027	0.0033	0.0028	0.0029	0.0034	0.0030	0.0035	-
bC9	0.0007	0.0008	0.0007	0.0008	0.0006	0.0006	0.0006	-
ArC9	0.0116	0.0096	0.0056	0.0046	0.0041	0.0035	0.0029	-
n-Decano	0.0017	0.0017	0.0018	0.0019	0.0019	0.0019	0.0020	-
ArC10	0.0029	0.0027	0.0017	0.0014	0.0012	0.0010	0.0006	-
n-Undecano	0.0008	0.0008	0.0009	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	-
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0135	0.0064	0.0029	0.0024	0.0017	0.0012	0.0003	-
X**	0.6733	0.5870	0.4803	0.4516	0.4361	0.4182	0.3932	-

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.46

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (T): 11.448 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0490	0.0451	0.0407	0.0392	0.0364	0.0359	0.0347	0.0329
Metano	0.0062	0.0058	0.0053	0.0043	0.0044	0.0046	0.0046	0.0051
Etano	0.0053	0.0053	0.0048	0.0044	0.0043	0.0047	0.0048	0.0063
Etileno	0.0456	0.0311	0.0199	0.0174	0.0165	0.0170	0.0168	0.0163
Propano	0.1997	0.1220	0.1161	0.0799	0.0789	0.0772	0.0750	0.0986
Propileno	0.7321	0.6371	0.4614	0.4636	0.4495	0.4423	0.4269	0.3533
n-Butano	0.1454	0.1253	0.0947	0.0897	0.0870	0.0845	0.0811	0.0730
i-Butano	0.3715	0.2944	0.1978	0.1846	0.1757	0.1634	0.1504	0.1305
nC4=	0.4029	0.3758	0.3235	0.3155	0.3067	0.2983	0.2914	0.2306
i-Buteno	0.2079	0.2033	0.1824	0.1741	0.1719	0.1701	0.1630	0.1862
n-Pentano	0.0617	0.0571	0.0473	0.0459	0.0446	0.0435	0.0422	0.0388
i-Pentano	0.2464	0.2102	0.1486	0.1399	0.1334	0.1239	0.1146	0.0995
nC5=	0.0818	0.0923	0.0912	0.0890	0.0877	0.0866	0.0851	0.0816
bC5=	0.1698	0.1870	0.1850	0.1810	0.1794	0.1754	0.1713	0.1621
n-Hexano	0.0290	0.0210	0.0289	0.0278	0.0282	0.0277	0.0268	0.0262
bC6	0.1072	0.1087	0.0894	0.0859	0.0826	0.0767	0.0710	0.0700
nC6=	0.0134	0.0195	0.0229	0.0227	0.0228	0.0226	0.0222	0.0223
bC6=	0.0478	0.0668	0.0778	0.0776	0.0777	0.0764	0.0752	0.0685
n-Heptano	0.0095	0.0102	0.0102	0.0101	0.0101	0.0101	0.0102	0.0104
bC7	0.0254	0.0300	0.0290	0.0284	0.0271	0.0243	0.0226	0.0221
C7=	0.0085	0.0129	0.0155	0.0154	0.0134	0.0146	0.0127	0.0143
Benceno	0.0008	0.0006	0.0007	0.0004	0.0003	0.0007	0.0003	0.0004
Tolueno	0.0099	0.0068	0.0036	0.0035	0.0031	0.0028	0.0026	0.0021
n-Octano	0.0052	0.0059	0.0063	0.0064	0.0064	0.0066	0.0067	0.0067
bC8	0.0063	0.0084	0.0078	0.0079	0.0074	0.0068	0.0061	0.0067
ArC8	0.0272	0.0213	0.0121	0.0113	0.0104	0.0094	0.0081	0.0071
n-Nonano	0.0031	0.0034	0.0037	0.0039	0.0039	0.0041	0.0042	0.0044
bC9	0.0007	0.0010	0.0011	0.0011	0.0010	0.0009	0.0008	0.0009
ArC9	0.0217	0.0190	0.0107	0.0096	0.0090	0.0076	0.0062	0.0056
n-Decano	0.0018	0.0020	0.0023	0.0024	0.0024	0.0025	0.0027	0.0027
ArC10	0.0048	0.0055	0.0037	0.0030	0.0030	0.0024	0.0019	0.0018
n-Undecano	0.0007	0.0009	0.0012	0.0013	0.0013	0.0014	0.0014	0.0013
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0287	0.0129	0.0094	0.0040	0.0034	0.0023	0.0022	0.0061
X**	0.9176	0.8329	0.6893	0.6560	0.6374	0.6156	0.5893	0.5498

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.47

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Tetradecano.  
Tiempo de contacto (τ): 23.023 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600	600	600
Hidrógeno	0.0508	0.0492	0.0467	0.0445	0.0422	0.0419	0.0415	0.0401		
Metano	0.0102	0.0097	0.0086	0.0070	0.0065	0.0072	0.0070	0.0074		
Etano	0.0068	0.0071	0.0063	0.0056	0.0052	0.0059	0.0062	0.0076		
Etileno	0.0739	0.0499	0.0338	0.0272	0.0247	0.0254	0.0244	0.0218		
Propano	9.2017	0.1623	0.1248	0.1127	0.1367	0.1013	0.0966	0.1197		
Propileno	0.0796	0.0714	0.0644	0.0606	0.5108	0.5370	0.5363	0.4424		
n-Butano	0.1750	0.1553	0.1290	0.1166	0.1098	0.1060	0.0999	0.0851		
i-Butano	0.5240	0.4233	0.3143	0.2716	0.2481	0.2228	0.1962	0.1646		
n-C4=	0.3538	0.3887	0.3937	0.3798	0.3595	0.3550	0.3475	0.2692		
i-Butileno	0.1658	0.1899	0.2045	0.1993	0.1938	0.1887	0.1950	0.2226		
n-Pentano	0.0678	0.0663	0.0603	0.0567	0.0550	0.0525	0.0507	0.0458		
i-Pentano	0.3106	0.2990	0.2315	0.2045	0.1989	0.1886	0.1487	0.1250		
n-C5=	0.0510	0.0740	0.0927	0.0950	0.0941	0.0950	0.0967	0.0922		
n-C5=	0.1073	0.1028	0.1906	0.1866	0.1954	0.1961	0.1967	0.1855		
n-Hexano	0.0281	0.0323	0.0334	0.0330	0.0326	0.0320	0.0315	0.0301		
n-C6=	0.1089	0.1296	0.1241	0.1160	0.1114	0.0969	0.0887	0.0839		
n-C6=	0.0058	0.0111	0.0183	0.0204	0.0216	0.0219	0.0226	0.0229		
n-C6=	0.0198	0.0396	0.0633	0.0708	0.0740	0.0749	0.0771	0.0711		
n-Heptano	0.0099	0.0104	0.0115	0.0115	0.0114	0.0116	0.0121	0.0121		
n-C7=	0.0211	0.0294	0.0330	0.0325	0.0332	0.0291	0.0266	0.0253		
n-C7=	0.0036	0.0074	0.0115	0.0111	0.0120	0.0128	0.0128	0.0127		
Benceno	0.0018	0.0011	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0002		
Tolueno	0.0181	0.0129	0.0084	0.0067	0.0067	0.0068	0.0044	0.0037		
n-Octano	0.0046	0.0057	0.0067	0.0071	0.0069	0.0075	0.0082	0.0079		
n-C8=	0.0044	0.0071	0.0091	0.0082	0.0093	0.0091	0.0087	0.0070		
n-C8=	0.0430	0.0364	0.0253	0.0209	0.0190	0.0159	0.0128	0.0109		
n-Nonano	0.0024	0.0032	0.0040	0.0043	0.0042	0.0047	0.0053	0.0054		
n-C9=	0.0003	0.0007	0.0011	0.0012	0.0012	0.0010	0.0008	0.0010		
n-C9=	0.0249	0.0282	0.0232	0.0192	0.0176	0.0140	0.0107	0.0090		
n-Decano	0.0011	0.0016	0.0023	0.0026	0.0025	0.0029	0.0033	0.0033		
n-C10=	0.0037	0.0062	0.0073	0.0067	0.0070	0.0066	0.0040	0.0041		
n-Undecano	0.0004	0.0007	0.0010	0.0012	0.0012	0.0014	0.0017	0.0017		
n-Dodecano	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetradecano										
Coque CnHm*	0.0478	0.0301	0.0132	0.0093	0.0118	0.0043	0.0031	0.0066		
X**	0.9849	0.9548	0.8785	0.8214	0.7874	0.7528	0.7162	0.6540		

\* Rendimiento molar (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.48

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
Catalizador: USY-24.31 // Reactante: n-Tetradecano.  
Tiempo de contacto (τ): 45.985 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600	600	600
Hidrógeno	0.0505	0.0495	0.0486	0.0481	0.0473	0.0465	0.0456	0.0452		
Metano	0.0161	0.0170	0.0152	0.0125	0.0116	0.0121	0.0109	0.0115		
Etano	0.0091	0.0099	0.0089	0.0075	0.0072	0.0073	0.0072	0.0092		
Etileno	1.1007	0.0753	0.0426	0.0368	0.0359	0.0359	0.0329	0.0298		
Propano	9.3068	0.2527	0.2047	0.1396	0.1298	0.1366	0.1181	0.1481		
Propileno	0.7239	0.7123	0.6969	0.7054	0.6583	0.6113	0.6294	0.5435		
n-Butano	0.1989	0.1769	0.1521	0.1403	0.1322	0.1251	0.1186	0.1068		
i-Butano	0.6781	0.5664	0.4377	0.3808	0.3433	0.2971	0.2600	0.2168		
n-C4=	0.2212	0.2897	0.3681	0.3921	0.3694	0.3672	0.3953	0.3052		
i-Butileno	0.0987	0.1248	0.1684	0.1874	0.1909	0.2017	0.2045	0.2529		
n-Pentano	0.0707	0.0704	0.0673	0.0653	0.0625	0.0599	0.0582	0.0538		
i-Pentano	1.3516	0.3506	0.3087	0.2813	0.2585	0.2237	0.1964	0.1641		
n-C5=	0.0240	0.0394	0.0658	0.0609	0.0667	0.0625	0.0671	0.0987		
n-C5=	0.0511	0.0805	0.1350	0.1679	0.1797	0.1895	0.1974	0.1983		
n-Hexano	0.0270	0.0300	0.0341	0.0355	0.0354	0.0344	0.0339	0.0337		
n-C6=	0.1053	0.1328	0.1443	0.1444	0.1407	0.1231	0.1110	0.1031		
n-C6=	0.0025	0.0040	0.0091	0.0131	0.0158	0.0175	0.0191	0.0209		
n-C6=	0.0077	0.0147	0.0320	0.0461	0.0547	0.0601	0.0658	0.0657		
n-Heptano	0.0072	0.0095	0.0117	0.0124	0.0124	0.0125	0.0128	0.0136		
n-C7=	0.0160	0.0256	0.0321	0.0342	0.0359	0.0321	0.0301	0.0285		
n-C7=	0.0026	0.0038	0.0067	0.0078	0.0076	0.0087	0.0081	0.0106		
Benceno	0.0030	0.0019	0.0013	0.0009	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006		
Tolueno	0.0292	0.0227	0.0157	0.0124	0.0108	0.0096	0.0082	0.0067		
n-Octano	0.0032	0.0048	0.0065	0.0074	0.0073	0.0080	0.0084	0.0086		
n-C8=	0.0026	0.0055	0.0080	0.0088	0.0095	0.0083	0.0077	0.0074		
n-C8=	0.0534	0.0519	0.0404	0.0346	0.0308	0.0256	0.0213	0.0173		
n-Nonano	0.0013	0.0024	0.0038	0.0045	0.0045	0.0050	0.0055	0.0057		
n-C9=	0.0011	0.0004	0.0009	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011		
n-C9=	0.0207	0.0306	0.0338	0.0316	0.0291	0.0234	0.0180	0.0146		
n-Decano	0.0004	0.0010	0.0020	0.0025	0.0026	0.0030	0.0033	0.0035		
n-C10=	0.0024	0.0043	0.0068	0.0095	0.0102	0.0088	0.0071	0.0061		
n-Undecano	0.0001	0.0003	0.0008	0.0011	0.0012	0.0014	0.0016	0.0018		
n-Dodecano	0.0011	0.0009	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetradecano										
Coque CnHm*	0.0930	0.0683	0.0397	0.0215	0.0163	0.0163	0.0072	0.0100		
X**	0.9998	0.9890	0.9667	0.9392	0.9054	0.8676	0.8227	0.7693		

\* Rendimiento molar (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.49

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 2.849 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0245	0.0233	0.0231	0.0213	0.0209	0.0224	0.0211	0.0233
Metano	0.0091	0.0075	0.0067	0.0060	0.0057	0.0058	0.0055	0.0063
Etano	0.0092	0.0093	0.0098	0.0094	0.0085	0.0096	0.0090	0.0110
Etileno	0.0269	0.0220	0.0186	0.0169	0.0153	0.0154	0.0144	0.0143
Propano	0.1286	0.0988	0.0822	0.0758	0.0692	0.0622	0.0595	0.0534
Propileno	0.1371	0.1171	0.1070	0.1004	0.0927	0.0888	0.0852	0.0792
n-Butano	0.0568	0.0459	0.0401	0.0379	0.0350	0.0325	0.0313	0.0283
i-Butano	0.0583	0.0439	0.0363	0.0338	0.0310	0.0275	0.0263	0.0230
nC4=	0.0494	0.0440	0.0409	0.0385	0.0364	0.0355	0.0344	0.0323
i-Buteno	0.0338	0.0291	0.0276	0.0264	0.0246	0.0237	0.0230	0.0242
n-Pentano	0.0057	0.0046	0.0041	0.0039	0.0037	0.0036	0.0035	0.0034
i-Pentano	0.0055	0.0040	0.0033	0.0031	0.0028	0.0026	0.0025	0.0024
nC5=	0.0026	0.0020	0.0019	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016	0.0020
bC5=	0.0057	0.0048	0.0043	0.0039	0.0039	0.0038	0.0038	0.0042
n-Hexano	0.0004	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001
bC6	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
nC6=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000
C7=	0.0000	0.0004	0.0004	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0000
Benceno	0.0006	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003	0.0004
Tolueno	0.0051	0.0039	0.0031	0.0029	0.0026	0.0024	0.0023	0.0022
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0035	0.0023	0.0016	0.0013	0.0011	0.0009	0.0008	0.0009
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0012	0.0006	0.0004	0.0002	0.0004	0.0003	0.0002	0.0004
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0.2662	0.2159	0.1896	0.1773	0.1641	0.1545	0.1481	0.1398

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.50

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 5.701 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0388	0.0399	0.0412	0.0401	0.0383	0.0394	0.0387	0.0393
Metano	0.0223	0.0181	0.0137	0.0119	0.0108	0.0109	0.0099	0.0113
Etano	0.0143	0.0143	0.0137	0.0135	0.0125	0.0156	0.0147	0.0167
Etileno	0.0574	0.0490	0.0386	0.0341	0.0308	0.0290	0.0264	0.0257
Propano	0.2373	0.1997	0.1545	0.1381	0.1236	0.1082	0.0973	0.0894
Propileno	0.2135	0.1999	0.1766	0.1645	0.1502	0.1447	0.1348	0.1248
n-Butano	0.0971	0.0851	0.0699	0.0649	0.0592	0.0539	0.0499	0.0460
i-Butano	0.1112	0.0920	0.0707	0.0639	0.0575	0.0495	0.0451	0.0408
nC4=	0.0702	0.0681	0.0629	0.0598	0.0563	0.0556	0.0525	0.0488
i-Buteno	0.0456	0.0438	0.0408	0.0395	0.0367	0.0359	0.0339	0.0365
n-Pentano	0.0097	0.0086	0.0072	0.0069	0.0063	0.0060	0.0057	0.0056
i-Pentano	0.0111	0.0088	0.0066	0.0061	0.0055	0.0049	0.0046	0.0044
nC5=	0.0039	0.0035	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0031
bC5=	0.0087	0.0081	0.0072	0.0069	0.0066	0.0065	0.0062	0.0066
n-Hexano	0.0007	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002
bC6	0.0009	0.0005	0.0003	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002
nC6=	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC6=	0.0005	0.0003	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0008	0.0007	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0001
C7=	0.0003	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000
Benceno	0.0022	0.0016	0.0011	0.0010	0.0008	0.0009	0.0008	0.0009
Tolueno	0.0131	0.0106	0.0075	0.0068	0.0059	0.0053	0.0049	0.0045
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0093	0.0072	0.0047	0.0041	0.0035	0.0028	0.0024	0.0022
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0028	0.0023	0.0017	0.0012	0.0013	0.0008	0.0007	0.0010
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0.4595	0.4035	0.3337	0.3072	0.2801	0.2600	0.2403	0.2281

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.51

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 11.430 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0542	0,0497	0,0609	0,0610	0,0626	0,0642	0,0612	0,0575
Metano	0,0493	0,0373	0,0270	0,0222	0,0200	0,0189	0,0167	0,0182
Etano	0,0203	0,0194	0,0206	0,0192	0,0193	0,0207	0,0199	0,0240
Etileno	0,1029	0,0845	0,0705	0,0614	0,0555	0,0509	0,0462	0,0415
Propano	0,4058	0,3333	0,2686	0,2347	0,2040	0,1792	0,1625	0,1492
Propileno	0,2771	0,2719	0,2700	0,2492	0,2312	0,2174	0,2032	0,1851
n-Butano	0,1538	0,1334	0,1154	0,1048	0,0937	0,0848	0,0786	0,0721
i-Butano	0,1945	0,1594	0,1252	0,1101	0,0947	0,0824	0,0754	0,0681
nC4=	0,0820	0,0846	0,0902	0,0855	0,0813	0,0790	0,0758	0,0684
i-Buteno	0,0508	0,0535	0,0567	0,0544	0,0523	0,0500	0,0475	0,0532
n-Pentano	0,0154	0,0137	0,0119	0,0111	0,0101	0,0093	0,0088	0,0086
i-Pentano	0,0207	0,0165	0,0123	0,0109	0,0094	0,0082	0,0077	0,0073
nC5=	0,0052	0,0053	0,0052	0,0048	0,0046	0,0044	0,0041	0,0046
bC5=	0,0115	0,0117	0,0115	0,0107	0,0102	0,0099	0,0093	0,0098
n-Hexano	0,0014	0,0011	0,0008	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003	0,0004
bC6	0,0020	0,0015	0,0008	0,0007	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
nC6=	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
bC6=	0,0009	0,0008	0,0007	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0006
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0,0012	0,0011	0,0009	0,0008	0,0007	0,0007	0,0006	0,0008
C7=	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003
Benceno	0,0050	0,0036	0,0023	0,0020	0,0018	0,0017	0,0015	0,0015
Tolueno	0,0274	0,0211	0,0152	0,0133	0,0114	0,0101	0,0091	0,0082
n-Octano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC8	0,0197	0,0156	0,0106	0,0089	0,0074	0,0061	0,0053	0,0048
n-Nonano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0055	0,0048	0,0035	0,0028	0,0025	0,0023	0,0019	0,0020
n-Decano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC10	0,0004	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0075	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,7233	0,6283	0,5489	0,4951	0,4461	0,4088	0,3788	0,3565

\* Rendimiento *másico* (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.52

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 22.886 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0620	0,0593	0,0633	0,0738	0,0775	0,0808	0,0807	0,0772
Metano	0,1098	0,0832	0,0590	0,0434	0,0361	0,0326	0,0288	0,0286
Etano	0,0300	0,0282	0,0274	0,0253	0,0242	0,0245	0,0245	0,0295
Etileno	0,1585	0,1395	0,1195	0,0995	0,0865	0,0792	0,0709	0,0627
Propano	0,5841	0,4895	0,3952	-0,3409	0,3014	0,2649	0,2386	0,2135
Propileno	0,2377	0,2784	0,3062	0,2999	0,2870	0,2773	0,2627	0,2458
n-Butano	0,1981	0,1797	0,1566	0,1418	0,1287	0,1176	0,1085	0,0989
i-Butano	0,2629	0,2316	0,1905	0,1654	0,1460	0,1279	0,1162	0,1038
nC4=	0,0559	0,0741	0,0875	0,0904	0,0920	0,0903	0,0894	0,0797
i-Buteno	0,0349	0,0442	0,0526	0,0554	0,0555	0,0565	0,0545	0,0629
n-Pentano	0,0177	0,0173	0,0158	0,0147	0,0137	0,0127	0,0121	0,0115
i-Pentano	0,0248	0,0226	0,0188	0,0166	0,0148	0,0130	0,0120	0,0111
nC5=	0,0035	0,0046	0,0054	0,0055	0,0057	0,0055	0,0055	0,0059
bC5=	0,0082	0,0105	0,0122	0,0126	0,0127	0,0125	0,0122	0,0125
n-Hexano	0,0013	0,0013	0,0011	0,0010	0,0009	0,0007	0,0006	0,0007
bC6	0,0020	0,0018	0,0015	0,0012	0,0010	0,0008	0,0007	0,0008
nC6=	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003
bC6=	0,0005	0,0006	0,0008	0,0005	0,0007	0,0008	0,0006	0,0012
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0,0006	0,0009	0,0010	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0012
C7=	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0004
Benceno	0,0117	0,0083	0,0055	0,0040	0,0032	0,0027	0,0025	0,0025
Tolueno	0,0481	0,0399	0,0301	0,0245	0,0203	0,0174	0,0155	0,0134
n-Octano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
ArC8	0,0283	0,0267	0,0215	0,0176	0,0147	0,0122	0,0106	0,0091
n-Nonano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0062	0,0068	0,0063	0,0055	0,0051	0,0044	0,0040	0,0037
n-Decano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC10	0,0003	0,0005	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003	0,0002	0,0004
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0334	0,0118	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,9152	0,8354	0,7393	0,6700	0,6146	0,5658	0,5252	0,4899

\* Rendimiento *másico* (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).



TABLA 4.2.54

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: BETA // Reactante: n-Decano.  
 Tiempo de contacto (τ): 2.847 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrógeno	0.0588	0.0549	0.0523	0.0493	0.0468	0.0450	0.0429	0.0423		
Metano	0.0279	0.0273	0.0174	0.0174	0.0157	0.0133	0.0127	0.0135		
Etileno	0.0165	0.0137	0.0120	0.0118	0.0118	0.0112	0.0112	0.0138		
Eileno	0.0681	0.0871	0.0735	0.0684	0.0651	0.0586	0.0567	0.0537		
Propano	0.3236	0.2608	0.2362	0.2140	0.1971	0.1826	0.1694	0.1595		
Propileno	0.4180	0.3839	0.3587	0.3271	0.3150	0.2857	0.2851	0.2585		
n-Butano	0.1325	0.1148	0.1051	0.0967	0.0901	0.0846	0.0790	0.0725		
n-Pentano	0.1862	0.1551	0.1317	0.1239	0.1107	0.1018	0.0925	0.0807		
n-Hexano	0.1512	0.1468	0.1468	0.1422	0.1288	0.1265	0.1232	0.0996		
n-Heptano	0.0981	0.1007	0.0989	0.0926	0.0875	0.0877	0.0823	0.0951		
n-Octano	0.0527	0.0514	0.0515	0.0495	0.0482	0.0460	0.0442	0.0413		
n-Nonano	0.0550	0.0580	0.0532	0.0502	0.0457	0.0430	0.0396	0.0360		
n-Decano	0.0318	0.0368	0.0368	0.0352	0.0351	0.0349	0.0338	0.0251		
n-Undecano	0.0681	0.0729	0.0786	0.0713	0.0720	0.0741	0.0708	0.0707		
n-Dodecano	0.0148	0.0175	0.0190	0.0187	0.0188	0.0187	0.0182	0.0178		
n-Tridecano	0.0148	0.0144	0.0147	0.0149	0.0137	0.0130	0.0118	0.0111		
n-Tetradecano	0.0042	0.0048	0.0048	0.0050	0.0076	0.0054	0.0054	0.0052		
n-Pentadecano	0.0150	0.0157	0.0192	0.0171	0.0171	0.0189	0.0178	0.0186		
n-Hexadecano	0.0031	0.0036	0.0041	0.0044	0.0048	0.0047	0.0052	0.0056		
n-Heptano	0.0041	0.0042	0.0045	0.0048	0.0043	0.0040	0.0037	0.0038		
n-Octano	0.0013	0.0011	0.0014	0.0027	0.0072	0.0010	0.0012	0.0008		
n-Nonano	0.0029	0.0025	0.0018	0.0014	0.0014	0.0013	0.0012	0.0009		
n-Decano	0.0213	0.0157	0.0111	0.0097	0.0084	0.0075	0.0068	0.0059		
n-Undecano	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0008	0.0009	0.0010		
n-Dodecano	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
n-Tridecano	0.0221	0.0173	0.0127	0.0110	0.0093	0.0082	0.0071	0.0061		
n-Tetradecano	0.0006	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009		
n-Pentadecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000		
n-Hexadecano	0.0090	0.0086	0.0074	0.0093	0.0086	0.0055	0.0056	0.0026		
n-Heptadecano	-	-	-	-	-	-	-	-		
n-Octadecano	0.0010	0.0010	0.0009	0.0021	0.0013	0.0007	0.0007	0.0006		
n-Nonadecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Eicoseno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tricosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetraacosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Pentacosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Hexacosano	0.0129	0.0072	0.0063	0.0045	0.0026	0.0041	0.0026	0.0011		
Coque CnHm*	-	-	-	-	-	-	-	-		
X**	0.6819	0.6170	0.5762	0.5381	0.5118	0.4836	0.4574	0.4466		

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.53

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: BETA // Reactante: n-Decano.  
 Tiempo de contacto (τ): 1.477 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)									
	0	6	18	39	90	180	330	600		
Hidrógeno	0.0389	0.0372	0.0358	0.0353	0.0443	0.0289	0.0370	0.0256		
Metano	0.0134	0.0118	0.0106	0.0117	0.0105	0.0086	0.0087	0.0083		
Etileno	0.0088	0.0026	0.0081	0.0090	0.0084	0.0076	0.0080	0.0095		
Eileno	0.0600	0.0493	0.0472	0.0454	0.0407	0.0365	0.0357	0.0328		
Propano	0.1851	0.1633	0.1469	0.1310	0.1185	0.1077	0.0994	0.0940		
Propileno	0.2838	0.2374	0.2365	0.2135	0.1966	0.1830	0.1748	0.1565		
n-Butano	0.0766	0.0716	0.0661	0.0607	0.0551	0.0510	0.0476	0.0435		
n-Pentano	0.1041	0.0973	0.0920	0.0738	0.0669	0.0587	0.0528	0.0485		
n-Hexano	0.0694	0.0636	0.0949	0.0876	0.0783	0.0741	0.0728	0.0477		
n-Heptano	0.0329	0.0339	0.0623	0.0554	0.0528	0.0513	0.0490	0.0718		
n-Octano	0.0369	0.0366	0.0328	0.0300	0.0301	0.0283	0.0272	0.0255		
n-Nonano	0.0229	0.0237	0.0253	0.0226	0.0236	0.0234	0.0234	0.0215		
n-Decano	0.0490	0.0505	0.0541	0.0459	0.0450	0.0452	0.0216	0.0214		
n-Undecano	0.0108	0.0119	0.0128	0.0124	0.0122	0.0118	0.0116	0.0105		
n-Dodecano	0.0083	0.0099	0.0088	0.0087	0.0083	0.0076	0.0080	0.0063		
n-Tridecano	0.0034	0.0039	0.0040	0.0071	0.0063	0.0050	0.0038	0.0042		
n-Tetradecano	0.0115	0.0135	0.0139	0.0116	0.0117	0.0120	0.0125	0.0130		
n-Pentadecano	0.0025	0.0027	0.0028	0.0031	0.0036	0.0032	0.0035	0.0023		
n-Hexadecano	0.0025	0.0029	0.0026	0.0026	0.0039	0.0025	0.0025	0.0017		
n-Heptadecano	0.0005	0.0006	0.0006	0.0030	0.0022	0.0011	0.0018	0.0018		
n-Octadecano	0.0013	0.0009	0.0007	0.0010	0.0005	0.0007	0.0005	0.0005		
n-Nonadecano	0.0102	0.0062	0.0063	0.0055	0.0048	0.0039	0.0036	0.0032		
n-Eicoseno	0.0003	0.0003	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0006	0.0007		
n-Tricosano	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000		
n-Tetraacosano	0.0104	0.0093	0.0067	0.0065	0.0046	0.0041	0.0037	0.0032		
n-Pentacosano	0.0009	0.0009	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0008		
n-Hexacosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000		
n-Heptacosano	0.0047	0.0050	0.0044	0.0103	0.0083	0.0041	0.0063	0.0025		
n-Octacosano	-	-	-	-	-	-	-	-		
n-Nonacosano	0.0004	0.0005	0.0004	0.0049	0.0038	0.0019	0.0028	0.0003		
n-Eicoseno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tricosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Tetraacosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Pentacosano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
n-Hexacosano	0.0070	0.0050	0.0043	0.0000	0.0000	0.0012	0.0000	0.0020		
Coque CnHm*	-	-	-	-	-	-	-	-		
X**	0.4126	0.3879	0.3714	0.3489	0.3214	0.2941	0.2818	0.2615		

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.55

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 5.737 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0713	0.0703	0.0667	0.0640	0.0620	0.0601	0.0584	0.0571
Metano	0.0559	0.0470	0.0337	0.0267	0.0232	0.0228	0.0215	0.0219
Etano	0.0293	0.0207	0.0182	0.0159	0.0153	0.0172	0.0170	0.0192
Etileno	0.2101	0.1423	0.1164	0.1003	0.0913	0.0910	0.0881	0.0831
Propano	0.4827	0.4151	0.3522	0.3171	0.2883	0.2719	0.2595	0.2476
Propileno	0.5958	0.4823	0.4887	0.4607	0.4385	0.4316	0.4163	0.3976
n-Butano	0.1797	0.1724	0.1537	0.1421	0.1316	0.1194	0.1185	0.1114
i-Butano	0.2708	0.2714	0.2201	0.1872	0.1776	0.1554	0.1486	0.1350
nC4=	0.1854	0.1678	0.1850	0.1830	0.1763	0.1790	0.1728	0.1435
i-Buteno	0.1107	0.1104	0.1262	0.1295	0.1268	0.1239	0.1202	0.1446
n-Pentano	0.0626	0.0657	0.0684	0.0683	0.0666	0.0642	0.0623	0.0601
i-Pentano	0.0771	0.0898	0.0817	0.0771	0.0708	0.0640	0.0612	0.0580
nC5=	0.0258	0.0309	0.0402	0.0430	0.0444	0.0456	0.0444	0.0460
bC5=	0.0557	0.0660	0.0820	0.0921	0.0953	0.0974	0.0940	0.0962
n-Hexano	0.0165	0.0193	0.0233	0.0247	0.0252	0.0252	0.0243	0.0258
bC6	0.0112	0.0198	0.0209	0.0212	0.0204	0.0181	0.0170	0.0178
nC6=	0.0021	0.0036	0.0051	0.0056	0.0060	0.0061	0.0059	0.0051
bC6=	0.0076	0.0128	0.0180	0.0202	0.0215	0.0216	0.0207	0.0227
n-Heptano	0.0044	0.0033	0.0045	0.0050	0.0054	0.0064	0.0065	0.0073
bC7	0.0031	0.0050	0.0058	0.0060	0.0060	0.0056	0.0053	0.0056
C7=	0.0004	0.0012	0.0017	0.0019	0.0020	0.0020	0.0013	0.0012
Benceno	0.0071	0.0053	0.0033	0.0027	0.0016	0.0022	0.0015	0.0014
Tolueno	0.0434	0.0346	0.0230	0.0186	0.0152	0.0132	0.0129	0.0112
n-Octano	0.0005	0.0004	0.0006	0.0007	0.0008	0.0011	0.0011	0.0012
bC8	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
ArC8	0.0360	0.0360	0.0266	0.0220	0.0180	0.0148	0.0141	0.0124
n-Nonano	0.0002	0.0002	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0117	0.0147	0.0134	0.0119	0.0101	0.0086	0.0083	0.0071
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0010	0.0017	0.0016	0.0014	0.0014	0.0012	0.0011	0.0012
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0149	0.0175	0.0098	0.0062	0.0072	0.0048	0.0047	0.0052
X**	0.9074	0.8535	0.8075	0.7620	0.7256	0.6932	0.6688	0.6480

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.56

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 11.477 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0733	0.0732	0.0718	0.0707	0.0699	0.0684	0.0669	0.0655
Metano	0.1063	0.0831	0.0598	0.0453	0.0383	0.0357	0.0337	0.0330
Etano	0.0340	0.0294	0.0259	0.0219	0.0206	0.0215	0.0222	0.0247
Etileno	0.2280	0.1920	0.1650	0.1421	0.1253	0.1211	0.1217	0.1121
Propano	0.5766	0.4934	0.4288	0.3905	0.3618	0.3403	0.3274	0.3099
Propileno	0.4457	0.5043	0.5504	0.5425	0.5216	0.5116	0.5119	0.4989
n-Butano	0.2191	0.2042	0.1825	0.1710	0.1631	0.1543	0.1467	0.1362
i-Butano	0.3958	0.3474	0.2848	0.2615	0.2423	0.2189	0.1985	0.1846
nC4=	0.1217	0.1593	0.1912	0.2036	0.2045	0.2042	0.2039	0.1717
i-Buteno	0.0736	0.1009	0.1279	0.1344	0.1388	0.1403	0.1402	0.1689
n-Pentano	0.0677	0.0744	0.0772	0.0787	0.0780	0.0761	0.0741	0.0705
i-Pentano	0.1027	0.1066	0.1000	0.0969	0.0937	0.0865	0.0803	0.0750
nC5=	0.0143	0.0229	0.0330	0.0383	0.0424	0.0449	0.0460	0.0484
bC5=	0.0306	0.0492	0.0709	0.0824	0.0913	0.0961	0.0971	0.1010
n-Hexano	0.0149	0.0205	0.0246	0.0267	0.0284	0.0284	0.0279	0.0289
bC6	0.0159	0.0206	0.0221	0.0235	0.0253	0.0237	0.0206	0.0213
nC6=	0.0012	0.0022	0.0032	0.0039	0.0047	0.0052	0.0051	0.0044
bC6=	0.0043	0.0077	0.0114	0.0140	0.0170	0.0184	0.0180	0.0200
n-Heptano	0.0021	0.0037	0.0048	0.0056	0.0059	0.0066	0.0077	0.0083
bC7	0.0033	0.0047	0.0056	0.0062	0.0067	0.0066	0.0061	0.0065
C7=	0.0005	0.0006	0.0013	0.0016	0.0019	0.0020	0.0016	0.0016
Benceno	0.0127	0.0079	0.0047	0.0042	0.0029	0.0026	0.0026	0.0022
Tolueno	0.0687	0.0526	0.0377	0.0308	0.0254	0.0223	0.0210	0.0177
n-Octano	0.0001	0.0003	0.0006	0.0008	0.0008	0.0010	0.0012	0.0014
bC8	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004
ArC8	0.0551	0.0512	0.0411	0.0350	0.0302	0.0260	0.0231	0.0197
n-Nonano	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0163	0.0203	0.0194	0.0175	0.0134	0.0143	0.0121	0.0109
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0016	0.0021	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.0019	0.0022
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0400	0.0225	0.0099	0.0067	0.0090	0.0053	0.0035	0.0040
X**	0.9878	0.9692	0.9333	0.9039	0.8766	0.8447	0.8169	0.7914

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

**TABLA 4.2.57**

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 1.481 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0607	0.0576	0.0544	0.0520	0.0496	0.0485	0.0468	0.0456
Metano	0.0203	0.0168	0.0129	0.0109	0.0101	0.0102	0.0096	0.0109
Etano	0.0055	0.0053	0.0049	0.0047	0.0049	0.0054	0.0054	0.0080
Etileno	0.0790	0.0590	0.0492	0.0440	0.0406	0.0415	0.0405	0.0381
Propano	0.1670	0.1400	0.1165	0.1055	0.0988	0.0925	0.0898	0.1081
Propileno	0.4443	0.3950	0.3591	0.3376	0.3170	0.3127	0.3044	0.2683
n-Butano	0.1107	0.1024	0.0900	0.0855	0.0810	0.0769	0.0753	0.0728
i-Butano	0.1710	0.1567	0.1307	0.1227	0.1147	0.1052	0.1017	0.0978
nC4=	0.1898	0.1846	0.1795	0.1752	0.1694	0.1679	0.1666	0.1402
i-Buteno	0.1215	0.1230	0.1207	0.1189	0.1167	0.1139	0.1119	0.1315
n-Pentano	0.0414	0.0418	0.0398	0.0394	0.0383	0.0371	0.0368	0.0362
i-Pentano	0.0521	0.0508	0.0437	0.0418	0.0395	0.0366	0.0358	0.0350
nC5=	0.0380	0.0410	0.0398	0.0421	0.0421	0.0402	0.0422	0.0430
bC5=	0.0804	0.0870	0.0886	0.0894	0.0901	0.0884	0.0894	0.0891
n-Hexano	0.0132	0.0152	0.0155	0.0160	0.0163	0.0160	0.0160	0.0165
bC6	0.0112	0.0132	0.0121	0.0122	0.0122	0.0110	0.0109	0.0121
nC6=	0.0050	0.0064	0.0067	0.0068	0.0072	0.0069	0.0070	0.0077
bC6=	0.0175	0.0220	0.0232	0.0240	0.0247	0.0238	0.0239	0.0261
n-Heptano	0.0042	0.0044	0.0049	0.0051	0.0053	0.0056	0.0058	0.0059
bC7	0.0042	0.0052	0.0052	0.0053	0.0052	0.0048	0.0049	0.0056
C7=	0.0025	0.0035	0.0037	0.0042	0.0039	0.0040	0.0043	0.0048
Benceno	0.0019	0.0012	0.0007	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004
Tolueno	0.0153	0.0109	0.0072	0.0061	0.0051	0.0046	0.0042	0.0039
n-Octano	0.0022	0.0023	0.0029	0.0031	0.0033	0.0038	0.0038	0.0039
bC8	0.0006	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0008	0.0009	0.0015
ArC8	0.0165	0.0140	0.0098	0.0085	0.0073	0.0062	0.0057	0.0055
n-Nonano	0.0008	0.0008	0.0010	0.0012	0.0013	0.0016	0.0017	0.0018
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001
ArC9	0.0065	0.0064	0.0049	0.0043	0.0038	0.0032	0.0029	0.0028
n-Decano	0.0000	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
ArC10	0.0013	0.0016	0.0013	0.0013	0.0011	0.0009	0.0009	0.0011
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0044	0.0037	0.0027	0.0019	0.0022	0.0015	0.0011	0.0050
<b>X**</b>	<b>0.5193</b>	<b>0.4930</b>	<b>0.4507</b>	<b>0.4345</b>	<b>0.4178</b>	<b>0.4033</b>	<b>0.3975</b>	<b>0.3962</b>

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

**TABLA 4.2.58**

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 2.854 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0803	0.0783	0.0757	0.0724	0.0693	-	0.0677	0.0654
Metano	0.0436	0.0333	0.0235	0.0189	0.0169	-	0.0158	0.0168
Etano	0.0084	0.0075	0.0068	0.0063	0.0067	-	0.0076	0.0110
Etileno	0.1551	0.1022	0.0811	0.0704	0.0635	-	0.0627	0.0582
Propano	0.2786	0.2629	0.1836	0.1662	0.1563	-	0.1406	0.1615
Propileno	0.6823	0.5435	0.5437	0.5074	0.4780	-	0.4548	0.4066
n-Butano	0.1696	0.1566	0.1383	0.1313	0.1241	-	0.1142	0.1084
i-Butano	0.2737	0.2528	0.2094	0.1961	0.1830	-	0.1586	0.1490
nC4=	0.2622	0.2565	0.2628	0.2556	0.2493	-	0.2476	0.2034
i-Buteno	0.1619	0.1665	0.1760	0.1760	0.1755	-	0.1673	0.1992
n-Pentano	0.0574	0.0598	0.0586	0.0584	0.0570	-	0.0541	0.0528
i-Pentano	0.0785	0.0807	0.0696	0.0667	0.0627	-	0.0558	0.0532
nC5=	0.0448	0.0523	0.0584	0.0599	0.0609	-	0.0609	0.0628
bC5=	0.0953	0.1106	0.1244	0.1280	0.1305	-	0.1296	0.1310
n-Hexano	0.0160	0.0200	0.0218	0.0228	0.0237	-	0.0229	0.0236
bC6	0.0135	0.0200	0.0188	0.0194	0.0192	-	0.0169	0.0181
nC6=	0.0049	0.0072	0.0085	0.0091	0.0099	-	0.0097	0.0103
bC6=	0.0155	0.0253	0.0298	0.0325	0.0345	-	0.0336	0.0360
n-Heptano	0.0059	0.0057	0.0067	0.0073	0.0074	-	0.0084	0.0085
bC7	0.0050	0.0075	0.0077	0.0079	0.0080	-	0.0073	0.0081
C7=	0.0025	0.0041	0.0035	0.0051	0.0059	-	0.0053	0.0063
Benceno	0.0045	0.0025	0.0013	0.0010	0.0008	-	0.0007	0.0006
Tolueno	0.0326	0.0220	0.0136	0.0112	0.0090	-	0.0076	0.0065
n-Octano	0.0029	0.0029	0.0038	0.0040	0.0045	-	0.0051	0.0055
bC8	0.0005	0.0010	0.0013	0.0014	0.0015	-	0.0012	0.0022
ArC8	0.0316	0.0272	0.0186	0.0159	0.0133	-	0.0105	0.0091
n-Nonano	0.0012	0.0009	0.0014	0.0016	0.0017	-	0.0023	0.0025
bC9	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	-	0.0000	0.0001
ArC9	0.0122	0.0124	0.0094	0.0084	0.0071	-	0.0056	0.0050
n-Decano	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	-	0.0003	0.0004
ArC10	0.0013	0.0019	0.0017	0.0015	0.0013	-	0.0012	0.0009
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0039	0.0120	0.0028	0.0025	0.0030	-	0.0012	0.0066
<b>X**</b>	<b>0.7694</b>	<b>0.7337</b>	<b>0.6788</b>	<b>0.6543</b>	<b>0.6327</b>	<b>-</b>	<b>0.5960</b>	<b>0.5879</b>

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.59

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 5.758 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0907	0.0893	0.0870	0.0854	0.0842	0.0873	0.0924	0.0805
Metano	0.0828	0.0634	0.0423	0.0319	0.0278	0.0282	0.0253	0.0264
Etano	0.0116	0.0101	0.0089	0.0079	0.0087	0.0096	0.0102	0.0149
Etileno	0.2198	0.1578	0.1225	0.1017	0.0942	0.0982	0.0934	0.0862
Propano	0.4305	0.3540	0.2918	0.2249	0.2072	0.1968	0.1870	0.2170
Propileno	0.7022	0.6619	0.6499	0.6591	0.6425	0.6331	0.6178	0.5600
n-Butano	0.2186	0.2038	0.1824	0.1734	0.1642	0.1567	0.1505	0.1430
i-Butano	0.3935	0.3569	0.2983	0.2789	0.2557	0.2334	0.2182	0.2041
nC4=	0.2519	0.2782	0.3101	0.3169	0.3188	0.3179	0.3228	0.2643
i-Buteno	0.1545	0.1781	0.2055	0.2140	0.2226	0.2169	0.2166	0.2611
n-Pentano	0.0686	0.0736	0.0741	0.0751	0.0737	0.0710	0.0699	0.0681
i-Pentano	0.1077	0.1114	0.0995	0.0951	0.0879	0.0813	0.0769	0.0731
nC5=	0.0372	0.0501	0.0628	0.0684	0.0724	0.0729	0.0747	0.0779
bC5=	0.0795	0.1076	0.1343	0.1484	0.1573	0.1565	0.1597	0.1631
n-Hexano	0.0172	0.0226	0.0262	0.0283	0.0294	0.0285	0.0286	0.0295
bC6	0.0173	0.0246	0.0261	0.0277	0.0267	0.0240	0.0223	0.0235
nC6=	0.0031	0.0056	0.0077	0.0091	0.0099	0.0098	0.0100	0.0109
bC6=	0.0116	0.0202	0.0280	0.0328	0.0357	0.0347	0.0356	0.0391
n-Heptano	0.0053	0.0065	0.0079	0.0089	0.0096	0.0103	0.0109	0.0116
bC7	0.0056	0.0082	0.0094	0.0109	0.0108	0.0097	0.0095	0.0101
C7=	0.0013	0.0033	0.0045	0.0054	0.0056	0.0054	0.0052	0.0063
Benceno	0.0084	0.0048	0.0036	0.0019	0.0014	0.0014	0.0015	0.0011
Tolueno	0.0563	0.0395	0.0248	0.0195	0.0156	0.0146	0.0129	0.0111
n-Octano	0.0023	0.0030	0.0044	0.0046	0.0053	0.0062	0.0069	0.0072
bC8	0.0005	0.0009	0.0014	0.0019	0.0018	0.0017	0.0016	0.0026
ArC8	0.0524	0.0460	0.0330	0.0276	0.0224	0.0201	0.0172	0.0153
n-Nonano	0.0007	0.0009	0.0014	0.0017	0.0021	0.0026	0.0032	0.0034
bC9	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
ArC9	0.0183	0.0200	0.0171	0.0148	0.0123	0.0109	0.0093	0.0084
n-Decano	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005
ArC10	0.0020	0.0026	0.0026	0.0027	0.0024	0.0019	0.0021	0.0019
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0216	0.0162	0.0091	0.0017	0.0010	0.0000	0.0000	0.0057
X**	0.9364	0.9118	0.8739	0.8483	0.8270	0.8002	0.7841	0.7740

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.60

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 11.566 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0924	0.0926	0.0925	0.0917	0.1042	0.1007	0.1114	0.0891
Metano	0.1368	0.1014	0.0663	0.0463	0.0383	0.0377	0.0331	0.0320
Etano	0.0141	0.0116	0.0096	0.0081	0.0084	0.0095	0.0098	0.0156
Etileno	0.2582	0.2042	0.1596	0.1312	0.1187	0.1217	0.1175	0.1015
Propano	0.5439	0.4296	0.3538	0.2701	0.2514	0.2420	0.2302	0.2673
Propileno	0.5572	0.6516	0.7128	0.7756	0.7710	0.7775	0.7645	0.6895
n-Butano	0.2620	0.2380	0.2148	0.2062	0.1962	0.1902	0.1834	0.1709
i-Butano	0.5298	0.4661	0.4001	0.3737	0.3436	0.3157	0.2913	0.2680
nC4=	0.1635	0.2304	0.2956	0.3271	0.3446	0.3561	0.3622	0.3000
i-Buteno	0.0958	0.1387	0.1843	0.2084	0.2259	0.2318	0.2360	0.2925
n-Pentano	0.0729	0.0805	0.0833	0.0855	0.0844	0.0828	0.0814	0.0786
i-Pentano	0.1282	0.1354	0.1286	0.1243	0.1160	0.1080	0.1010	0.0942
nC5=	0.0188	0.0327	0.0489	0.0591	0.0665	0.0712	0.0756	0.0810
bC5=	0.0406	0.0698	0.1044	0.1284	0.1442	0.1529	0.1613	0.1692
n-Hexano	0.0154	0.0224	0.0278	0.0308	0.0317	0.0317	0.0316	0.0327
bC6	0.0207	0.0270	0.0312	0.0337	0.0330	0.0303	0.0284	0.0294
nC6=	0.0009	0.0028	0.0045	0.0059	0.0071	0.0076	0.0081	0.0092
bC6=	0.0044	0.0106	0.0167	0.0222	0.0261	0.0277	0.0292	0.0342
n-Heptano	0.0027	0.0051	0.0086	0.0085	0.0093	0.0101	0.0110	0.0116
bC7	0.0047	0.0076	0.0104	0.0113	0.0115	0.0108	0.0107	0.0117
C7=	0.0006	0.0016	0.0025	0.0040	0.0045	0.0043	0.0044	0.0056
Benceno	0.0159	0.0086	0.0059	0.0045	0.0040	0.0025	0.0034	0.0018
Tolueno	0.0841	0.0617	0.0418	0.0328	0.0263	0.0238	0.0210	0.0168
n-Octano	0.0008	0.0017	0.0031	0.0037	0.0044	0.0052	0.0065	0.0065
bC8	0.0004	0.0007	0.0014	0.0019	0.0021	0.0018	0.0017	0.0030
ArC8	0.0686	0.0648	0.0521	0.0441	0.0407	0.0322	0.0278	0.0231
n-Nonano	0.0002	0.0004	0.0008	0.0011	0.0015	0.0019	0.0025	0.0027
bC9	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002
ArC9	0.0204	0.0253	0.0247	0.0225	0.0196	0.0172	0.0149	0.0129
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
ArC10	0.0027	0.0031	0.0035	0.0034	0.0033	0.0031	0.0028	0.0027
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0530	0.0298	0.0152	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0069
X**	0.9957	0.9855	0.9753	0.9652	0.9547	0.9413	0.9243	0.9076

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.61

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 1.482 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0657	0,0624	0,0601	0,0590	0,0575	0,0556	0,0546	0,0514
Metano	0,0145	0,0103	0,0083	0,0070	0,0062	0,0062	0,0059	0,0057
Etano	0,0045	0,0041	0,0038	0,0034	0,0036	0,0041	0,0040	0,0061
Etileno	0,0711	0,0504	0,0414	0,0366	0,0313	0,0305	0,0295	0,0248
Propano	0,1608	0,1302	0,1127	0,1034	0,0940	0,0902	0,0856	0,1132
Propileno	0,5416	0,4813	0,4489	0,4315	0,3974	0,3772	0,3691	0,2916
n-Butano	0,1141	0,1020	0,0927	0,0888	0,0843	0,0800	0,0773	0,0698
i-Butano	0,1973	0,1718	0,1501	0,1402	0,1340	0,1227	0,1162	0,1047
nC4=	0,2414	0,2341	0,2327	0,2316	0,2229	0,2164	0,2157	0,1689
i-Buteno	0,1573	0,1582	0,1598	0,1593	0,1555	0,1519	0,1497	0,1639
n-Pentano	0,0482	0,0477	0,0468	0,0469	0,0459	0,0444	0,0437	0,0409
i-Pentano	0,0641	0,0592	0,0534	0,0510	0,0494	0,0459	0,0439	0,0404
nC5=	0,0569	0,0603	0,0634	0,0651	0,0656	0,0657	0,0657	0,0634
bC5=	0,1182	0,1261	0,1332	0,1372	0,1378	0,1370	0,1363	0,1303
n-Hexano	0,0189	0,0213	0,0224	0,0231	0,0243	0,0239	0,0237	0,0234
bC6	0,0176	0,0190	0,0187	0,0184	0,0193	0,0184	0,0176	0,0187
nC6=	0,0103	0,0120	0,0130	0,0135	0,0146	0,0148	0,0148	0,0149
bC6=	0,0354	0,0413	0,0449	0,0470	0,0504	0,0509	0,0507	0,0512
n-Heptano	0,0045	0,0049	0,0053	0,0057	0,0058	0,0060	0,0062	0,0062
bC7	0,0074	0,0093	0,0091	0,0085	0,0102	0,0099	0,0096	0,0092
C7=	0,0072	0,0078	0,0086	0,0086	0,0092	0,0093	0,0093	0,0095
Benceno	0,0021	0,0012	0,0007	0,0006	0,0005	0,0003	0,0003	0,0004
Tolueno	0,0150	0,0099	0,0066	0,0053	0,0043	0,0034	0,0031	0,0024
n-Octano	0,0024	0,0026	0,0030	0,0033	0,0034	0,0037	0,0040	0,0039
bC8	0,0010	0,0022	0,0020	0,0018	0,0023	0,0021	0,0020	0,0026
ArC8	0,0184	0,0141	0,0104	0,0086	0,0075	0,0061	0,0054	0,0048
n-Nonano	0,0012	0,0013	0,0016	0,0019	0,0020	0,0022	0,0025	0,0027
bC9	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003
ArC9	0,0074	0,0062	0,0049	0,0039	0,0035	0,0028	0,0024	0,0026
n-Decano	0,0007	0,0008	0,0010	0,0012	0,0012	0,0014	0,0016	0,0016
ArC10	0,0011	0,0012	0,0008	0,0008	0,0009	0,0006	0,0003	0,0003
n-Undecano	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	0,0008	0,0008
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0,0073	0,0061	0,0048	0,0041	0,0043	0,0044	0,0038	0,0091
X**	0,5502	0,5169	0,4937	0,4827	0,4688	0,4523	0,4429	0,4179

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.62

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 2.860 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0846	0,0821	0,0799	0,0785	0,0775	0,0758	0,0750	0,0745
Metano	0,0310	0,0201	0,0145	0,0115	0,0099	0,0097	0,0094	0,0098
Etano	0,0058	0,0051	0,0047	0,0042	0,0044	0,0049	0,0050	0,0073
Etileno	0,1275	0,0861	0,0671	0,0561	0,0499	0,0485	0,0485	0,0435
Propano	0,2543	0,2052	0,1213	0,1558	0,1444	0,1365	0,1341	0,1583
Propileno	0,7880	0,7046	0,6655	0,6200	0,5923	0,5723	0,5646	0,5028
n-Butano	0,1704	0,1536	0,1377	0,1305	0,1248	0,1187	0,1163	0,1103
i-Butano	0,3131	0,2752	0,2336	0,2199	0,2074	0,1883	0,1779	0,1673
nC4=	0,3217	0,3177	0,3275	0,3228	0,3189	0,3135	0,3160	0,2584
i-Buteno	0,2091	0,2199	0,2309	0,2317	0,2316	0,2293	0,2238	0,2654
n-Pentano	0,0677	0,0685	0,0675	0,0673	0,0667	0,0645	0,0637	0,0631
i-Pentano	0,0986	0,0939	0,0828	0,0798	0,0764	0,0700	0,0671	0,0646
nC5=	0,0677	0,0769	0,0850	0,0879	0,0909	0,0927	0,0935	0,0965
bC5=	0,1437	0,1618	0,1797	0,1863	0,1929	0,1945	0,1957	0,1993
n-Hexano	0,0243	0,0291	0,0314	0,0330	0,0344	0,0338	0,0332	0,0352
bC6	0,0247	0,0296	0,0291	0,0301	0,0305	0,0285	0,0259	0,0291
nC6=	0,0106	0,0138	0,0159	0,0173	0,0187	0,0192	0,0192	0,0207
bC6=	0,0370	0,0482	0,0558	0,0608	0,0654	0,0667	0,0661	0,0721
n-Heptano	0,0056	0,0066	0,0073	0,0079	0,0083	0,0086	0,0087	0,0095
bC7	0,0096	0,0128	0,0132	0,0140	0,0144	0,0128	0,0134	0,0137
C7=	0,0064	0,0091	0,0098	0,0097	0,0100	0,0099	0,0110	0,0122
Benceno	0,0044	0,0024	0,0013	0,0011	0,0008	0,0007	0,0006	0,0006
Tolueno	0,0306	0,0200	0,0127	0,0103	0,0082	0,0066	0,0060	0,0047
n-Octano	0,0028	0,0032	0,0039	0,0043	0,0046	0,0051	0,0055	0,0058
bC8	0,0012	0,0026	0,0029	0,0031	0,0032	0,0028	0,0028	0,0038
ArC8	0,0346	0,0271	0,0191	0,0163	0,0136	0,0108	0,0097	0,0087
n-Nonano	0,0014	0,0016	0,0021	0,0023	0,0026	0,0031	0,0035	0,0040
bC9	0,0001	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0005
ArC9	0,0132	0,0118	0,0091	0,0081	0,0069	0,0054	0,0048	0,0049
n-Decano	0,0007	0,0008	0,0011	0,0013	0,0015	0,0016	0,0021	0,0024
ArC10	0,0018	0,0019	0,0015	0,0016	0,0014	0,0012	0,0010	0,0015
n-Undecano	0,0003	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006	0,0008	0,0009	0,0011
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0,0100	0,0092	0,0062	0,0058	0,0059	0,0050	0,0043	0,0086
X**	0,7851	0,7478	0,7162	0,6980	0,6853	0,6630	0,6533	0,6489

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

**TABLA 4.2.63**

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 5.769 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0934	0.0930	0.0927	0.0924	0.0921	0.0916	0.0911	0.0904
Metano	0.0751	0.0384	0.0244	0.0164	0.0139	0.0144	0.0143	0.0137
Etano	0.0089	0.0066	0.0057	0.0051	0.0051	0.0059	0.0064	0.0094
Etileno	0.2234	0.1370	0.0997	0.0765	0.0676	0.0699	0.0715	0.0595
Propano	0.3828	0.2863	0.2360	0.2061	0.2328	0.1876	0.1828	0.2145
Propileno	0.9188	0.8948	0.8742	0.8206	0.7427	0.7917	0.7887	0.6963
n-Butano	0.2320	0.2063	0.1863	0.1746	0.1638	0.1612	0.1567	0.1464
i-Butano	0.4802	0.4098	0.3576	0.3309	0.3020	0.2785	0.2554	0.2377
nC4=	0.3036	0.3581	0.3934	0.4096	0.4141	0.4128	0.4245	0.3334
i-Buteno	0.1869	0.2386	0.2742	0.2854	0.2942	0.3044	0.2994	0.3576
n-Pentano	0.0802	0.0860	0.0875	0.0883	0.0868	0.0857	0.0841	0.0816
i-Pentano	0.1411	0.1374	0.1269	0.1215	0.1122	0.1049	0.0967	0.0915
nC5=	0.0471	0.0719	0.0896	0.0999	0.1079	0.1140	0.1178	0.1218
bC5=	0.1002	0.1518	0.1908	0.2164	0.2343	0.2435	0.2489	0.2535
n-Hexano	0.0230	0.0327	0.0385	0.0424	0.0442	0.0435	0.0423	0.0453
bC6	0.0297	0.0392	0.0424	0.0449	0.0442	0.0412	0.0378	0.0408
nC6=	0.0046	0.0096	0.0135	0.0165	0.0189	0.0200	0.0204	0.0231
bC6=	0.0173	0.0348	0.0488	0.0602	0.0684	0.0716	0.0723	0.0829
n-Heptano	0.0046	0.0097	0.0086	0.0098	0.0103	0.0106	0.0109	0.0152
bC7	0.0090	0.0142	0.0164	0.0181	0.0184	0.0176	0.0164	0.0176
C7=	0.0026	0.0045	0.0079	0.0083	0.0095	0.0089	0.0102	0.0090
Benceno	0.0100	0.0051	0.0030	0.0019	0.0013	0.0011	0.0010	0.0008
Tolueno	0.0649	0.0378	0.0234	0.0174	0.0131	0.0114	0.0103	0.0075
n-Octano	0.0018	0.0028	0.0038	0.0045	0.0051	0.0058	0.0064	0.0067
bC8	0.0008	0.0020	0.0026	0.0045	0.0046	0.0042	0.0036	0.0050
ArC8	0.0649	0.0494	0.0362	0.0292	0.0228	0.0194	0.0164	0.0139
n-Nonano	0.0008	0.0012	0.0018	0.0022	0.0027	0.0033	0.0042	0.0042
bC9	0.0000	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0007
ArC9	0.0230	0.0216	0.0184	0.0157	0.0123	0.0104	0.0091	0.0079
n-Decano	0.0003	0.0005	0.0008	0.0010	0.0014	0.0018	0.0023	0.0025
ArC10	0.0026	0.0036	0.0032	0.0031	0.0026	0.0022	0.0021	0.0019
n-Undecano	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0006	0.0009	0.0010
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0209	0.0140	0.0099	0.0087	0.0144	0.0064	0.0037	0.0120
X**	0.9498	0.9341	0.9225	0.9109	0.9008	0.8873	0.8732	0.8588

\* Rendimiento *másico* (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

**TABLA 4.2.64**

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: BETA // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 11.556 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0934	0.0935	0.0935	0.0932	0.0933	0.0932	0.0931	-
Metano	0.1514	0.0869	0.0050	0.0311	0.0237	0.0225	0.0212	-
Etano	0.0136	0.0100	0.0075	0.0064	0.0063	0.0069	0.0076	-
Etileno	0.3186	0.2177	0.1536	0.1167	0.0993	0.0963	0.0961	-
Propano	0.5735	0.3909	0.3521	0.2498	0.2275	0.2200	0.2144	-
Propileno	0.7226	0.8822	0.9039	0.9545	0.9437	0.9382	0.9478	-
n-Butano	0.2737	0.2495	0.2207	0.2045	0.1920	0.1861	0.1822	-
i-Butano	0.6116	0.5536	0.4765	0.4340	0.3937	0.3574	0.3259	-
nC4=	0.1982	0.2840	0.3638	0.4097	0.4346	0.4484	0.4686	-
i-Buteno	0.1151	0.1716	0.2331	0.2620	0.2914	0.3072	0.3182	-
n-Pentano	0.0812	0.0924	0.0964	0.0985	0.0978	0.0963	0.0952	-
i-Pentano	0.1516	0.1694	0.1630	0.1563	0.1454	0.1342	0.1236	-
nC5=	0.0212	0.0396	0.0621	0.0752	0.0930	0.1040	0.1131	-
bC5=	0.0460	0.0846	0.1321	0.1680	0.2013	0.2217	0.2384	-
n-Hexano	0.0185	0.0292	0.0380	0.0435	0.0464	0.0465	0.0458	-
bC6	0.0256	0.0393	0.0476	0.0513	0.0517	0.0490	0.0453	-
nC6=	0.0010	0.0035	0.0065	0.0089	0.0114	0.0135	0.0148	-
bC6=	0.0051	0.0133	0.0243	0.0335	0.0424	0.0493	0.0533	-
n-Heptano	0.0025	0.0055	0.0079	0.0096	0.0106	0.0143	0.0115	-
bC7	0.0056	0.0111	0.0151	0.0171	0.0178	0.0182	0.0165	-
C7=	0.0005	0.0031	0.0053	0.0072	0.0065	0.0054	0.0069	-
Benceno	0.0201	0.0106	0.0077	0.0040	0.0029	0.0023	0.0020	-
Tolueno	0.1056	0.0724	0.0460	0.0335	0.0250	0.0206	0.0180	-
n-Octano	0.0007	0.0015	0.0030	0.0038	0.0046	0.0053	0.0062	-
bC8	0.0003	0.0011	0.0023	0.0031	0.0031	0.0038	0.0032	-
ArC8	0.0854	0.0789	0.0620	0.0506	0.0403	0.0334	0.0283	-
n-Nonano	0.0002	0.0005	0.0011	0.0016	0.0022	0.0028	0.0037	-
bC9	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	-
ArC9	0.0250	0.0298	0.0284	0.0258	0.0220	0.0188	0.0153	-
n-Decano	0.0000	0.0002	0.0004	0.0006	0.0009	0.0013	0.0018	-
ArC10	0.0027	0.0039	0.0044	0.0053	0.0046	0.0041	0.0034	-
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	-
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0517	0.0269	0.0160	0.0094	0.0074	0.0059	0.0028	-
X**	0.9969	0.9961	0.9947	0.9922	0.9895	0.9846	0.9782	-

\* Rendimiento *másico* (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 2.4.65

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 11.366 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0243	0,0254	0,0258	0,0244	0,0255	0,0246	0,0253	0,0181
Metano	0,0064	0,0062	0,0062	0,0077	0,0069	0,0060	0,0060	0,0068
Etano	0,0267	0,0259	0,0261	0,0256	0,0255	0,0254	0,0247	0,0280
Etileno	0,0285	0,0276	0,0264	0,0286	0,0276	0,0264	0,0266	0,0260
Propano	0,0455	0,0425	0,0416	0,0407	0,0403	0,0420	0,0415	0,0448
Propileno	0,0878	0,0861	0,0851	0,0820	0,0822	0,0837	0,0828	0,0790
n-Butano	0,0210	0,0202	0,0200	0,0189	0,0193	0,0197	0,0198	0,0200
i-Butano	0,0037	0,0035	0,0033	0,0034	0,0033	0,0035	0,0036	0,0036
nC4=	0,0343	0,0344	0,0348	0,0342	0,0335	0,0341	0,0338	0,0355
i-Buteno	0,0215	0,0204	0,0214	0,0179	0,0190	0,0201	0,0202	0,0203
n-Pentano	0,0023	0,0023	0,0022	0,0023	0,0022	0,0022	0,0022	0,0023
i-Pentano	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
nC5=	0,0020	0,0019	0,0019	0,0043	0,0033	0,0019	0,0023	0,0022
bC5=	0,0046	0,0045	0,0045	0,0037	0,0039	0,0044	0,0041	0,0047
n-Hexano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
nC6=	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC6=	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0,0005	0,0005	0,0005	0,0017	0,0013	0,0004	0,0006	0,0001
C7=	0,0010	0,0010	0,0012	0,0028	0,0022	0,0011	0,0015	0,0004
Benceno	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002
Tolueno	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
n-Octano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Nonano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Decano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,1295	0,1258	0,1251	0,1243	0,1236	0,1231	0,1230	0,1228

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.66

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 22.809 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0625	0,0606	0,0614	0,0613	0,0597	0,0602	0,0610	0,0430
Metano	0,0120	0,0114	0,0112	0,0107	0,0104	0,0109	0,0108	0,0127
Etano	0,0493	0,0477	0,0481	0,0468	0,0461	0,0466	0,0461	0,0487
Etileno	0,0705	0,0671	0,0618	0,0602	0,0606	0,0615	0,0619	0,0621
Propano	0,0800	0,0760	0,0710	0,0700	0,0711	0,0698	0,0693	0,0826
Propileno	0,1959	0,1877	0,1863	0,1857	0,1825	0,1831	0,1834	0,1631
n-Butano	0,0429	0,0411	0,0404	0,0406	0,0402	0,0395	0,0394	0,0389
i-Butano	0,0089	0,0081	0,0069	0,0070	0,0072	0,0072	0,0074	0,0076
nC4=	0,0591	0,0579	0,0605	0,0596	0,0576	0,0573	0,0573	0,0535
i-Buteno	0,0369	0,0352	0,0372	0,0366	0,0356	0,0352	0,0349	0,0389
n-Pentano	0,0046	0,0044	0,0044	0,0044	0,0043	0,0043	0,0043	0,0044
i-Pentano	0,0010	0,0009	0,0008	0,0008	0,0009	0,0008	0,0008	0,0009
nC5=	0,0035	0,0033	0,0032	0,0030	0,0032	0,0030	0,0030	0,0034
bC5=	0,0078	0,0075	0,0073	0,0068	0,0072	0,0070	0,0067	0,0073
n-Hexano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
bC6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
nC6=	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
bC6=	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0003	0,0006
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0,0009	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0007
C7=	0,0010	0,0009	0,0010	0,0014	0,0012	0,0011	0,0011	0,0003
Benceno	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0005	0,0006
Tolueno	0,0011	0,0010	0,0006	0,0007	0,0007	0,0007	0,0008	0,0009
n-Octano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC8	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
n-Nonano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Decano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,2560	0,2453	0,2413	0,2389	0,2367	0,2360	0,2355	0,2346

\* Rendimiento masico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.67

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 45.581 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrogeno	0.0668	0.0588	0.0545	0.0533	0.0543	0.0519	0.0551	0.0832
Metano	0.0237	0.0224	0.0221	0.0201	0.0193	0.0212	0.0208	0.0235
Etano	0.0961	0.0936	0.0950	0.0916	0.0885	0.0915	0.0903	0.0980
Etileno	0.1603	0.1517	0.1463	0.1410	0.1407	0.1454	0.1457	0.1422
Propano	0.2183	0.2074	0.1999	0.2006	0.2026	0.2008	0.2010	0.1990
Propileno	0.2919	0.2871	0.3008	0.2968	0.2889	0.2901	0.2881	0.2765
n-Butano	0.0800	0.0765	0.0764	0.0774	0.0759	0.0753	0.0732	0.0399
i-Butano	0.0246	0.0214	0.0176	0.0189	0.0196	0.0190	0.0199	0.0196
nC4=	0.0855	0.0843	0.0876	0.0859	0.0793	0.0828	0.0834	0.0892
i-Buteno	0.0525	0.0506	0.0532	0.0535	0.0566	0.0512	0.0498	0.0788
n-Pentano	0.0084	0.0080	0.0079	0.0081	0.0080	0.0078	0.0079	0.0079
i-Pentano	0.0030	0.0026	0.0020	0.0021	0.0022	0.0021	0.0022	0.0024
nC5=	0.0064	0.0060	0.0055	0.0054	0.0057	0.0054	0.0054	0.0061
bC5=	0.0138	0.0128	0.0120	0.0117	0.0124	0.0115	0.0118	0.0129
n-Hexano	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002
bC6	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0005	0.0004	0.0003	0.0002
nC6=	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004	0.0003	0.0003	0.0004
bC6=	0.0025	0.0022	0.0015	0.0015	0.0019	0.0016	0.0014	0.0025
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0022	0.0019	0.0017	0.0018	0.0018	0.0017	0.0019	0.0021
C7=	0.0013	0.0013	0.0012	0.0017	0.0015	0.0014	0.0014	0.0010
Benceno	0.0029	0.0023	0.0016	0.0018	0.0020	0.0018	0.0020	0.0028
Tolueno	0.0072	0.0057	0.0040	0.0041	0.0043	0.0044	0.0048	0.0048
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003
ArC8	0.0037	0.0028	0.0017	0.0016	0.0019	0.0019	0.0021	0.0023
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0005	0.0004	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,4802	0,4588	0,4548	0,4513	0,4477	0,4463	0,4453	0,4450

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.68

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Heptano.

Tiempo de contacto (T): 91.633 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.1519	0.1240	0.1116	0.0976	0.0930	0.0948	0.1082	0.0929
Metano	0.0513	0.0469	0.0421	0.0372	0.0368	0.0382	0.0401	0.0430
Etano	0.1471	0.1440	0.1436	0.1405	0.1375	0.1385	0.1425	0.1493
Etileno	0.2768	0.2715	0.2736	0.2668	0.2622	0.2621	0.2731	0.2587
Propano	0.3820	0.3585	0.3462	0.3503	0.3542	0.3536	0.3437	0.3525
Propileno	0.3454	0.3511	0.3752	0.3785	0.3671	0.3592	0.3672	0.3555
n-Butano	0.1208	0.1182	0.1153	0.1170	0.1176	0.1163	0.1154	0.1129
i-Butano	0.0675	0.0589	0.0500	0.0467	0.0476	0.0494	0.0484	0.0485
nC4=	0.0944	0.0944	0.1014	0.1050	0.1016	0.1000	0.0986	0.0830
i-Buteno	0.0601	0.0598	0.0626	0.0632	0.0633	0.0618	0.0604	0.0756
n-Pentano	0.0123	0.0117	0.0116	0.0118	0.0118	0.0117	0.0114	0.0116
i-Pentano	0.0093	0.0079	0.0064	0.0059	0.0064	0.0065	0.0060	0.0064
nC5=	0.0088	0.0084	0.0084	0.0085	0.0087	0.0087	0.0082	0.0089
bC5=	0.0186	0.0180	0.0180	0.0185	0.0187	0.0186	0.0173	0.0187
n-Hexano	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005
bC6	0.0009	0.0008	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0008	0.0007
nC6=	0.0006	0.0005	0.0006	0.0007	0.0006	0.0008	0.0007	0.0007
bC6=	0.0040	0.0037	0.0037	0.0036	0.0038	0.0041	0.0034	0.0043
n-Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-
bC7	0.0037	0.0034	0.0033	0.0034	0.0035	0.0035	0.0033	0.0036
C7=	0.0017	0.0016	0.0016	0.0017	0.0016	0.0015	0.0015	0.0017
Benceno	0.0131	0.0101	0.0078	0.0065	0.0064	0.0067	0.0077	0.0087
Tolueno	0.0308	0.0251	0.0197	0.0172	0.0173	0.0182	0.0197	0.0190
n-Octano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC8	0.0003	0.0003	0.0004	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004
ArC8	0.0179	0.0139	0.0109	0.0098	0.0103	0.0109	0.0109	0.0112
n-Nonano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0034	0.0026	0.0020	0.0018	0.0020	0.0021	0.0020	0.0023
n-Decano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC10	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,7520	0,7186	0,7093	0,7053	0,7007	0,6989	0,6987	0,6981

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.69

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 5.689 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0254	0.0237	0.0234	0.0244	0.0215	0.0197	0.0225	0.0160
Metano	0.0061	0.0059	0.0060	0.0076	0.0071	0.0063	0.0069	0.0067
Etano	0.0239	0.0233	0.0230	0.0230	0.0229	0.0227	0.0224	0.0254
Etileno	0.0595	0.0596	0.0558	0.0555	0.0553	0.0552	0.0558	0.0549
Propano	0.0666	0.0665	0.0641	0.0638	0.0640	0.0643	0.0619	0.0655
Propileno	0.2048	0.2009	0.1995	0.1873	0.1870	0.1892	0.1886	0.1831
n-Butano	0.0339	0.0337	0.0326	0.0327	0.0329	0.0328	0.0311	0.0322
i-Butano	0.0058	0.0060	0.0054	0.0053	0.0054	0.0056	0.0055	0.0058
nC4=	0.0745	0.0725	0.0704	0.0693	0.0694	0.0702	0.0688	0.0636
i-Buteno	0.0459	0.0451	0.0459	0.0396	0.0409	0.0421	0.0421	0.0516
n-Pentano	0.0235	0.0231	0.0233	0.0228	0.0225	0.0225	0.0222	0.0222
i-Pentano	0.0016	0.0016	0.0015	0.0016	0.0016	0.0018	0.0016	0.0016
nC5=	0.0104	0.0102	0.0104	0.0114	0.0111	0.0103	0.0108	0.0104
bC5=	0.0224	0.0219	0.0223	0.0186	0.0193	0.0202	0.0192	0.0219
n-Hexano	0.0161	0.0157	0.0160	0.0154	0.0151	0.0152	0.0151	0.0160
bC6	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002
nC6=	0.0004	0.0004	0.0004	0.0007	0.0006	0.0010	0.0004	0.0002
bC6=	0.0024	0.0023	0.0022	0.0057	0.0048	0.0021	0.0034	0.0023
n-Heptano	0.0090	0.0088	0.0090	0.0088	0.0086	0.0087	0.0087	0.0086
bC7	0.0006	0.0006	0.0005	0.0021	0.0018	0.0008	0.0013	0.0004
C7=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022	0.0016	0.0005	0.0014	0.0001
Benceno	0.0004	0.0001	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
Tolueno	0.0003	0.0004	0.0002	0.0006	0.0002	0.0003	0.0004	0.0003
n-Octano	0.0013	0.0012	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0001	0.0001	0.0000	0.0011	0.0007	0.0001	0.0001	0.0000
n-Nonano	0.0011	0.0011	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0000
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,2127	0,2091	0,2064	0,2044	0,2026	0,2008	0,1998	0,1999

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.70

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (τ): 11.433 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0435	0.0257	0.0325	0.0450	0.0441	0.0354	0.0460	0.0167
Metano	0.0109	0.0101	0.0097	0.0110	0.0101	0.0093	0.0099	0.0108
Etano	0.0473	0.0428	0.0422	0.0419	0.0402	0.0400	0.0407	0.0457
Etileno	0.1425	0.1347	0.1253	0.1233	0.1209	0.1210	0.1231	0.1206
Propano	0.1361	0.1516	0.1391	0.1382	0.1411	0.1396	0.1336	0.1405
Propileno	0.4062	0.3645	0.3664	0.3519	0.3429	0.3443	0.3453	0.3395
n-Butano	0.0653	0.0667	0.0641	0.0638	0.0627	0.0605	0.0613	0.0612
i-Butano	0.0142	0.0173	0.0144	0.0152	0.0158	0.0151	0.0145	0.0152
nC4=	0.1324	0.1224	0.1294	0.1207	0.1162	0.1163	0.1181	0.1025
i-Buteno	0.0827	0.0823	0.0797	0.0733	0.0753	0.0771	0.0723	0.0937
n-Pentano	0.0440	0.0397	0.0402	0.0394	0.0382	0.0381	0.0380	0.0380
i-Pentano	0.0031	0.0039	0.0033	0.0035	0.0036	0.0038	0.0033	0.0035
nC5=	0.0142	0.0159	0.0157	0.0162	0.0159	0.0152	0.0146	0.0153
bC5=	0.0305	0.0338	0.0338	0.0298	0.0309	0.0319	0.0290	0.0322
n-Hexano	0.0300	0.0262	0.0264	0.0263	0.0253	0.0253	0.0256	0.0257
bC6	0.0006	0.0005	0.0004	0.0004	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004
nC6=	0.0005	0.0015	0.0007	0.0017	0.0027	0.0016	0.0020	0.0009
bC6=	0.0033	0.0052	0.0041	0.0056	0.0045	0.0048	0.0040	0.0050
n-Heptano	0.0166	0.0143	0.0149	0.0145	0.0139	0.0139	0.0142	0.0142
bC7	0.0013	0.0016	0.0013	0.0023	0.0019	0.0014	0.0015	0.0015
C7=	0.0000	0.0003	0.0002	0.0020	0.0013	0.0005	0.0010	0.0003
Benceno	0.0006	0.0007	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005	0.0005	0.0006
Tolueno	0.0012	0.0020	0.0011	0.0012	0.0013	0.0012	0.0013	0.0013
n-Octano	0.0023	0.0019	0.0020	0.0019	0.0018	0.0019	0.0019	0.0019
bC8	0.0000	0.0002	0.0001	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002
ArC8	0.0004	0.0010	0.0005	0.0011	0.0009	0.0006	0.0006	0.0006
n-Nonano	0.0011	0.0009	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0013	0.0000	0.0004	0.0008	0.0032	0.0022	0.0034	0.0000
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0046	0.0028	0.0008	0.0020	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,4053	0,3914	0,3836	0,3796	0,3740	0,3690	0,3677	0,3678

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado)

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado)

TABLA 4.2.71

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (T): 22.878 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0781	0,0379	0,0412	0,0362	0,0350	0,0330	0,0390	0,0288
Metano	0,0221	0,0193	0,0164	0,0149	0,0147	0,0164	0,0164	0,0190
Etano	0,0863	0,0742	0,0706	0,0671	0,0662	0,0698	0,0695	0,0759
Etileno	0,3137	0,2738	0,2538	0,2424	0,2391	0,2516	0,2521	0,2442
Propano	0,2459	0,2943	0,2769	0,2759	0,2770	0,2686	0,2637	0,2712
Propileno	0,6805	0,5572	0,5649	0,5556	0,5443	0,5519	0,5491	0,5504
n-Butano	0,1089	0,1157	0,1122	0,1128	0,1113	0,1086	0,1078	0,1067
i-Butano	0,0330	0,0455	0,0387	0,0395	0,0388	0,0374	0,0375	0,0383
nC4=	0,1894	0,1814	0,1884	0,1895	0,1841	0,1777	0,1785	0,1481
i-Buteno	0,1169	0,1243	0,1239	0,1205	0,1209	0,1216	0,1175	0,1422
n-Pentano	0,0692	0,0596	0,0604	0,0602	0,0590	0,0587	0,0593	0,0571
i-Pentano	0,0060	0,0094	0,0081	0,0084	0,0081	0,0077	0,0077	0,0080
nC5=	0,0161	0,0223	0,0229	0,0227	0,0228	0,0211	0,0209	0,0218
bC5=	0,0349	0,0473	0,0497	0,0493	0,0451	0,0453	0,0458	0,0458
n-Hexano	0,0461	0,0371	0,0377	0,0378	0,0368	0,0373	0,0376	0,0364
bC6	0,0009	0,0012	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009	0,0009	0,0011
nC6=	0,0007	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0,0022	0,0021	0,0017
bC6=	0,0062	0,0102	0,0100	0,0099	0,0100	0,0092	0,0090	0,0099
n-Heptano	0,0248	0,0199	0,0204	0,0204	0,0199	0,0201	0,0203	0,0198
bC7	0,0028	0,0046	0,0042	0,0041	0,0040	0,0038	0,0038	0,0041
C7=	0,0004	0,0012	0,0010	0,0008	0,0010	0,0009	0,0008	0,0016
Benceno	0,0034	0,0028	0,0046	0,0040	0,0043	0,0015	0,0020	0,0019
Tolueno	0,0083	0,0094	0,0060	0,0056	0,0057	0,0062	0,0069	0,0068
n-Octano	0,0032	0,0024	0,0025	0,0025	0,0024	0,0025	0,0025	0,0026
bC8	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0009
ArC8	0,0040	0,0066	0,0041	0,0038	0,0040	0,0039	0,0044	0,0047
n-Nonano	0,0008	0,0006	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0007	0,0007
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0020	0,0027	0,0023	0,0028	0,0027	0,0025	0,0023	0,0026
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,6731	0,6539	0,6403	0,6331	0,6249	0,6206	0,6179	0,6192

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.72

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Decano.

Tiempo de contacto (T): 45.734 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0647	0,0712	0,0527	0,0420	0,0478	0,0570	0,0733	0,0521
Metano	0,0435	0,0364	0,0295	0,0261	0,0265	0,0293	0,0307	0,0334
Etano	0,1255	0,1057	0,1023	0,0989	0,0977	0,1018	0,1057	0,1133
Etileno	0,5145	0,4155	0,4059	0,3972	0,3984	0,4103	0,4236	0,4069
Propano	0,4213	0,4669	0,4501	0,4423	0,4355	0,4320	0,4261	0,4273
Propileno	0,7375	0,6246	0,6537	0,6690	0,6611	0,6565	0,6687	0,6820
n-Butano	0,1539	0,1675	0,1641	0,1638	0,1626	0,1605	0,1547	0,1528
i-Butano	0,0850	0,1025	0,0883	0,0846	0,0842	0,0818	0,0785	0,0774
nC4=	0,1987	0,1979	0,2075	0,2046	0,2105	0,2057	0,2045	0,1716
i-Buteno	0,1272	0,1341	0,1410	0,1456	0,1372	0,1356	0,1337	0,1590
n-Pentano	0,0788	0,0709	0,0727	0,0741	0,0736	0,0726	0,0737	0,0711
i-Pentano	0,0145	0,0207	0,0174	0,0168	0,0164	0,0160	0,0152	0,0152
nC5=	0,0196	0,0245	0,0259	0,0258	0,0251	0,0242	0,0232	0,0241
bC5=	0,0420	0,0533	0,0559	0,0557	0,0549	0,0520	0,0498	0,0502
n-Hexano	0,0467	0,0383	0,0402	0,0418	0,0412	0,0409	0,0425	0,0413
bC6	0,0021	0,0031	0,0025	0,0022	0,0022	0,0021	0,0020	0,0022
nC6=	0,0020	0,0028	0,0028	0,0028	0,0027	0,0026	0,0025	0,0020
bC6=	0,0095	0,0131	0,0133	0,0131	0,0129	0,0123	0,0115	0,0126
n-Heptano	0,0225	0,0191	0,0208	0,0212	0,0210	0,0208	0,0215	0,0210
bC7	0,0062	0,0084	0,0080	0,0080	0,0079	0,0077	0,0073	0,0075
C7=	0,0011	0,0022	0,0025	0,0018	0,0023	0,0024	0,0020	0,0029
Benceno	0,0101	0,0095	0,0110	0,0098	0,0099	0,0105	0,0109	0,0055
Tolueno	0,0274	0,0326	0,0236	0,0207	0,0209	0,0230	0,0248	0,0233
n-Octano	0,0024	0,0020	0,0022	0,0023	0,0022	0,0022	0,0023	0,0024
bC8	0,0007	0,0012	0,0012	0,0010	0,0011	0,0009	0,0008	0,0012
ArC8	0,0163	0,0262	0,0198	0,0173	0,0175	0,0183	0,0188	0,0183
n-Nonano	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
ArC9	0,0044	0,0074	0,0061	0,0058	0,0059	0,0058	0,0056	0,0061
n-Decano	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC10	0,0001	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,8904	0,8816	0,8704	0,8645	0,8574	0,8528	0,8537	0,8521

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.73

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Dodecano.  
 Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 2.857 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0390	0.0367	0.0297	0.0349	0.0342	0.0339	0.0339	0.0368
Metano	0.0055	0.0054	0.0058	0.0051	0.0050	0.0053	0.0053	0.0055
Etano	0.0134	0.0132	0.0140	0.0128	0.0127	0.0128	0.0129	0.0126
Etileno	0.0624	0.0617	0.0060	0.0558	0.0559	0.0570	0.0572	0.0553
Propano	0.0519	0.0526	0.0491	0.0472	0.0470	0.0465	0.0453	0.0441
Propileno	0.2474	0.2431	0.2478	0.2339	0.2306	0.2305	0.2307	0.2118
n-Butano	0.0344	0.0344	0.0341	0.0324	0.0320	0.0316	0.0311	0.0306
i-Butano	0.0058	0.0060	0.0052	0.0052	0.0051	0.0050	0.0049	0.0050
nC4=	0.0925	0.0916	0.0922	0.0871	0.0854	0.0853	0.0847	0.0830
i-Buteno	0.0656	0.0643	0.0654	0.0623	0.0613	0.0602	0.0606	0.0611
n-Pentano	0.0199	0.0197	0.0201	0.0195	0.0188	0.0184	0.0186	0.0186
i-Pentano	0.0014	0.0014	0.0014	0.0011	0.0011	0.0011	0.0012	0.0014
nC5=	0.0162	0.0161	0.0156	0.0146	0.0141	0.0137	0.0134	0.0169
bC5=	0.0378	0.0375	0.0381	0.0354	0.0347	0.0341	0.0338	0.0357
n-Hexano	0.0150	0.0149	0.0153	0.0149	0.0144	0.0142	0.0144	0.0143
bC6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
nC6=	0.0004	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012
bC6=	0.0026	0.0026	0.0015	0.0012	0.0015	0.0011	0.0005	0.0044
n-Heptano	0.0150	0.0148	0.0154	0.0151	0.0146	0.0143	0.0146	0.0145
bC7	0.0003	0.0004	0.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.0004	0.0007
C7=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
Tolueno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
n-Octano	0.0111	0.0110	0.0115	0.0112	0.0108	0.0106	0.0108	0.0105
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
n-Nonano	0.0046	0.0046	0.0047	0.0046	0.0044	0.0043	0.0044	0.0045
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Decano	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005
ArC10	0.0007	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,2154	0,2134	0,2050	0,2024	0,1992	0,1973	0,1970	0,1968

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.74

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).  
 Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Dodecano.  
 Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 5.711 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0834	0.0742	0.0758	0.0705	0.0684	0.0714	0.0724	0.0365
Metano	0.0077	0.0071	0.0070	0.0066	0.0070	0.0068	0.0069	0.0083
Etano	0.0186	0.0175	0.0175	0.0169	0.0169	0.0169	0.0170	0.0255
Etileno	0.1354	0.1247	0.1180	0.1144	0.1148	0.1164	0.1172	0.1110
Propano	0.0862	0.0942	0.0872	0.0888	0.0896	0.0869	0.0852	0.1134
Propileno	0.4621	0.4335	0.4310	0.4223	0.4169	0.4180	0.4196	0.3828
n-Butano	0.0625	0.0635	0.0614	0.0621	0.0616	0.0604	0.0600	0.0589
i-Butano	0.0128	0.0141	0.0122	0.0126	0.0127	0.0124	0.0120	0.0124
nC4=	0.1700	0.1636	0.1644	0.1596	0.1589	0.1586	0.1588	0.1377
i-Buteno	0.1051	0.1041	0.1034	0.1012	0.0991	0.1004	0.0998	0.1181
n-Pentano	0.0354	0.0338	0.0340	0.0340	0.0334	0.0329	0.0332	0.0326
i-Pentano	0.0032	0.0036	0.0031	0.0037	0.0038	0.0031	0.0031	0.0032
nC5=	0.0262	0.0272	0.0274	0.0269	0.0265	0.0262	0.0259	0.0268
bC5=	0.0561	0.0582	0.0589	0.0564	0.0555	0.0563	0.0551	0.0565
n-Hexano	0.0265	0.0245	0.0248	0.0245	0.0239	0.0242	0.0244	0.0243
bC6	0.0005	0.0005	0.0005	0.0008	0.0008	0.0006	0.0004	0.0006
nC6=	0.0013	0.0021	0.0015	0.0015	0.0021	0.0020	0.0014	0.0017
bC6=	0.0066	0.0076	0.0065	0.0071	0.0070	0.0072	0.0068	0.0080
n-Heptano	0.0268	0.0247	0.0251	0.0251	0.0240	0.0243	0.0249	0.0235
bC7	0.0014	0.0016	0.0013	0.0016	0.0016	0.0014	0.0013	0.0016
C7=	0.0000	0.0003	0.0000	0.0001	0.0005	0.0000	0.0000	0.0013
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Tolueno	0.0008	0.0010	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007
n-Octano	0.0191	0.0173	0.0179	0.0177	0.0171	0.0173	0.0177	0.0172
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC8	0.0003	0.0006	0.0003	0.0005	0.0006	0.0003	0.0004	0.0012
n-Nonano	0.0080	0.0072	0.0075	0.0073	0.0071	0.0072	0.0074	0.0077
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ArC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Decano	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0008	0.0009	0.0009	0.0010
ArC10	0.0008	0.0007	0.0007	0.0010	0.0009	0.0007	0.0008	0.0000
n-Undecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
X**	0,3864	0,3759	0,3703	0,3656	0,3616	0,3607	0,3603	0,3594

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.75

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 11.585 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,1124	0,0581	0,1020	0,0951	0,0945	0,0554	0,0618	0,0444
Metano	0,0116	0,0107	0,0099	0,0088	0,0091	0,0103	0,0107	0,0128
Etano	0,0270	0,0256	0,0246	0,0233	0,0237	0,0247	0,0259	0,0409
Etileno	0,2819	0,2539	0,2341	0,2234	0,2254	0,2361	0,2448	0,2271
Propano	0,2061	0,2518	0,1960	0,1956	0,1947	0,2342	0,2248	0,2312
Propileno	0,7783	0,6943	0,7295	0,7185	0,7136	0,6699	0,6822	0,6806
n-Butano	0,1205	0,1192	0,1165	0,1165	0,1152	0,1127	0,1103	0,1083
i-Butano	0,0373	0,0369	0,0334	0,0332	0,0332	0,0323	0,0302	0,0307
nC4=	0,2688	0,2644	0,2630	0,2645	0,2598	0,2555	0,2564	0,2140
i-Buteno	0,1744	0,1740	0,1742	0,1711	0,1695	0,1670	0,1633	0,1973
n-Pentano	0,0567	0,0553	0,0546	0,0550	0,0542	0,0534	0,0541	0,0527
i-Pentano	0,0084	0,0085	0,0077	0,0078	0,0077	0,0074	0,0069	0,0071
nC5=	0,0385	0,0401	0,0405	0,0402	0,0392	0,0381	0,0366	0,0381
bC5=	0,0822	0,0861	0,0874	0,0883	0,0864	0,0831	0,0793	0,0806
n-Hexano	0,0386	0,0369	0,0363	0,0364	0,0360	0,0376	0,0370	0,0370
bC6	0,0014	0,0036	0,0013	0,0013	0,0013	0,0012	0,0010	0,0014
nC6=	0,0039	0,0039	0,0042	0,0040	0,0039	0,0035	0,0034	0,0027
bC6=	0,0154	0,0154	0,0153	0,0149	0,0149	0,0147	0,0132	0,0150
n-Heptano	0,0392	0,0367	0,0362	0,0367	0,0363	0,0366	0,0380	0,0366
bC7	0,0044	0,0041	0,0040	0,0041	0,0041	0,0042	0,0038	0,0042
C7=	0,0018	0,0013	0,0010	0,0008	0,0010	0,0016	0,0010	0,0018
Benceno	0,0009	0,0009	0,0006	0,0000	0,0005	0,0006	0,0007	0,0005
Tolueno	0,0039	0,0040	0,0025	0,0024	0,0025	0,0027	0,0029	0,0029
n-Octano	0,0254	0,0242	0,0241	0,0244	0,0239	0,0240	0,0253	0,0243
bC8	0,0009	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0011
ArC8	0,0032	0,0034	0,0022	0,0020	0,0021	0,0022	0,0022	0,0024
n-Nonano	0,0099	0,0094	0,0094	0,0096	0,0093	0,0094	0,0100	0,0096
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ArC9	0,0008	0,0008	0,0006	0,0006	0,0005	0,0006	0,0004	0,0006
n-Decano	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011
ArC10	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0007	0,0008
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,6683	0,6496	0,6347	0,6291	0,6232	0,6197	0,6184	0,6174

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.76

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Dodecano.

Tiempo de contacto (T): 23.045 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,0201	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metano	0,0271	0,0226	0,0177	0,0152	0,0147	0,0180	0,0189	0,0215
Etano	0,0893	0,0753	0,0699	0,0649	0,0623	0,0701	0,0720	0,0770
Etileno	0,5109	0,4138	0,3847	0,3599	0,3484	0,3823	0,3900	0,3816
Propano	0,4019	0,4442	0,4281	0,4260	0,4315	0,4175	0,4131	0,4124
Propileno	0,9457	0,8180	0,8258	0,8165	0,8016	0,8199	0,8213	0,8613
n-Butano	0,1544	0,1682	0,1643	0,1664	0,1683	0,1609	0,1596	0,1536
i-Butano	0,0715	0,0856	0,0738	0,0743	0,0760	0,0722	0,0705	0,0679
nC4=	0,2911	0,2834	0,2911	0,2987	0,2843	0,2904	0,2917	0,2356
i-Buteno	0,1877	0,2009	0,2086	0,2094	0,2180	0,2038	0,1963	0,2379
n-Pentano	0,0742	0,0693	0,0686	0,0695	0,0693	0,0684	0,0687	0,0664
i-Pentano	0,0143	0,0195	0,0167	0,0169	0,0176	0,0161	0,0158	0,0153
nC5=	0,0316	0,0399	0,0414	0,0424	0,0436	0,0401	0,0393	0,0393
bC5=	0,0684	0,0852	0,0888	0,0918	0,0947	0,0861	0,0834	0,0823
n-Hexano	0,0513	0,0426	0,0429	0,0428	0,0414	0,0433	0,0440	0,0437
bC6	0,0017	0,0031	0,0029	0,0029	0,0031	0,0027	0,0026	0,0028
nC6=	0,0033	0,0044	0,0045	0,0046	0,0049	0,0043	0,0042	0,0032
bC6=	0,0151	0,0208	0,0208	0,0212	0,0222	0,0200	0,0193	0,0199
n-Heptano	0,0482	0,0412	0,0423	0,0424	0,0414	0,0424	0,0431	0,0419
bC7	0,0077	0,0094	0,0088	0,0090	0,0090	0,0086	0,0084	0,0086
C7=	0,0018	0,0038	0,0034	0,0033	0,0037	0,0031	0,0031	0,0041
Benceno	0,0063	0,0048	0,0031	0,0028	0,0026	0,0034	0,0038	0,0019
Tolueno	0,0181	0,0203	0,0139	0,0124	0,0124	0,0141	0,0154	0,0144
n-Octano	0,0299	0,0247	0,0258	0,0258	0,0249	0,0258	0,0267	0,0259
bC8	0,0011	0,0025	0,0019	0,0015	0,0014	0,0017	0,0016	0,0026
ArC8	0,0121	0,0185	0,0135	0,0126	0,0127	0,0131	0,0143	0,0128
n-Nonano	0,0110	0,0088	0,0093	0,0095	0,0090	0,0095	0,0099	0,0097
bC9	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
ArC9	0,0026	0,0049	0,0037	0,0035	0,0039	0,0035	0,0036	0,0036
n-Decano	0,0012	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011
ArC10	0,0005	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0010
n-Undecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,8812	0,8640	0,8483	0,8445	0,8401	0,8373	0,8365	0,8353

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.77

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 1.496 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0380	0.0359	0.0373	0.0279	0.0270	0.0307	0.0289	-
Metano	0.0035	0.0034	0.0034	0.0052	0.0046	0.0043	0.0046	-
Etano	0.0072	0.0074	0.0071	0.0087	0.0080	0.0074	0.0080	-
Etileno	0.0377	0.0361	0.0336	0.0350	0.0328	0.0321	0.0321	-
Propano	0.0214	0.0223	0.0201	0.0218	0.0229	0.0194	0.0196	-
Propileno	0.1922	0.1868	0.1826	0.1747	0.1667	0.1665	0.1643	-
n-Butano	0.0186	0.0190	0.0177	0.0184	0.0182	0.0168	0.0169	-
i-Butano	0.0022	0.0023	0.0019	0.0020	0.0022	0.0017	0.0018	-
nC4=	0.0812	0.0800	0.0787	0.0742	0.0722	0.0710	0.0704	-
i-Buteno	0.0484	0.0478	0.0458	0.0431	0.0430	0.0422	0.0418	-
n-Pentano	0.0141	0.0139	0.0137	0.0136	0.0130	0.0127	0.0125	-
i-Pentano	0.0007	0.0007	0.0006	0.0011	0.0009	0.0006	0.0006	-
nC5=	0.0187	0.0188	0.0186	0.0195	0.0188	0.0178	0.0180	-
bC5=	0.0393	0.0394	0.0391	0.0350	0.0352	0.0349	0.0345	-
n-Hexano	0.0115	0.0111	0.0111	0.0108	0.0101	0.0103	0.0102	-
bC6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
nC6=	0.0022	0.0024	0.0024	0.0021	0.0022	0.0021	0.0021	-
bC6=	0.0064	0.0066	0.0068	0.0090	0.0087	0.0074	0.0080	-
n-Heptano	0.0104	0.0101	0.0099	0.0096	0.0090	0.0091	0.0090	-
bC7	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	-
C7=	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
Tolueno	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	-
n-Octano	0.0099	0.0095	0.0096	0.0090	0.0084	0.0087	0.0086	-
bC8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
ArC8	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	-
n-Nonano	0.0083	0.0080	0.0081	0.0075	0.0070	0.0073	0.0072	-
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
ArC9	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	-
n-Decano	0.0051	0.0049	0.0050	0.0046	0.0043	0.0041	0.0044	-
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
n-Undecano	0.0028	0.0027	0.0028	0.0026	0.0024	0.0025	0.0025	-
n-Dodecano	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0007	0.0006	0.0006	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
X**	0.1535	0.1511	0.1478	0.1435	0.1386	0.1358	0.1353	-

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.78

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto ( $\tau$ ): 2.843 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0.0000	0.0694	0.0648	0.0597	0.0572	0.0577	0.0574	-
Metano	0.0050	0.0055	0.0050	0.0084	0.0061	0.0051	0.0056	-
Etano	0.0119	0.0133	0.0122	0.0125	0.0119	0.0115	0.0117	-
Etileno	0.0904	0.0886	0.0834	0.0806	0.0771	0.0759	0.0766	-
Propano	0.0531	0.0703	0.0598	0.0615	0.0592	0.0547	0.0547	-
Propileno	0.3939	0.4424	0.3944	0.3743	0.3602	0.3591	0.3562	-
n-Butano	0.0398	0.0490	0.0430	0.0434	0.0414	0.0397	0.0392	-
i-Butano	0.0067	0.0092	0.0072	0.0075	0.0070	0.0064	0.0062	-
nC4=	0.1569	0.1798	0.1630	0.1540	0.1495	0.1484	0.1476	-
i-Buteno	0.0965	0.1147	0.1016	0.0965	0.0941	0.0923	0.0919	-
n-Pentano	0.0268	0.0308	0.0278	0.0272	0.0262	0.0258	0.0257	-
i-Pentano	0.0019	0.0025	0.0020	0.0020	0.0020	0.0018	0.0018	-
nC5=	0.0310	0.0376	0.0344	0.0342	0.0330	0.0318	0.0317	-
bC5=	0.0659	0.0801	0.0736	0.0679	0.0664	0.0666	0.0651	-
n-Hexano	0.2078	0.0229	0.0208	0.0198	0.0193	0.0195	0.0195	-
bC6	0.0004	0.0007	0.0005	0.0005	0.0007	0.0011	0.0005	-
nC6=	0.0028	0.0035	0.0032	0.0053	0.0054	0.0039	0.0044	-
bC6=	0.0085	0.0124	0.0107	0.0106	0.0109	0.0105	0.0102	-
n-Heptano	0.0187	0.0207	0.0187	0.0176	0.0176	0.0177	0.0175	-
bC7	0.0011	0.0018	0.0014	0.0021	0.0018	0.0014	0.0015	-
C7=	0.0000	0.0000	0.0001	0.0026	0.0019	0.0003	0.0012	-
Benceno	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
Tolueno	0.0003	0.0004	0.0003	0.0004	0.0002	0.0003	0.0003	-
n-Octano	0.0176	0.0190	0.0174	0.0164	0.0158	0.0162	0.0162	-
bC8	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0007	0.0003	0.0003	-
ArC8	0.0002	0.0003	0.0002	0.0015	0.0012	0.0004	0.0006	-
n-Nonano	0.0147	0.0158	0.0145	0.0135	0.0131	0.0134	0.0134	-
bC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
ArC9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
n-Decano	0.0087	0.0093	0.0086	0.0080	0.0077	0.0079	0.0079	-
ArC10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
n-Undecano	0.0046	0.0049	0.0045	0.0042	0.0041	0.0042	0.0042	-
n-Dodecano	0.0009	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-
X**	0.3770	0.3428	0.3066	0.2965	0.2872	0.2820	0.2807	-

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).

\*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.79

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (τ): 5.722 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,1088	0,0925	0,0909	0,0842	0,0821	0,0868	0,0892	0,0343
Metano	0,0087	0,0076	0,0071	0,0064	0,0064	0,0072	0,0074	0,0091
Etano	0,0210	0,0187	0,0182	0,0167	0,0167	0,0179	0,0187	0,0312
Etileno	0,2322	0,1966	0,1755	0,1641	0,1601	0,1720	0,1740	0,1621
Propano	0,1436	0,1476	0,1376	0,1401	0,1393	0,1326	0,1276	0,1738
Propileno	0,8075	0,7296	0,6956	0,6772	0,6677	0,6798	0,6825	0,6361
n-Butano	0,0897	0,0893	0,0841	0,0860	0,0855	0,0818	0,0803	0,0781
i-Butano	0,0230	0,0240	0,0204	0,0216	0,0212	0,0193	0,0182	0,0182
nC4=	0,3049	0,2867	0,2785	0,2765	0,2716	0,2717	0,2715	0,2228
i-Buteno	0,1945	0,1896	0,1830	0,1824	0,1831	0,1793	0,1757	0,2136
n-Pentano	0,0516	0,0486	0,0470	0,0471	0,0467	0,0465	0,0465	0,0455
i-Pentano	0,0057	0,0062	0,0053	0,0057	0,0055	0,0049	0,0047	0,0047
nC5=	0,0512	0,0530	0,0523	0,0528	0,0526	0,0509	0,0500	0,0510
bC5=	0,1091	0,1132	0,1127	0,1154	0,1157	0,1106	0,1082	0,1076
n-Hexano	0,0375	0,0336	0,0326	0,0318	0,0314	0,0327	0,0332	0,0331
bC6	0,0015	0,0020	0,0018	0,0017	0,0018	0,0015	0,0010	0,0014
nC6=	0,0045	0,0052	0,0050	0,0049	0,0049	0,0046	0,0044	0,0037
bC6=	0,0178	0,0200	0,0192	0,0188	0,0186	0,0170	0,0168	0,0192
n-Heptano	0,0341	0,0304	0,0290	0,0284	0,0280	0,0293	0,0304	0,0282
bC7	0,0035	0,0038	0,0033	0,0037	0,0038	0,0032	0,0032	0,0037
C7=	0,0007	0,0011	0,0009	0,0006	0,0009	0,0007	0,0007	0,0035
Benceno	0,0004	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Tolueno	0,0016	0,0016	0,0011	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011
n-Octano	0,0304	0,0266	0,0265	0,0260	0,0254	0,0265	0,0270	0,0267
bC8	0,0007	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0009
ArC8	0,0013	0,0014	0,0010	0,0010	0,0009	0,0009	0,0010	0,0012
n-Nonano	0,0246	0,0216	0,0213	0,0209	0,0205	0,0216	0,0221	0,0217
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
ArC9	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
n-Decano	0,0140	0,0122	0,0122	0,0119	0,0117	0,0123	0,0126	0,0124
ArC10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-Undecano	0,0069	0,0061	0,0061	0,0059	0,0058	0,0062	0,0063	0,0063
n-Dodecano	0,0013	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
X**	0,5927	0,5584	0,5346	0,5292	0,5235	0,5229	0,5212	0,5193

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

TABLA 4.2.80

Rendimientos Molares (moles producto obtenido/mol reactante alimentado).

Catalizador: ZSM-5 // Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de contacto (τ): 11.529 kg.s.m<sup>-3</sup>.

Componente	Tiempo de reacción (s)							
	0	6	18	39	90	180	330	600
Hidrógeno	0,1403	0,1135	0,1019	0,0869	0,0864	0,1020	0,1041	-
Metano	0,0154	0,0116	0,0103	0,0089	0,0089	0,0105	0,0109	-
Etano	0,0308	0,0255	0,0241	0,0220	0,0217	0,0243	0,0252	-
Etileno	0,4541	0,3666	0,3365	0,3056	0,2981	0,3270	0,3334	-
Propano	0,2436	0,2628	0,2598	0,2658	0,2683	0,2493	0,2476	-
Propileno	1,1860	1,0673	1,0484	1,0139	0,9975	1,0291	1,0267	-
n-Butano	0,1366	0,1422	0,1412	0,1444	0,1453	0,1370	0,1356	-
i-Butano	0,0525	0,0551	0,0519	0,0532	0,0538	0,0480	0,0470	-
nC4=	0,3975	0,3847	0,3861	0,3879	0,3864	0,3838	0,3811	-
i-Buteno	0,2529	0,2620	0,2648	0,2658	0,2648	0,2573	0,2543	-
n-Pentano	0,0714	0,0679	0,0672	0,0678	0,0674	0,0667	0,0666	-
i-Pentano	0,0119	0,0134	0,0127	0,0133	0,0135	0,0116	0,0114	-
nC5=	0,0542	0,0624	0,0641	0,0662	0,0667	0,0631	0,0621	-
bC5=	0,1155	0,1348	0,1399	0,1460	0,1473	0,1371	0,1340	-
n-Hexano	0,0501	0,0438	0,0426	0,0416	0,0409	0,0432	0,0438	-
bC6	0,0015	0,0019	0,0019	0,0022	0,0021	0,0018	0,0018	-
nC6=	0,0052	0,0067	0,0068	0,0072	0,0074	0,0065	0,0066	-
bC6=	0,0229	0,0283	0,0288	0,0303	0,0315	0,0278	0,0275	-
n-Heptano	0,0458	0,0400	0,0388	0,0382	0,0348	0,0394	0,0381	-
bC7	0,0070	0,0077	0,0076	0,0089	0,0084	0,0077	0,0077	-
C7=	0,0033	0,0030	0,0029	0,0036	0,0035	0,0024	0,0049	-
Benceno	0,0017	0,0010	0,0007	0,0000	0,0006	0,0008	0,0000	-
Tolueno	0,0076	0,0062	0,0043	0,0041	0,0040	0,0043	0,0047	-
n-Octano	0,0379	0,0325	0,0317	0,0311	0,0301	0,0325	0,0332	-
bC8	0,0010	0,0006	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	-
ArC8	0,0059	0,0070	0,0048	0,0047	0,0047	0,0045	0,0048	-
n-Nonano	0,0293	0,0252	0,0247	0,0242	0,0234	0,0254	0,0260	-
bC9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-
ArC9	0,0014	0,0020	0,0015	0,0016	0,0017	0,0014	0,0015	-
n-Decano	0,0155	0,0134	0,0132	0,0130	0,0125	0,0136	0,0140	-
ArC10	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	-
n-Undecano	0,0069	0,0061	0,0060	0,0059	0,0057	0,0063	0,0064	-
n-Dodecano	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009	0,0009	0,0010	0,0010	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm*	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-
X**	0,8416	0,8068	0,7945	0,7891	0,7831	0,7805	0,7791	-

\* Rendimiento másico (g producto obtenido/g reactante alimentado).  
 \*\* Grado de conversión instantáneo (mol reactante transformado/mol reactante alimentado).

---

## ***5. DISCUSION DE RESULTADOS***

---

## 5. DISCUSION DE RESULTADOS.

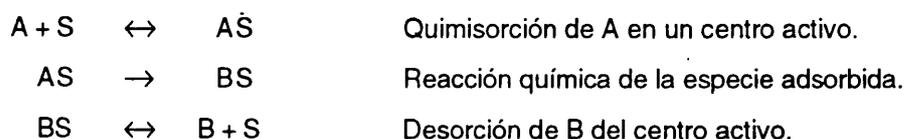
### 5.1 MODELOS CINETICOS DE CRAQUEO Y DESACTIVACION.

La desactivación catalítica, tal y como se ha adelantado en el capítulo de Introducción, constituye generalmente un grave inconveniente en el proceso de craqueo a escala industrial. Por otra parte, representa una gran complicación adicional en estudios cinéticos y en determinaciones de mecanismos, introduciendo variaciones espaciales y temporales de las magnitudes en estudio que impiden su análisis en estado estacionario. Este aspecto se hace tanto más complejo cuanto más rápida sea esta desactivación, lo cual resulta una situación corriente en los catalizadores de craqueo utilizados a nivel industrial. Actualmente, en las unidades de craqueo FCC, el catalizador permanece en contacto con la mezcla de hidrocarburos en el interior del riser un tiempo inferior a 5 segundos. Tras este breve espacio de tiempo el catalizador se encuentra desactivado, necesitando una etapa de regeneración que le devuelva su actividad.

#### 5.1.1 ECUACIONES CINETICAS EN PRESENCIA DE DESACTIVACION. PRESENTACION DE MODELOS.

El efecto de la desactivación en catálisis heterogénea suele abordarse haciendo uso de una función de desactivación que expresa la disminución de la actividad catalítica a medida que aumenta el tiempo de utilización del catalizador o el nivel de coque depositado sobre el mismo.

Con el fin de ilustrar la utilización de las funciones de desactivación, podemos considerar el estudio de una reacción de tipo irreversible ( $A \rightarrow B$ ) que se desarrolla mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood interviniendo un único centro activo. En este caso la reacción podría desglosarse en tres etapas:



donde:

A	Especie reactante en la fase gas.
B	Especie producto en la fase gas.
S	Centro activo.
AS	Especie A adsorbida en S.
BS	Especie B adsorbida en S.

Normalmente la etapa de reacción química sobre el centro activo constituye la etapa controlante del proceso global por lo que, suponiendo una cinética de primer orden, la velocidad de desaparición del reactante vendrá dada por la ecuación:

$$-r_A = k_r C_{AS} \quad [5.1]$$

donde:

$-r_A$	Velocidad de desaparición de A.
$k_r$	Constante de velocidad.
$C_{AS}$	Concentración de AS.

Si se admite la isoterma de Langmuir para la adsorción de la especie A, podemos escribir:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A C_S} \quad [5.2]$$

donde:

$K_A$	Constante de equilibrio de adsorción.
$C_A$	Concentración de A en la fase gas.
$C_S$	Concentración de S libres.

Y por lo tanto la Ec.[5.1] se transforma en:

$$-r_A = k_r K_A C_S C_A \quad [5.3]$$

De tal forma que la ecuación de velocidad queda en función de la concentración de A en la fase gas y de la concentración de centros activos libres.

Si además de la reacción principal se considera una reacción de desactivación, producida por la adsorción competitiva e irreversible de una especie envenenante sobre los centros activos:



donde:

C      Especie envenenante.  
CS     Especie C adsorbida en S.

resulta que la concentración total de centros activos podrá expresarse de la forma:

$$C_t = C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_S \quad [5.4]$$

donde:

$C_{CS}$       Concentración de CS.  
 $C_{BS}$       Concentración de BS.  
 $C_t$         Concentración total de centros activos.

Si admitimos también la isoterma de Langmuir para la adsorción de la especie B, de forma análoga a la Ec.[5.2]:

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B C_S} \quad [5.5]$$

Con las Ecs.[5.2] y [5.5], la Ec.[5.4] se puede reescribir:

$$C_t - C_{CS} = C_S (1 + K_A C_A + K_B C_B) \quad [5.6]$$

Sustituyendo la Ec.[5.6] en la Ec.[5.3] se obtiene:

$$-r_A = \left( \frac{C_t - C_{CS}}{C_t} \right) \left( \frac{k_r C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \right) \quad [5.7]$$

En esta ecuación el término  $(k_r C_t K_A C_A / (1 + K_A C_A + K_B C_B))$  corresponde a la velocidad de desaparición de A en un catalizador sobre el que no se produce ningún tipo de desactivación, mientras que el término  $(C_t - C_{CS}) / C_t$  representa la fracción de centros que permanecen activos.

Definiendo la actividad del catalizador ( $\phi$ ) como:

$$\phi = \left( \frac{C_t - C_{CS}}{C_t} \right) \quad 0 \leq \phi \leq 1 \quad [5.8]$$

cuyo valor es la unidad en el comienzo de la reacción, cuando el catalizador no se encuentra nada desactivado, y cero cuando el catalizador está totalmente desactivado, la Ec.[5.7] podrá reescribirse como:

$$-r_A = \left( \frac{k_r C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \right) \phi \quad [5.9]$$

En el instante inicial, cuando  $\phi$  vale la unidad, la velocidad de reacción será:

$$(-r_A)_0 = \left( \frac{k_r C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \right) \quad [5.10]$$

Y dividiendo Ec.[5.9] por la Ec.[5.10] resulta:

$$\phi = \frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} \quad [5.11]$$

Que define la actividad como el cociente entre la velocidad de reacción en un instante dado y la velocidad de reacción en ausencia de desactivación. Esta ecuación se corresponde plenamente con la planteada en la Ec.[5.8].

De forma general, e independientemente de las cinéticas consideradas, podría plantearse una ecuación de velocidad para la desaparición de reactante con la siguiente expresión:

$$-r_A = r_1(T) r_2(C) \phi \quad [5.12]$$

y una ecuación de velocidad de la desactivación del catalizador como:

$$-r_{\phi} = r_3(T) r_4(C) r_5(\phi) \quad [5.13]$$

donde:

- $r_i(T)$  Funciones definidas mediante la ley de Arrhenius.
- $r_i(C)$  Funciones de concentraciones de especies.
- $r_i(\phi)$  Factor de velocidad asociado al nivel de actividad del catalizador.

Dado que en la Ec.[5.9], y de forma general en la Ec.[5.12], la actividad es un factor multiplicativo del modelo cinético principal, Szepe & Levenspiel (1968) denominaron a esta representación como desactivación con *cinética separable*.

Este planteamiento ha sido utilizado por un elevado número de investigadores (Nace, 1970; John & Wojciechowski, 1975; Froment, 1980; Corella & col., 1981) en la simulación e interpretación de experimentos con desactivación por depósitos de coque. En este caso el problema se resuelve definiendo previamente la función de desactivación (Ec.[5.13]) y determinando, mediante el ajuste de los datos experimentales, los parámetros que aparecen en la ecuación de desactivación (Ec.[5.13]) y en la ecuación cinética (Ec.[5.12]). Sin embargo, una desactivación con cinética separable no debería utilizarse en el caso de catalizadores con superficie no homogénea puesto que presentan centros activos con diferentes fuerzas y actividades. La isoterma de adsorción a utilizar en el caso de superficies ideales es la de Langmuir-Hinshelwood que considera que todos los centros activos son iguales. Por contra en las superficies heterogéneas o no ideales, los modelos utilizados proponen distintas funciones de distribución de actividades y calores de quimisorción, entre los que cabe destacar las isotermas de Temkin, Volcano, Gauss y Freundlich. En base a estas isotermas se han propuesto modelos, tanto cinéticos como de desactivación, como los de Butt & col. (1978), estableciendo claras diferencias con los modelos propuestos para superficies ideales. Según estos autores los modelos de superficie heterogénea no pueden tratarse como modelos cinéticos separables ya que las variables están interrelacionadas, es decir, la actividad depende del calor de quimisorción, y éste de la concentración y de la temperatura.

Los modelos de cinética no separable conllevan un tratamiento relativamente complejo (Menéndez, 1985; Corella y Menéndez, 1986), ya que son muchas las variables a tener en cuenta, presentando muchos parámetros de ajuste. Desafortunadamente, la mejora obtenida con la utilización de estos modelos no suele ser lo suficientemente elevada para justificar la utilización de expresiones matemáticas tan complicadas.

### 5.1.1.1 Mecanismos de craqueo de parafinas.

#### Ecuaciones cinéticas.

El craqueo de parafinas es un proceso que resulta catalizado por centros ácidos. Este aspecto ampliamente aceptado, fue reconocido hace tiempo por múltiples autores (Bolton & Bujalski, 1971; Gates & col., 1979) en base a la teoría del ion carbenio (Whitmore, 1932; Haensel, 1951) con el fin de explicar la distribución de productos obtenidos en esta reacción. Sin embargo, no resulta sencillo encontrar un modelo cinético detallado para el complejo mecanismo del proceso global de craqueo. Este hecho ha provocado que los resultados de conversiones se hayan ajustado normalmente a expresiones cinéticas de pseudo-primer orden (Greensfelder & Voge, 1945 [b]; Nace, 1969 [a]; Nace, 1969 [b]; Agudo & col., 1982), obteniéndose de esta forma constantes cinéticas aparentes de velocidad.

El craqueo de parafinas se ha explicado recientemente asumiendo dos mecanismos de craqueo diferentes (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1985 [b]; Shertukde & col., 1992; Krannila & col., 1992). Uno de ellos, que es monomolecular, incluye el ataque del enlace C-C por un protón del catalizador para formar un ion carbonio, que craquea dando una parafina en la fase gas y el fragmento restante permanece en la superficie como ion carbenio. En este mecanismo monomolecular, cuando el craqueo ha ocurrido y se forma el ion carbenio, éste puede desorber como una olefina de cadena más corta que el reactante, regenerando el protón del catalizador, con lo que el centro ácido puede actuar en un nuevo evento monomolecular de craqueo. El otro mecanismo, que es bimolecular, corresponde a la transferencia de hidruro entre un ion carbenio adsorbido sobre el catalizador y una molécula de reactante. El ion carbenio generado evoluciona por  $\beta$ -escisión para dar una olefina en la fase vapor y otro ion carbenio adsorbido sobre el catalizador, el cual puede a su vez desorber como olefina o bien proseguir la transferencia de hidruro estableciendo una propagación de cadena. Por otra parte, el ion carbenio generado en el mecanismo monomolecular puede iniciar un proceso bimolecular, lo que constituye un punto común entre los dos mecanismos. Si se acepta el doble mecanismo, se ha de tener presente que la contribución relativa de cada uno de ellos dependerá de las velocidades relativas de desorción del ion carbenio y de la transferencia de hidruro, las cuales a su vez dependerán de las condiciones de reacción y de la naturaleza del catalizador. Así, altas temperaturas y zeolitas con alta relación Si/Al estructural y pequeño tamaño de poro, favorecerán el mecanismo monomolecular de craqueo aún cuando ambos mecanismos se desarrollen a la vez. Por el contrario, zeolitas de poro grande y baja relación Si/Al favorecen el mecanismo bimolecular.

Paradójicamente en el caso de la zeolita Y, de poro ancho, a pesar de la coexistencia del craqueo mono y bimolecular, todavía se sigue aplicando un modelo cinético de pseudo-primer orden, representativo de un mecanismo exclusivamente monomolecular (Wielers & col., 1991). Riekert & Zhou (1992) han establecido la contribución de los mecanismos mono y bimolecular considerando el equilibrio de adsorción para todas las especies. Ellos concluyen que a temperaturas de reacción superiores a 400 °C, y presiones parciales de reactante por encima de 10 mbar, la reacción puede ser descrita por una expresión cinética de pseudo-primer orden. Otros autores (Abbot & Wojciechowski, 1987; 1988; 1989 [a]; 1989 [b]) han ajustado sus resultados cinéticos a expresiones de Langmuir-Hinshelwood considerando sólo el mecanismo monomolecular. Ellos justifican el uso de esta expresión cinética por el buen ajuste de sus resultados experimentales, así como por la falta de un periodo de inducción atribuible a un mecanismo bimolecular en el craqueo de parafinas. Otros investigadores (Groten, 1992; Yingxian Zhao & col., 1993; Groten & Wojciechowski, 1993) profundizan en el tema teniendo en cuenta en la expresión cinética los dos mecanismos de craqueo, considerando el craqueo protolítico y la  $\beta$ -escisión como las etapas controlantes, y concluyen que el término cinético correspondiente al mecanismo monomolecular de craqueo es capaz de simular la contribución de los dos mecanismos dentro de los límites del error experimental. Así mismo Luk'yanov & col., (1994) a través de estudios cinéticos en el craqueo de n-Hexano sobre ZSM-5 llegan a la misma conclusión.

Ante esta aceptación generalizada de que el mecanismo de craqueo monomolecular puede simular el comportamiento global del catalizador, en lo que a aspectos cinéticos se refiere, utilizaremos expresiones cinéticas que reflejen este tipo de craqueo para ajustar los datos experimentales de la presente investigación.

#### 5.1.1.1.1 *Modelo cinético de primer orden.*

En el craqueo de parafinas se ha venido utilizando por lo general una cinética de pseudo-primer orden irreversible (Turkevich & Ono, 1969; Nace, 1969 [a], 1969 [b]; Wang & col., 1979; Rastelli & col., 1982; Corma & col., 1982; Corma & col., 1984 [b]; Corma & col., 1985 [c]) correspondiente a un esquema reactivo monomolecular del tipo:



a través de R reacciones paralelas, de tal forma que la velocidad de reacción de la i-ésima reacción vendrá dada por:

$$r_i = k_i C_S C_A \quad [5.14]$$

donde:

- $k_i$  Constante cinética individual de la i-ésima reacción.
- $C_S$  Concentración de centros accesibles en un instante dado.
- $C_A$  Concentración de hidrocarburo en la fase gas.

y en la que no se tienen en cuenta los aspectos relativos a la adsorción.

Esta ecuación puede ser escrita en términos de la actividad teniendo en cuenta que  $\phi = C_S / C_{S_0}$ ; con ello:

$$r_i = k_i C_{S_0} C_A \phi = k_i C_A \phi \quad [5.15]$$

La desaparición global de parafina vendrá dada por:

$$r_A = \sum_i^R v_{iA} r_i \quad [5.16]$$

donde los coeficientes estequiométricos  $v_{iA}$  tienen todos ellos valor de -1 dado el tipo de reacciones planteadas (primer orden). Con ello:

$$-r_A = \sum_i^R r_i = \sum_i^R k_i C_A \phi = k_t C_A \phi \quad [5.17]$$

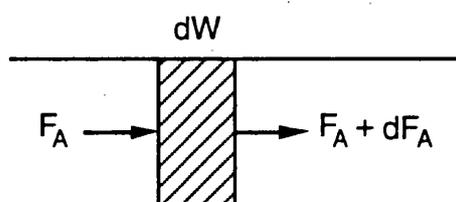
donde:

- $k_t$  Constante cinética global aparente  $\sum k_i$

Cuando los experimentos se realizan en un reactor integral, donde se supone que el régimen de circulación se aproxima al ideal de flujo de pistón, se puede obtener una relación entre el grado de conversión y las variables de operación aplicando un balance microscópico de materia a un elemento diferencial de reactor (Figura 5.1.1):

FIGURA 5.1.1

**Balance microscópico de materia (Elemento diferencial de reactor).**



En este caso se cumple que:

$$dF_A = r_A dW \quad [5.18]$$

donde:

- $F_A$  Caudal molar de reactante en una sección del reactor.  
 $W$  Masa total de catalizador.

Además, si definimos  $X$  como el grado de conversión total, el caudal molar de reactante en una sección cualquiera del reactor vendrá dado por:

$$F_A = F_{A0} (1 - X) \quad [5.19]$$

donde:

- $F_{A0}$  Caudal molar de reactante a la entrada del reactor.

Derivando esta expresión:

$$dF_A = -F_{A0} dX \quad [5.20]$$

e igualando las Ecs.[5.18] y [5.20] y reordenando:

$$-r_A = F_{A0} \frac{dX}{dW} \quad [5.21]$$

En sistemas de desactivación resulta más adecuado definir esta expresión en derivadas parciales dada la variación que experimenta con el tiempo la velocidad de reacción en cada punto del reactor.

$$-r_A = F_{A0} \frac{\partial X}{\partial W} \quad [5.22]$$

Por otra parte, se ha de tener presente la variación de volumen originada por la propia reacción. Para el caso de un reactor isotermo e isobárico, y suponiendo comportamiento de gas ideal, el caudal volumétrico total de gas en el interior del reactor viene dado por (Levenspiel, 1972 [b]):

$$Q_v = Q_{v0} (1 + \varepsilon X) \quad [5.23]$$

donde:

- $Q_{v0}$  Caudal volumétrico total de gas a la entrada del reactor.  
 $\varepsilon$  Coeficiente de expansión volumétrica.

Dividiendo las Ecs.[5.19] y [5.23] se puede obtener la concentración de reactante en la fase gas en función de la concentración inicial, el grado de conversión total y el factor de expansión:

$$C_A = C_{A0} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \quad [5.24]$$

donde:

- $C_{A0}$  Concentración de reactante a la entrada del reactor.

Para el caso concreto de una cinética de pseudo-primer orden, igualando las Ecs.[5.17] y [5.22] resulta:

$$F_{A0} \frac{\partial X}{\partial W} = k_t C_A \phi \quad [5.25]$$

y teniendo en cuenta la Ec.[5.24] y reordenando:

$$\frac{\partial X}{\partial \left( \frac{WC_{A0}}{F_{A0}} \right)} = k_t \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \phi \quad [5.26]$$

Por analogía con el tiempo espacial ( $\tau = V/Q_{V0} = V C_{A0}/F_{A0}$ ) utilizado en los sistemas homogéneos, en sistemas heterogéneos se define un tiempo de contacto o tiempo másico  $\tau$  (Levenspiel, 1972 [b]) mediante la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{W C_{A0}}{F_{A0}} \quad [\text{kg cat} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}] \quad [5.27]$$

En otras ocasiones se utiliza el término WHSV (Weight Hourly Space Velocity) que indica la relación entre el flujo másico de alimento ( $m_0$ ) y la cantidad de catalizador ( $W$ ) utilizado, o bien el término VHSV (Volumetric Hourly Space Velocity) que denota la relación entre el caudal volumétrico del alimento en fase gas ( $Q_{V0}$ ) y la cantidad de catalizador ( $W$ ) utilizado (Hill, 1977). En ambos casos, estos términos se pueden relacionar con  $\tau$  para las condiciones de entrada al reactor:

$$\text{WHSV} = \frac{m_0}{W} = \frac{\rho_0 F_{A0}/C_{A0}}{W} = \frac{\rho_0}{\tau} \quad [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg cat}^{-1}] \quad [5.28]$$

$$\text{VHSV} = \frac{Q_{V0}}{W} = \frac{F_{A0}/C_{A0}}{W} = \frac{1}{\tau} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg cat}^{-1}] \quad [5.29]$$

Combinando las Ecs.[5.26] y [5.27] resulta:

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = k_t \frac{(1-X)}{(1+\epsilon X)} \phi \quad [5.30]$$

#### 5.1.1.1.2 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

El modelo descrito a través de la Ec.[5.30] no tiene en cuenta la adsorción competitiva de reactantes y productos, y considera que la proporción de moléculas adsorbidas en la superficie catalítica es muy baja. Sin embargo, aunque algunos autores (Wielers & col., 1991; Riekert & Zhou, 1992) admiten que esta suposición puede ser aplicada al craqueo catalítico de parafinas, en especial a altas temperaturas de reacción, otros (Abbot & Wojciechowski, 1987; 1988; 1989 [a]; 1989 [b]; Groten, 1991; Groten & Wojciechowski, 1993) piensan que los términos de adsorción deben ser incluidos en las expresiones cinéticas de velocidad.

En el caso de un mecanismo exclusivamente monomolecular, Abbot & Wojciechowski (1987), han demostrado que si se produce una adsorción competitiva entre la molécula reactante y los productos de craqueo, y además la etapa controlante es la etapa de craqueo protolítico, resulta que la expresión cinética es:

$$-r_A = \frac{K_A \sum_i^R k_i C_A}{1 + K_A C_A + \sum_j^S k_{Pj} C_{Pj}} \phi \quad [5.31]$$

donde:

- $k_i$  Constante cinética de la  $i$ -ésima reacción paralela de craqueo.
- $K_A$  Constante de adsorción de Langmuir para el reactante.
- $K_{Pj}$  Constante de adsorción de Langmuir para el  $j$ -ésimo producto.

De forma análoga al tratamiento seguido para el modelo de cinética de pseudo-primer orden, aplicando un balance de materia y teniendo presente la expansión volumétrica se puede escribir:

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{A(1-X)/(1+\epsilon X)}{1+B((1-X)/(1+\epsilon X))} \phi \quad [5.32]$$

En la cual A y B son parámetros cinéticos que incluyen constantes de velocidad y constantes de adsorción. Siendo:

$$A = \frac{\sum_i^R k_i K_A C_{A0}}{1 + \sum_j^S K_{Pj} n_{Pj} C_{A0}} \quad [5.33]$$

$$B = C_{A0} \frac{K_A - \sum_j^S K_{Pj} n_{Pj}}{1 + \sum_j^S K_{Pj} n_{Pj} C_{A0}} \quad [5.34]$$

donde:

$n_{pj}$  Factor estequiométrico que da cuenta del número de moléculas de tipo  $j$  formadas de la molécula alimento.

El significado físico de los parámetros  $A$  y  $B$  puede ser deducido de las Ecs.[5.33] y [5.34] tal como han especificado los autores. El parámetro  $B$  presenta un valor negativo en el caso en que  $\sum K_{pj} n_{pj} > K_A$ , situación que cabría esperar habitualmente ya que, por una parte la suma de selectividades de los productos es mayor que la unidad, y por otra los productos, especialmente las olefinas, son adsorbidos mucho más fuertemente que las  $n$ -parafinas (Voge, 1958; Pansing, 1965). Si además  $\sum K_{pj} n_{pj} C_{A0} \gg 1$ , el parámetro tiende a su límite inferior de  $-1$ , constituyendo una evidencia clásica de fuerte adsorción y alto grado de recubrimiento de superficie en las isothermas de Langmuir, en concordancia con la tesis de que las olefinas están fuertemente adsorbidas en los centros activos del catalizador. En lo que respecta al parámetro  $A$ , los autores argumentan que, si se acepta que  $\sum K_{pj} n_{pj} C_{A0} \gg 1$ , al igual que en el razonamiento establecido para el parámetro  $B$ , el parámetro  $A$  se simplifica:

$$A \equiv K_A \frac{\sum_i^R k_i}{\sum_j^S K_{pj} n_{pj}} \quad [5.35]$$

De esta expresión se deduce que la determinación cuantitativa de las constantes cinéticas de velocidad para los diferentes modos de craqueo inicial exige el conocimiento previo de las constantes de adsorción para el reactante y todos los demás productos primarios. Este tipo de modelo con adsorción ha sido ampliamente utilizado por Wojciechowski & col. (Abbot & Wojciechowski, 1987; 1988; 1989 [a]; 1989 [b]) para el mecanismo monomolecular e incluso en estudios sobre la contribución del mecanismo bimolecular en la cinética global (Yingxian Zhao & col., 1993; Groten & Wojciechowski, 1993).

Cabe destacar que la Ec.[5.32] (cinética de Langmuir-Hinshelwood) se convierte en la Ec.[5.30] (cinética de pseudo-primer orden) si  $B \rightarrow 0$ , en cuyo caso el parámetro  $A$  es equivalente a  $k_t$ . Esta situación se cumplirá siempre que los efectos de adsorción sean despreciables (constantes de adsorción bajas), o bien en el caso particular de que  $K_A = \sum K_{pj} n_{pj}$ . En estos casos, la cinética global de craqueo podría representarse por una sencilla cinética de pseudo-primer orden.

### 5.1.1.2 Mecanismos de desactivación por depósitos de coque. Modelos de desactivación.

En el capítulo de Introducción se han especificado de forma sucinta los diferentes intentos realizados para tratar de forma cuantitativa el fenómeno de la desactivación por depósitos de coque. En el presente apartado se ampliará el estudio de aquellos modelos que más comúnmente se han utilizado.

#### 5.1.1.2.1 Modelos basados en el tiempo de reacción. Teoría general del TIME ON STREAM (TOS).

Estos modelos relacionan la actividad únicamente con el tiempo que el catalizador ha estado sometido a las condiciones de reacción y se engloban bajo la denominación de modelos con desactivación de tipo independiente, dado que en ellos no interviene la composición de ninguna especie presente. Estos modelos se han utilizado fundamentalmente en aquellos procesos en los que la formación de coque es la responsable de la desactivación, de entre los que el craqueo catalítico es un caso particular. Existen múltiples modelos con desactivación independiente basados en el tiempo de reacción, pero todos ellos resultan casos específicos de la teoría general del Time On Stream.

La teoría general del Time On Stream fue desarrollada por Wojciechowski (Wojciechowski, 1968; 1974). En ella se supone que la concentración de centros activos constituye por sí misma una medida de la actividad del catalizador. Se propone como ecuación general para la velocidad de desactivación la siguiente expresión:

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_{0d} + k_{1d}C_s + k_{2d}C_s^2 + \dots + k_{ld}C_s^l \quad [5.36]$$

donde  $C_s$  representa la concentración de centros activos del catalizador.

Según la Ec.[5.36] se admite que el proceso de desactivación se produce simultáneamente por una serie de mecanismos paralelos. Si se introduce en esta expresión la fracción de centros que permanecen activos en el tiempo resulta:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_{0d} + k_{1d}\phi + k_{2d}\phi^2 + \dots + k_{ld}\phi^l \quad [5.37]$$

donde:

$$\phi = \frac{C_s}{C_{s0}} \quad [5.38]$$

$$k_{ld} = k'_{ld} C_{s0}^{l-1} \quad [5.39]$$

Wojciechowski propuso en su teoría, a fin de simplificar el tratamiento, la sustitución de la Ec.[5.37] por la Ec.[5.40]:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_{md}\phi^m \quad [5.40]$$

donde  $k_{md}$  sería la constante global de desactivación y  $m$  el orden global de desactivación, el cual englobaría una situación en la que intervendrían varios órdenes individuales ( $l$ ) y cuyo valor no debería ser necesariamente entero:

Si se integra esta expresión con la condición inicial  $t=0$ ,  $\phi=1$  resulta:

$$\phi = (1 + Gt)^{-N} \quad [5.41]$$

donde:

$$G = (m-1)k_{md} \quad [5.42]$$

$$N = \frac{1}{m-1} \quad [5.43]$$

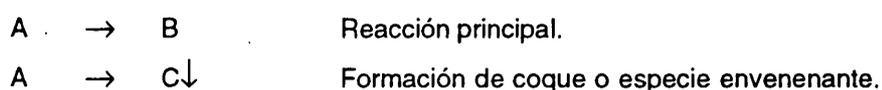
En este modelo se admite que  $m$  indica el número de centros que intervienen por cada evento o suceso de desactivación. En los casos en los que existen varios mecanismos competitivos,  $k_{md}$  y  $m$  no serán parámetros cinéticos verdaderos y se comportarán como constantes complejas que engloban la influencia de cada uno de los mecanismos de desactivación presentes.

En diversos experimentos de craqueo se han utilizado modelos independientes de la concentración que han ajustado adecuadamente los resultados experimentales (Nace, 1969 [a]; 1969 [b]; Corma & col., 1984 [b], 1985 [c]). Este hecho ha llevado a suponer que una desactivación independiente no conduce a errores excesivos en la determinación de las constantes cinéticas.

#### 5.1.1.2.2 Modelos dependientes de la concentración.

Estos modelos surgen, como se ha anticipado en el capítulo de Introducción, de la hipótesis de que el coque, que actúa como responsable de la desactivación, se produce a través de una reacción que puede representarse por un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. En este tipo de modelos, a diferencia de los anteriores de tipo independiente, se tiene en cuenta la influencia de las concentraciones de especies presentes. En ellos la ecuación de desactivación puede obtenerse a partir del esquema reactivo aceptado para la formación de la especie causante de la desactivación.

En esta línea Szepe & Levenspiel (1968) propusieron una ecuación sencilla (Ec.[5.44]) para desactivación en paralelo según el siguiente esquema reactivo:



$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = k_d P_A \phi^d \quad [5.44]$$

donde:

- $k_d$       Constante de desactivación.
- $P_A$       Presión parcial de A en la fase gas.
- $d$         Orden de desactivación.

Por su parte Froment (1976), para una desactivación en paralelo según el mismo esquema reactivo, complicó las ecuaciones haciendo uso de un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la especie envenenante en la reacción de desactivación, obteniendo:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{k_d K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \phi \quad [5.45]$$

donde:

$P_B$  Presión parcial de la especie B en la fase gas.  
 $K_A$  y  $K_B$  Constantes de adsorción de las especies A y B respectivamente.

Chu (1968) de forma análoga, pero considerando un esquema reactivo con una desactivación en serie según el siguiente esquema reactivo, propuso la Ec.[5.46]:



$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{k_d K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \phi \quad [5.46]$$

Corella & Asúa (1982) extienden el modelo de desactivación dependiente a varios mecanismos de reacción, obteniendo un conjunto de ecuaciones similares a las anteriores, dependiendo de la etapa controlante escogida.

Frecuentemente se han utilizado ecuaciones de desactivación dependiente. Así Romero & col.(1981) y Nam & col.(1984) obtienen ecuaciones de desactivación para reacciones de deshidrogenación, Viner & Wojciechowski (1982) para el craqueo de cumeno, etc...

#### 5.1.1.2.3 Modelos basados en la cantidad de coque depositado.

Estos modelos constituyen un caso particular de los modelos dependientes de la concentración en los que interviene la propia cantidad de especie desactivante depositada (Coke On Catalyst, COC). Estos modelos han sido utilizados principalmente por Froment (1980), quien considera una actividad para la reacción principal  $\phi$  y una actividad para la reacción de formación de coque  $\phi_C$ . En los dos casos, la actividad viene determinada por la fracción de centros que permanecen activos elevada a un exponente con expresiones de la siguiente forma:

$$\phi = \left( \frac{C_t - C_{CS}}{C_t} \right)^{n_A} \quad [5.47]$$

$$\phi_C = \left( \frac{C_t - C_{CS}}{C_t} \right)^{n_C} \quad [5.48]$$

Froment & Bischoff (1961), sugieren relacionar  $\phi$  y  $\phi_C$  con el contenido en carbón del catalizador  $C_C$ , expresado en % sobre el peso del catalizador, al cual hacen responsable de la desactivación. Estos autores proponen varias relaciones empíricas entre la actividad y la cantidad de coque, expresiones que se exponen a continuación:

$$\phi_C = \exp(-\alpha_C C_C) \quad [5.49]$$

$$\phi_C = (1 - \alpha_C C_C) \quad [5.50]$$

$$\phi_C = (1 - \alpha_C C_C)^2 \quad [5.51]$$

$$\phi_C = \frac{1}{(1 + \alpha_C C_C)} \quad [5.52]$$

$$\phi_C = \frac{1}{(1 + \alpha_C C_C)^2} \quad [5.53]$$

Junto a estas ecuaciones se encuentran las análogas correspondientes a  $\phi$  sustituyendo  $\alpha_C$  por  $\alpha_A$ , donde  $\alpha_A$  y  $\alpha_C$  son las constantes de desactivación para la reacción principal y la formación de coque respectivamente. De todas estas expresiones se comprobó experimentalmente que la que dio mejores resultados fue la exponencial (Ec.[5.49]) (Paw & Froment, 1975; Dumez & Froment, 1976). Con el fin de explicar estos resultados, Froment & col.(Beeckman & Froment, 1979; 1980; Marin & col., 1986) desarrollaron una teoría en la que se considera el recubrimiento de los centros activos y el bloqueo de los poros simultáneamente.

De acuerdo con este modelo la ecuación de velocidad para la formación de coque puede expresarse como:

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = r_C^0 \phi_C \quad [5.54]$$

donde  $r_C^0$  es la velocidad inicial de formación de coque en ausencia de desactivación, que depende de la concentración de especies productoras de coque ya sean reactivos o productos.

De esta forma la combinación de la Ec.[5.54] con cualquiera de las Ecs.[5.49]-[5.53] proporciona una ecuación diferencial en derivadas parciales que deberá ser resuelta conjuntamente con la correspondiente ecuación cinética para  $r_c^0$ . Con el fin de evitar la complejidad adicional que supone la variación de concentraciones de especies desactivantes con el tiempo y el espacio ( $\tau$ ), estos investigadores hicieron estudios experimentales de la cantidad de coque en función del tiempo en reactores *diferenciales*. En este tipo de reactores  $\tau \rightarrow 0$  con lo que la concentración de especies desactivantes y consecuentemente  $r_c^0$  permanecen constantes con  $\tau$ . De esta forma la Ec.[5.54] se transforma en:

$$\frac{dC_c}{dt} = r_c^0 \phi_C \quad [5.55]$$

que combinada con cualquiera de las Ecs.[5.49]-[5.53] genera una ecuación diferencial ordinaria que proporciona la relación entre  $C_c$  y  $t$ . Para el caso concreto y más frecuente de ecuación exponencial (Ec.[5.49]) resulta:

$$C_c = \frac{1}{\alpha_C} \ln(1 + \alpha_C r_c^0 t) \quad [5.56]$$

De esta forma, mediante ajustes por mínimos cuadrados de los valores experimentales de  $C_c$  en función del tiempo, se obtienen los valores de las constantes  $\alpha_C$  y  $r_c^0$ .

Estos modelos no se han utilizado de forma exhaustiva para cuantificar la desactivación en reacciones de craqueo sino que generalmente se han utilizado para ajustar los datos de coque depositados con el tiempo en reactores diferenciales.

Aunque el coque sea el responsable de la desactivación y resulte lógico suponer que exista una relación entre la actividad y la cantidad de coque depositado, existen ejemplos en la bibliografía en los que no se observa una estrecha relación entre ambas (Heinemann, 1951; Plank & Nace, 1955). En algunas ocasiones puede explicarse la no variación de la conversión con la producción de coque admitiendo una formación de este producto en multicapa (Nam & Kittrell, 1984; Klingman & Lee, 1986), lo que conduciría a un aumento en el nivel de coque sin cubrir más centros activos.

### 5.1.2 AJUSTES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL GRADO DE CONVERSION - DISCUSION DE MODELOS.

La combinación adecuada de los modelos cinéticos y de desactivación discutidos en el apartado anterior ofrece un gran abanico de posibilidades, a través de ecuaciones diferenciales, para relacionar la actividad ( $\phi$ ) y el grado de conversión instantáneo ( $X$ ) con el tiempo cronológico ( $t$ ) y la variable espacial ( $\tau$ ). El ajuste de los datos experimentales de  $X$  a las ecuaciones propuestas permitirá determinar los parámetros de ajuste que en ellas intervengan.

Habitualmente, debido a las dificultades técnicas que plantea la determinación de conversiones instantáneas a tiempos cortos, se ha venido trabajando prolongando la reacción durante cierto tiempo con el fin de acumular muestra de reacción, constituida por gases y líquidos, que posteriormente es analizada con el fin de determinar los rendimientos de productos y el grado de conversión medio ( $\bar{X}$ ). Este procedimiento plantea, sin embargo, una dificultad inherente en la correlación de los valores experimentales del grado de conversión, obtenidos como valores medios, con las ecuaciones propuestas que se plantean en términos de conversión instantánea ( $X$ ). Este aspecto obliga a expresar el grado de conversión medio en función del grado de conversión instantáneo mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{X} = \frac{\int_0^{t_f} X dt}{\int_0^{t_f} dt} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} X dt \quad [5.57]$$

En la Ec.[5.57] la operación integral suele abordarse mediante técnicas numéricas, entre las que cabe destacar la cuadratura de Gauss-Legendre (Carnahan & col., 1969; Press & col., 1987).

Por otra parte, esta técnica experimental presenta un grave inconveniente, pues el ajuste de un mismo conjunto de valores experimentales del grado de conversión medio carente de valores a tiempos cortos puede generar valores muy distintos de los parámetros de actividad y desactivación debido a un efecto de compensación entre ambos, aún cuando el nivel de correlación sea aceptable.

En la presente investigación, la técnica experimental desarrollada permite, tal como se ha detallado en el capítulo de la Parte Experimental, obtener directamente grados de conversión instantáneos experimentales en diferentes momentos de la reacción, inclusive a tiempo cero. Este aspecto ha permitido eliminar los inconvenientes surgidos con el uso de la Ec.[5.57]. Por otra parte, ha permitido realizar estudios teniendo en cuenta datos a muy corto tiempo de reacción ( $t \rightarrow 0$ ), los cuales tienen gran influencia en la determinación de la actividad catalítica y resultan imposibles de obtener utilizando técnicas para la obtención de grados de conversión medios .

En el Apartado 5.1.1. se ha expuesto que se acepta actualmente como representante del proceso global de craqueo, en lo que a aspectos cinéticos se refiere, el mecanismo monomolecular a través de ecuaciones cinéticas de pseudo-primer orden o bien con términos de adsorción mediante isothermas de Langmuir-Hinshelwood. En lo que se refiere a funciones de desactivación, se ha tendido a la utilización de modelos independientes con el fin de simplificar la complejidad inherente de los modelos dependientes de la concentración. En los siguientes apartados del presente capítulo se procederá a la discusión tanto de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y de Langmuir-Hinshelwood como de los modelos de desactivación independiente y dependiente propuestos, en base a su correlación con los datos experimentales de la presente investigación.

#### **5.1.2.1 Ajustes de conversiones instantáneas iniciales. Ausencia de desactivación.**

La disponibilidad de conversiones instantáneas a tiempo cero permite calcular directamente los parámetros cinéticos en ausencia de desactivación.

Para ello partiremos de los modelos cinéticos propuestos a través de las Ecs.[5.30] y [5.32] teniendo en cuenta que para  $t=0$  el catalizador no se encuentra nada desactivado y por lo tanto  $\phi=1$ . La integración de estas ecuaciones determina la conversión inicial  $X_0$  a la salida del reactor, tanto para la cinética de pseudo-primer orden, Ec.[5.58] como para la cinética de Langmuir-Hinshelwood si se considera la adsorción competitiva de reactantes y productos, Ec.[5.59].

$$-\left[\varepsilon X_0 + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_0)\right] = k_t \tau \quad [5.58]$$

$$-\frac{\left[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_0)\right]}{X_0} = A \frac{\tau}{X_0} + (\varepsilon - B) \quad [5.59]$$

Las Figuras 5.1.2 y 5.1.3 muestran la representación del miembro de la izquierda de la Ec.[5.58] frente a  $\tau$  para los casos concretos de los catalizadores USY-24.46 y BETA respectivamente en el craqueo de los hidrocarburos n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano. De sus pendientes se pueden determinar los valores de  $k_t$ . Análogamente, las Figuras 5.1.4 y 5.1.5 muestran la representación del miembro de la izquierda de la Ec.[5.59] frente a  $\tau/X_0$  para los mismos reactantes y catalizadores. De sus pendientes se pueden determinar los valores de A, mientras que de las ordenadas en origen pueden determinarse los valores de B, previamente conocido  $\varepsilon$ , cuyo valor aparece en las Tablas 4.2.1-4.2.16 y que se ha calculado a partir de la distribución de productos.

En las Tablas 5.1.1-5.1.4 aparecen el conjunto completo de los parámetros cinéticos de las diferentes combinaciones hidrocarburo (n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano, n-Tetradecano) catalizador (USY-24.46, USY-24.31, BETA, ZSM-5), obtenidos por regresión lineal de los datos experimentales a los modelos propuestos por las Ecs. [5.58] y [5.59]. Así mismo aparecen en estas Tablas los coeficientes de correlación lineal ( $r$ ) de los ajustes así como los intervalos de confianza de cada parámetro obtenidos mediante el test estadístico  $t$ -Student para un nivel de significación  $\alpha=0.05$  (margen de confianza del 95 %). Los procedimientos utilizados en la determinación de estos parámetros, coeficientes e intervalos de confianza se detallan en el Apéndice 7.1.2.

De acuerdo con las altas correlaciones obtenidas en los ajustes como consecuencia de la elevada linealidad de los datos, es difícil determinar cuál de los dos modelos resulta más adecuado ya que, en general, los dos ajustan correctamente los datos de la conversión inicial.

Como cabía esperar, los parámetros cinéticos  $k_t$  y A aumentan al hacerlo la longitud de la cadena de la parafina reactante, consecuencia directa de que la velocidad de craqueo aumenta con esta variable. Sin embargo, se pueden realizar una serie de precisiones que destacaremos a continuación. Si seguimos la discusión presentada en el Apartado 5.1.1.1.2 referente al parámetro

B, cabrían esperar valores negativos de B en reacciones tales como las de la presente investigación, en las cuales los productos de reacción, mayoritariamente olefinas, están más fuertemente adsorbidos que el reactante, condición que no se cumple de forma general en nuestro caso. Además cabría esperar que a medida que aumenta la longitud de cadena de la parafina reactante y en consecuencia al aumento de la selectividad a olefinas, B se acercara a -1 valor que como se ha visto anteriormente representa una situación límite. De los resultados se deduce que esta premisa tampoco se cumple en nuestras condiciones. Además los parámetros cinéticos  $k_t$  y A correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y de Langmuir-Hinshelwood respectivamente, muestran valores próximos, mientras que el parámetro B, presenta valores generalmente pequeños. Estos resultados pueden sugerir que el término de adsorción en la Ec.[5.32] presenta un bajo grado de significación, al menos en nuestras condiciones experimentales.

Finalmente, si analizamos los límites de confianza de los parámetros se observa que sus valores son relativamente pequeños para  $k_t$ , mientras que resultan más grandes para el parámetro A y mucho más grandes para el parámetro B denotando una elevada imprecisión en dicho parámetro. Este aspecto puede resultar indicativo, en principio, de una peor correlación de los datos y una mayor imprecisión inherente al parámetro B en el modelo que presenta adsorción competitiva entre productos y reactantes (Cinética de Langmuir-Hinshelwood).

Con todo lo expuesto en este apartado, se puede llegar a la conclusión de que el ajuste de los datos de conversión inicial a los dos modelos cinéticos propuestos (Cinética de pseudo-primer orden y de Langmuir-Hinshelwood) no puede constituir por sí sólo un criterio absoluto para discernir claramente cuál de las dos cinéticas resulta más apropiada, si bien los resultados parecen apuntar hacia una más bien escasa influencia de la competencia de adsorción entre reactantes y productos en la cinética global del proceso.

FIGURA 5.1.2

Representación de la Ec. cinética de pseudo-primer orden linealizada.

Conversiones instantáneas iniciales.

Catalizador USY-24.46.

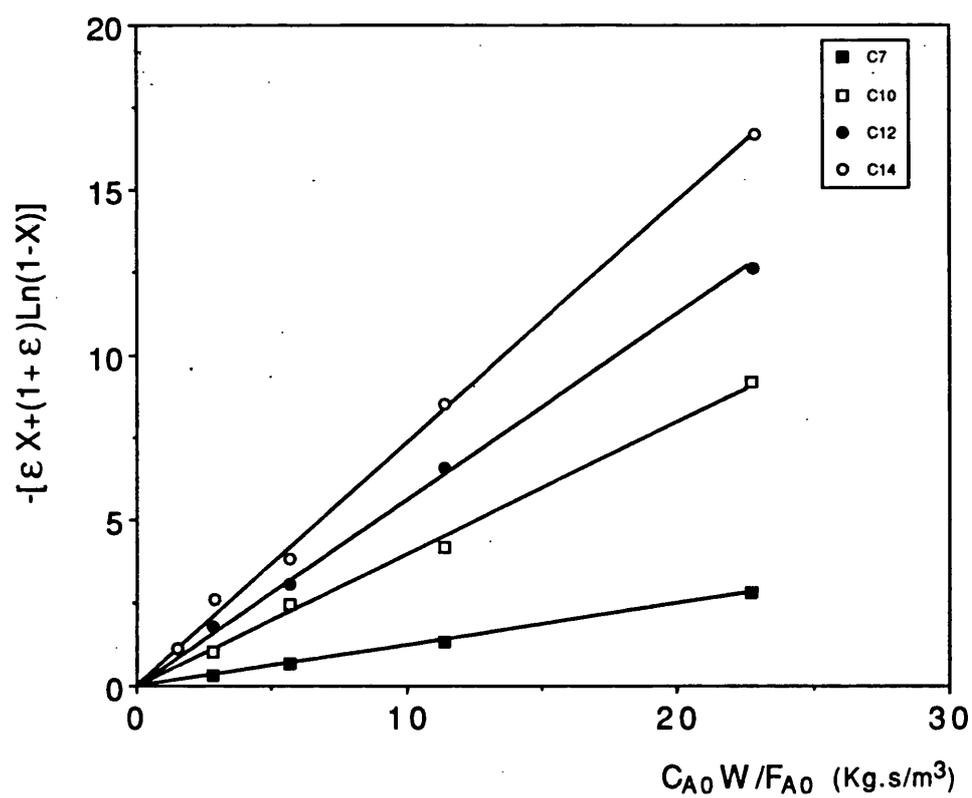


FIGURA 5.1.3

Representación de la Ec. cinética de pseudo-primer orden linealizada.

Conversiones instantáneas iniciales.

Catalizador BETA.

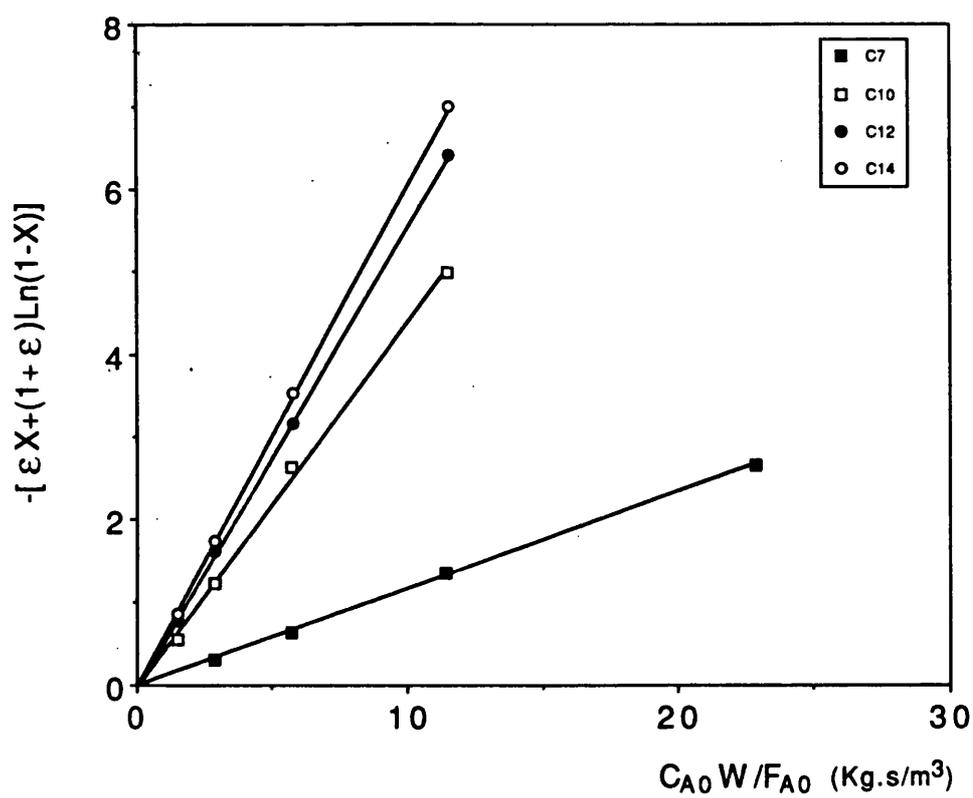


FIGURA 5.1.4

Representación de la Ec. cinética de Langmuir-Hinshelwood linealizada.

Conversiones instantáneas iniciales.

Catalizador USY-24.46.

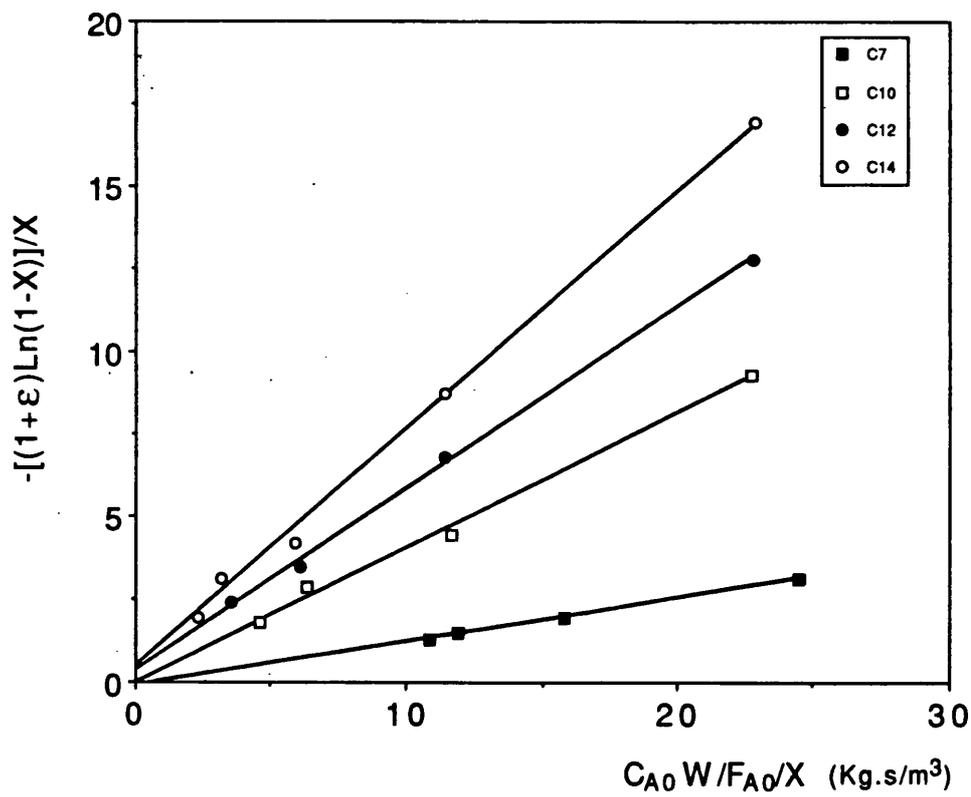


FIGURA 5.1.5

Representación de la Ec. cinética de Langmuir-Hinshelwood linealizada.  
Conversiones instantáneas iniciales.

Catalizador BETA.

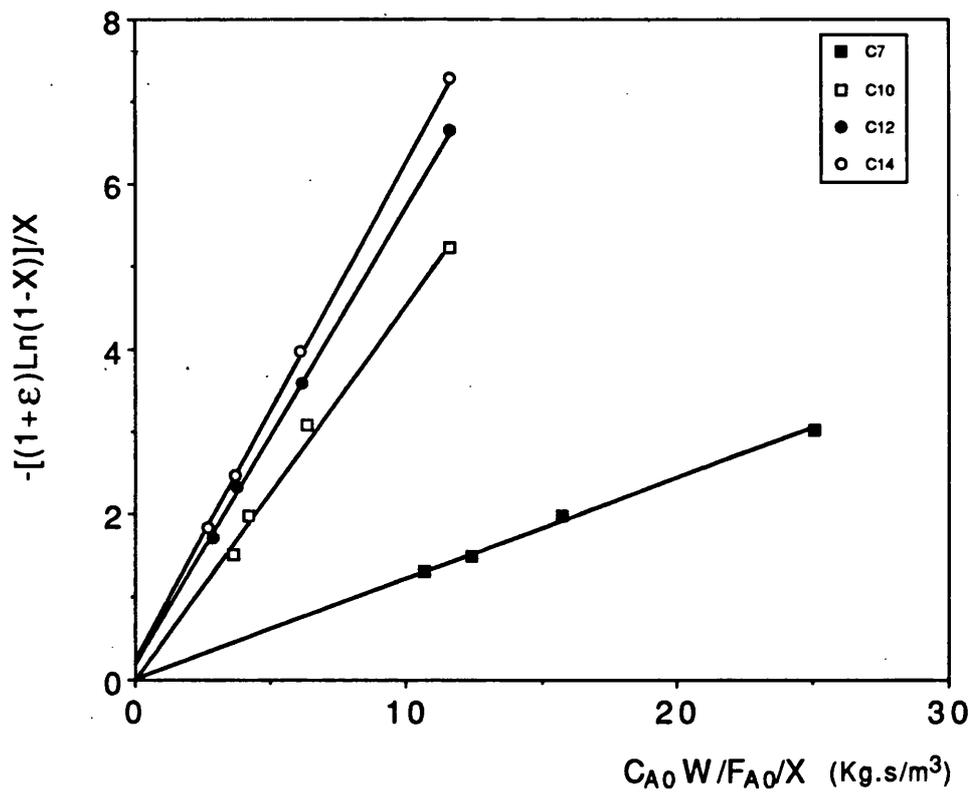


TABLA 5.1.1

*Parámetros cinéticos a partir de conversiones iniciales.\**

*Catalizador USY-24.46.*

Reactante	$\varepsilon$	Ec. Primer Orden		Ec. Langmuir-Hinshelwood		
		$k_t$	r	A	B	r
C7	0,097	0,122 $\pm 0,007$	0,9987	0,134 $\pm 0,020$	0,253 $\pm 0,338$	0,9988
C10	0,144	0,396 $\pm 0,029$	0,9977	0,404 $\pm 0,092$	0,14 $\pm 1,23$	0,9972
C12	0,183	0,558 $\pm 0,023$	0,9992	0,547 $\pm 0,064$	-0,171 $\pm 0,848$	0,9993
C14	0,222	0,734 $\pm 0,034$	0,9987	0,724 $\pm 0,072$	-0,152 $\pm 0,849$	0,9986

\*  $k_t, A [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

r: Coeficiente de regresión lineal.

[ $\pm$ ]: Intervalos de confianza. Determinados mediante el test estadístico t-Student.

Nivel de significación  $\alpha=0,05$  [95 % de confianza].

TABLA 5.1.2

*Parámetros cinéticos a partir de conversiones iniciales.\**

*Catalizador USY-24.31.*

Reactante	$\varepsilon$	Ec. Primer Orden		Ec. Langmuir-Hinshelwood		
		$k_t \cdot 10^2$	r	A $\cdot 10^2$	B	r
C7	0,117	0,24 $\pm 0,02$	0,9985	0,26 $\pm 1,44$	0,11 $\pm 6,96$	0,9177
C10	0,154	3,65 $\pm 0,42$	0,9951	4,75 $\pm 2,21$	0,92 $\pm 1,45$	0,9885
C12	0,195	10,1 $\pm 1,3$	0,9923	10,3 $\pm 8,2$	0,10 $\pm 2,41$	0,9670
C14	0,228	22,2 $\pm 1,3$	0,9985	22,0 $\pm 4,2$	-0,07 $\pm 1,12$	0,9981

\*  $k_t, A [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

r: Coeficiente de regresión lineal.

[ $\pm$ ]: Intervalos de confianza. Determinados mediante el test estadístico t-Student.

Nivel de significación  $\alpha=0,05$  [95 % de confianza].

TABLA 5.1.3

*Parámetros cinéticos a partir de conversiones iniciales.\**

*Catalizador BETA.*

Reactante	$\varepsilon$	Ec. Primer Orden		Ec. Langmuir-Hinshelwood		
		$k_t$	r	A	B	r
C7	0,117	0,116 $\pm 0,003$	0,9997	0,120 $\pm 0,019$	0,085 $\pm 0,313$	0,9987
C10	0,171	0,438 $\pm 0,022$	0,9989	0,451 $\pm 0,116$	0,125 $\pm 0,828$	0,9965
C12	0,217	0,553 $\pm 0,009$	0,9999	0,558 $\pm 0,042$	0,040 $\pm 0,291$	0,9997
C14	0,258	0,607 $\pm 0,006$	1,0000	0,611 $\pm 0,024$	0,040 $\pm 0,167$	0,9999

\*  $k_t, A [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

r: Coeficiente de regresión lineal.

[ $\pm$ ]: Intervalos de confianza. Determinados mediante el test estadístico t-Student.

Nivel de significación  $\alpha=0,05$  [95 % de confianza].

TABLA 5.1.4

*Parámetros cinéticos a partir de conversiones iniciales.\**

*Catalizador ZSM-5.*

Reactante	$\varepsilon$	Ec. Primer Orden		Ec. Langmuir-Hinshelwood		
		$k_t \cdot 10^2$	r	A $\cdot 10^2$	B	r
C7	0,143	1,58 $\pm 0,16$	0,9962	2,49 $\pm 1,24$	1,03 $\pm 1,23$	0,9868
C10	0,201	5,34 $\pm 0,34$	0,9984	6,42 $\pm 2,05$	0,48 $\pm 0,75$	0,9945
C12	0,244	10,4 $\pm 0,7$	0,9982	12,4 $\pm 4,02$	0,46 $\pm 0,75$	0,9944
C14	0,284	18,1 $\pm 1,7$	0,9967	21,0 $\pm 36,7$	0,48 $\pm 3,81$	0,8675

\*  $k_t, A [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

r: Coeficiente de regresión lineal.

[ $\pm$ ]: Intervalos de confianza. Determinados mediante el test estadístico t-Student.

Nivel de significación  $\alpha=0,05$  [95 % de confianza].

### 5.1.2.2 Ajustes de conversiones instantáneas.

#### Presencia de desactivación.

En el presente Apartado se pretende discernir entre los dos *modelos cinéticos* propuestos (Cinética de pseudo-primer orden y de Langmuir-Hinshelwood) así como determinar el modelo de desactivación más adecuado probando *modelos de desactivación* independiente y dependiente, y utilizando para estos fines todos los datos experimentales de conversión en presencia de desactivación, incluyendo también aquellos obtenidos a tiempo cero (conversiones iniciales).

#### 5.1.2.2.1 Modelo de desactivación independiente.

En este apartado procederemos al ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos propuestos, cinética de pseudo-primer orden Ec.[5.30] y cinética de Langmuir-Hinshelwood Ec.[5.32] combinados con el modelo de desactivación independiente del *Time On Stream* Ec.[5.41]. A su vez realizaremos determinadas observaciones críticas, en las que se pondrán de manifiesto los inconvenientes con los que nos podemos encontrar si se utilizan los procedimientos tradicionales de obtención y análisis de datos experimentales en el craqueo de parafinas.

La combinación de la ecuación cinética y la ecuación de desactivación genera una ecuación diferencial ordinaria en la que la actividad del catalizador ( $\phi$ ) sólo es función del tiempo cronológico (t) resultando independiente del tiempo de contacto ( $\tau$ ), mientras que el grado de conversión instantáneo (X) depende directamente del tiempo de contacto e indirectamente del tiempo cronológico a través de la actividad catalítica ( $\phi$ ). Ante esta notable simplificación, las ecuaciones diferenciales propuestas correspondientes a los dos modelos cinéticos considerados, se pueden resolver tomando como condición de contorno  $\tau=0 \rightarrow X=0$ . Las ecuaciones resultantes son la Ec.[5.60] para la cinética de pseudo-primer orden y la Ec.[5.61] para la de Langmuir-Hinshelwood.

$$-\left[ \varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X) \right] = k_t \phi \tau \quad [5.60]$$

$$-\frac{\left[ (1 + \varepsilon) \ln(1 - X) \right]}{X} = A \phi \frac{\tau}{X} + (\varepsilon - B) \quad [5.61]$$

Dónde  $\phi$  viene dada mediante la Ec.[5.41]:

$$\phi = (1 + Gt)^{-N} \quad [5.41]$$

La determinación de los parámetros de ajuste mediante los datos experimentales debe realizarse a través de técnicas de regresión no lineal multiparamétricas minimizando una determinada función objetivo. En nuestro caso la función objetivo es la suma de las desviaciones, elevadas al cuadrado, entre los valores experimentales y los valores predichos de X, utilizando para la optimización el algoritmo de Marquardt que se describe en el Apéndice 7.1.3.

Tradicionalmente los estudios de craqueo de hidrocarburos se han realizado en base a la determinación de *conversiones medias* obtenidas a tiempos de reacción elevados (> 60 segundos), y estos valores han sido ajustados generalmente a modelos cinéticos combinados con modelos de desactivación independiente. A continuación, procederemos a ajustar los datos experimentales del grado de conversión instantáneo obtenidos en esta investigación, a los modelos cinéticos propuestos combinados con el modelo de desactivación independiente correspondiente a la teoría del Time On Stream (TOS), discutiendo a su vez la problemática que plantea la ausencia de datos experimentales a tiempos cortos de reacción, así como la provocada por el empleo de grados de conversión medio, simulando la técnica tradicional.

#### 5.1.2.2.1.1 *Problemática planteada por la ausencia de datos experimentales a tiempos cortos de reacción.*

Si nos fijamos en los grados de conversión instantáneos (X) en función del tiempo para las diferentes combinaciones catalizador-hidrocarburo (Tablas 4.2.1-4.2.16) y en sus respectivas representaciones gráficas, que se pueden encontrar en las Figuras 5.1.20-5.1.27), se observa que la mayor proporción de la pérdida de actividad se produce en los primeros instantes en los que el catalizador se encuentra en contacto con el reactante.

Con el fin de evaluar la importancia de la toma de datos a tiempos cortos se ha estudiado su influencia realizando distintos ajustes introduciendo progresivamente la información correspondiente a los tiempos de reacción más cortos. Los resultados son concluyentes: la

exclusión de los datos para tiempos  $\leq 39$  segundos provocan una importante distorsión de los parámetros cinéticos obtenidos.

En la Tabla 5.1.5 se encuentran, para el caso particular del n-Decano con el catalizador USY-24.46, los parámetros cinéticos y de desactivación obtenidos mediante ajuste de los datos experimentales, considerando tres posibilidades: tomando todos los datos ( $TOS \geq 0$  segundos), restringiendo los datos a aquellas muestras cuyo  $TOS \geq 39$  segundos o bien tomando sólo los datos para las muestras cuyo  $TOS \geq 90$  segundos. A la vista de estos resultados se puede decir que los parámetros de ajuste, tanto las constantes de los modelos cinéticos como las de desactivación, dependen mucho de que se consideren o no las conversiones instantáneas a TOS bajos, lo que puede indicar que en algunos casos con información restringida, los parámetros de ajuste pueden carecer de sentido físico y responder sólo a un mero ajuste de datos experimentales.

Con el fin de poner de manifiesto la importancia de los datos a tiempos de reacción cortos, se ha procedido a la construcción de la Figura 5.1.6 a partir de los datos experimentales del n-Decano sobre el catalizador USY-24.46. Sobre ella aparecen trazadas tres curvas, correspondientes a sendos tiempos de contacto, que pasan sobre los puntos correspondientes. Además, se han trazado unos segmentos de una extrapolación realizada manualmente, suponiendo que no se dispusiera de los datos correspondientes a los tiempos más cortos (0, 6, 18 segundos  $\rightarrow$  símbolos sombreados). En esta figura, puede observarse como las extrapolaciones realizadas conducen a conversiones a tiempos bajos inferiores a las reales, y por lo tanto la actividad que con ellos se determina puede ser inferior a la real.

En resumen se puede concluir que la falta de conversiones a tiempos de reacción cortos puede conducir mediante extrapolaciones a valores erróneos de las conversiones iniciales, a la vez que puede ofrecer mediante ajustes cinéticos valores de los parámetros cinéticos y de desactivación fuertemente distorsionados.

TABLA 5.1.5

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación independiente.\***  
**Influencia de los datos a tiempos cortos.**

**Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.**

- I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.  
 II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		TOS $\geq$ 90 s	TOS $\geq$ 39 s	TOS $\geq$ 0 s
I	$k_t$	0,563	0,540	0,395
	G	0,199	0,193	0,097
	N	0,617	0,611	0,641
	$\Sigma R_i^2$	0,107	0,118	0,123
II	A	0,142	0,137	0,207
	B	-1,000	-0,999	-0,945
	G	0,042	0,040	0,085
	N	0,964	0,966	0,832
	$\Sigma R_i^2$	0,005	0,008	0,030

\*  $k_t, A$  [ $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

G [ $s^{-1}$ ]

$R_i$ : Residuos. ( $X_i$  experim. -  $X_i$  predicho).

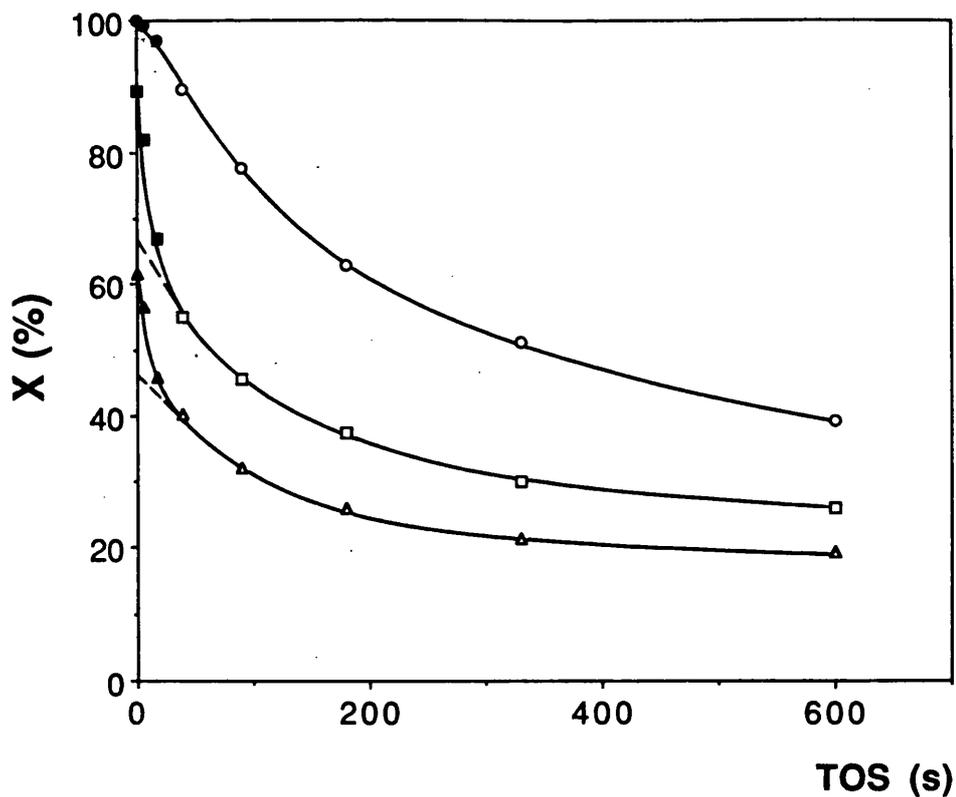


FIGURA 5.1.6

X vs. TOS.

Extrapolaciones en ausencia de datos a tiempos cortos.

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

TOS  $\geq$  39 s;  $\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>]  $\rightarrow$   $\circ$  22.743,  $\square$  5.683,  $\Delta$  2.823. -----TOS  $\geq$  0 s;  $\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>]  $\rightarrow$   $\bullet$  22.743,  $\blacksquare$  5.683,  $\blacktriangle$  2.823. \_\_\_\_

#### 5.1.2.2.1.2 *Inconveniente de la utilización de conversiones medias.*

La metodología tradicional de utilización de conversiones medias acumuladas, supone una ligera complicación matemática que se puede resolver, como ya se ha indicado en el Apartado 5.1.2, mediante la integración numérica de las conversiones instantáneas y así obtener conversiones medias para compararlas con los valores experimentales. Sin embargo, la utilización de dichas conversiones medias, determinadas como resulta habitual a TOS elevados (superiores a 60 segundos), puede conducir a conclusiones erróneas, ya que sistemas con elevada actividad y desactivación pueden producir la misma conversión media que otros con menor actividad y desactivación. Por esta razón la búsqueda de parámetros mediante regresión no lineal suele ser más problemática ya que se pueden alcanzar idénticos valores de la función objetivo con distintos valores de los parámetros de ajuste.

Para comprobar este hecho, se han obtenido conversiones medias a  $TOS \geq 90$  segundos a partir de los datos de conversión instantánea, y esos valores se han ajustado a modelos cinéticos con desactivación independiente. Como se podrá comprobar, esta metodología proporciona en general parámetros cinéticos y de desactivación muy diferentes a los que se obtienen mediante la utilización de conversiones instantáneas. Para el caso concreto del n-Decano sobre el catalizador USY-24.46 se han representado, en las Figuras 5.1.7 y 5.1.8, las curvas correspondientes al grado de conversión medio frente al TOS, para los dos modelos cinéticos tratados, así como los datos experimentales. Sobre estas figuras aparecen los correspondientes parámetros de ajuste. En este caso se aprecia una mejor adecuación de los valores experimentales al modelo que contempla una adsorción de Langmuir para las especies presentes en la reacción. No obstante, hay que tener presente que dicho modelo presenta un parámetro más de ajuste que el modelo que contempla la cinética de pseudo-primer orden.

La comparación de los parámetros mostrados en las Figuras 5.1.7 y 5.1.8 con los obtenidos mediante conversiones instantáneas (Tabla 5.1.5) indica una elevada discrepancia. Si consideramos más representativas a las conversiones instantáneas, este hecho pone de manifiesto que se produce un efecto de compensación entre los parámetros de actividad y desactivación al utilizar conversiones medias, y consecuentemente, de acuerdo con estos resultados, el uso de conversiones medias debería estar restringido.

FIGURA 5.1.7

Grados de conversión media  $\bar{X}$  vs. TOS.  
Curvas de ajuste. Cinética de pseudo-primer orden.

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.743, ● 11.392, □ 5.683, ■ 2.823

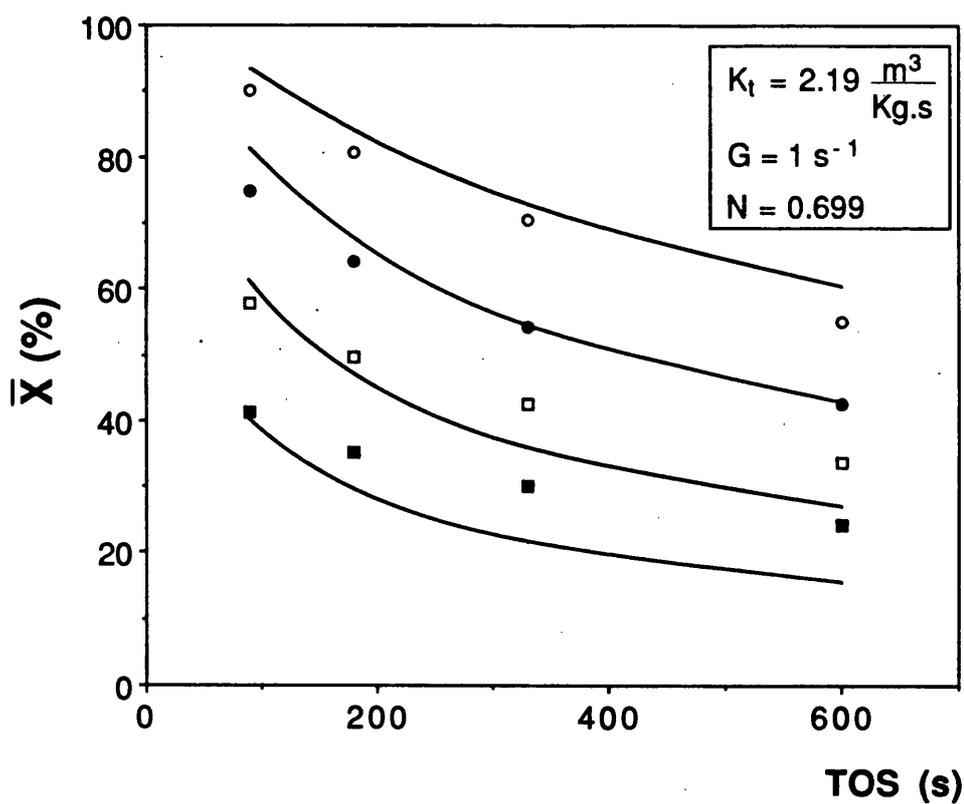
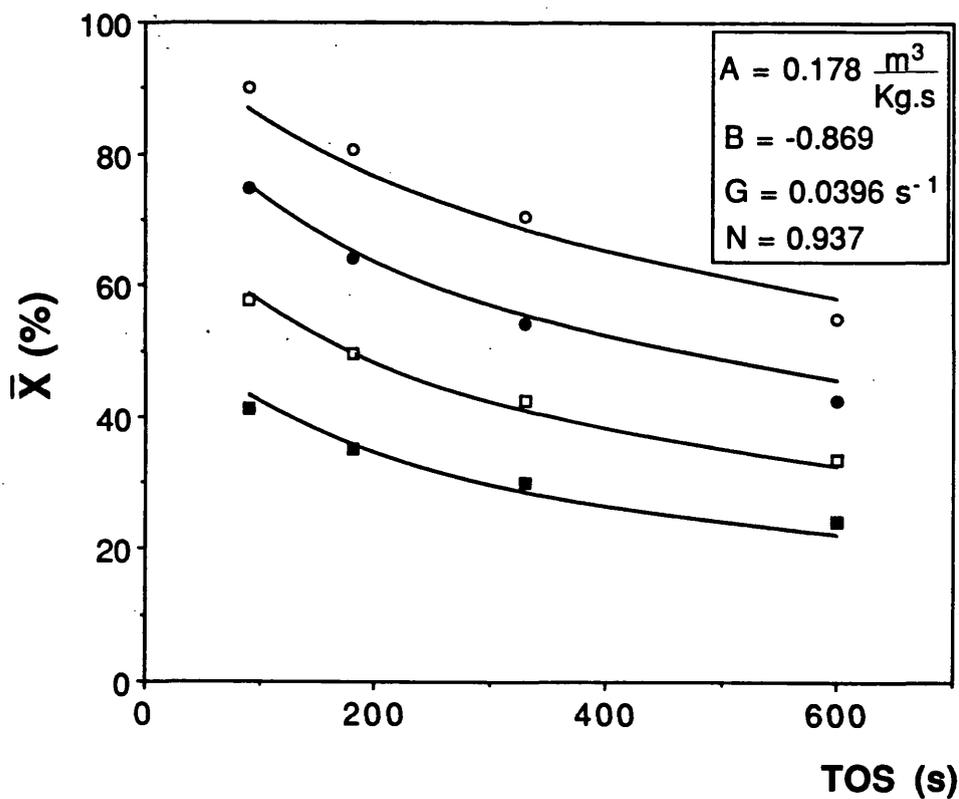


FIGURA 5.1.8

Grados de conversión media  $\bar{X}$  vs. TOS.  
Curvas de ajuste. Cinética de Langmuir-Hinshelwood.

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.743, ● 11.392, □ 5.683, ■ 2.823



### 5.1.2.2.1.3 Ajuste de todos los datos experimentales.

Una vez puesta de manifiesto la importancia de utilizar conversiones instantáneas en vez de conversiones medias acumuladas, y a la vez disponer de conversiones a tiempos muy cortos, vamos a intentar discernir entre los modelos cinéticos propuestos, al combinarlos con el modelo de desactivación independiente, mediante el ajuste de todos los datos experimentales.

En las Tablas 5.1.6-5.1.9 aparecen todos los parámetros de ajuste para las diferentes combinaciones catalizador-hidrocarburo. En ellas aparecen también, con el fin de indicar la bondad del ajuste, la suma de residuos al cuadrado [ $\sum R_i^2$ ], definidos como las desviaciones entre los valores experimentales y los valores predichos ( $X_{i\text{experimental}} - X_{i\text{predicho}}$ ), y el parámetro  $\Psi$  de Exner cuya interpretación aparece detallada en el Apéndice 7.1.4. Así mismo, y con el fin de no incrementar demasiado el número de figuras, se han representado tan sólo los ajustes correspondientes al n-Decano sobre los diversos catalizadores (Figuras 5.1.9-5.1.12).

El análisis de los resultados aquí presentados parece señalar a la cinética de Langmuir-Hinshelwood como más ajustada a la realidad, en contra de la tendencia habitual a utilizar una cinética de pseudo-primer orden para el craqueo de parafinas. Sin embargo, el análisis más detallado de los datos, que se realiza a continuación, parece indicar claramente que la cinética de Langmuir-Hinshelwood mejora el ajuste básicamente por el hecho de añadir un parámetro adicional, pero que plantea serios inconvenientes para representar el comportamiento real del catalizador.

Lo primero que llama la atención es la gran diferencia que existe entre los parámetros A y B (Cinética de Langmuir-Hinshelwood) obtenidos por ajuste de todos los datos experimentales mostrados en las Tablas 5.1.6-5.1.9 y los que se obtienen cuando sólo se tiene en cuenta las conversiones iniciales (TOS = 0 segundos) (Tablas 5.1.1-5.1.4). Por el contrario, un análisis similar para la cinética de pseudo-primer orden da valores mucho más próximos de  $k_t$  teniendo en cuenta los dos procedimientos. Además, y de forma paradójica, cuando se trabaja con conversiones iniciales los parámetros A y  $k_t$  son parecidos, indicando en cierta medida la poca importancia del parámetro B en el comportamiento cinético. Este comportamiento nos indica que los parámetros presentados en las Tablas 5.1.6-5.1.9 correspondientes a la cinética de Langmuir-Hinshelwood pueden responder a criterios de ajuste y no a la situación real del catalizador. Ahora bien, si el

modelo compuesto por una cinética de pseudo-primer orden y desactivación independiente no es capaz de reproducir satisfactoriamente las conversiones instantáneas en presencia de desactivación pero sí las iniciales, a nuestro entender es probable que lo que esté fallando sea el modelo de desactivación y no la ecuación cinética. Por esta razón, y desde este planteamiento, conviene investigar la validez del modelo de desactivación independiente, proponiendo algún modelo alternativo de **desactivación dependiente**, para poder discernir con mejor criterio entre los posibles modelos cinéticos.

TABLA 5.1.6

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación independiente.\***

**Catalizador: USY-24.46.**

I. *Modelo cinético de pseudo-primer orden.*

II. *Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.*

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	k <sub>t</sub>	0,115	0,395	0,640	0,830
	G · 10 <sup>2</sup>	7,91	9,67	12,67	4,43
	N	0,421	0,641	0,659	1,010
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	3,72	12,28	16,79	29,76
	Ψ	0,158	0,255	0,304	0,340
II	A	0,0899	0,207	0,348	0,428
	B	-0,340	-0,945	-1,000	-1,000
	G · 10 <sup>2</sup>	7,32	8,47	8,51	4,64
	N	0,445	0,832	0,955	1,209
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	3,24	3,01	2,76	6,98
	Ψ	0,150	0,128	0,126	0,167

\* k<sub>t</sub>, A [m<sup>3</sup> · kg<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

G [s<sup>-1</sup>]

R<sub>i</sub>: Residuos. (X<sub>i</sub> experim. - X<sub>i</sub> predicho).

Ψ : Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.7

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación independiente.\***

**Catalizador: USY-24.31.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	$k_t \cdot 10^2$	0,253	3,16	9,84	22,98
	G	3,50	0,409	0,587	0,913
	N	0,0485	0,216	0,189	0,218
	$\sum R_i^2 \cdot 10^2$	0,288	5,98	9,10	9,40
	$\Psi$	0,141	0,189	0,247	0,316
II	$A \cdot 10^2$	0,253	2,98	6,81	13,96
	B	0,0294	-0,0834	-0,504	-0,828
	G	1,003	0,398	0,556	1,050
	N	0,0559	0,218	0,197	0,246
	$\sum R_i^2 \cdot 10^2$	0,282	5,96	6,65	3,27
	$\Psi$	0,142	0,192	0,215	0,190

\*  $k_t, A [m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

G [s<sup>-1</sup>]

R<sub>i</sub>: Residuos. (X<sub>i</sub> *experim.* - X<sub>i</sub> *predicho*).

$\Psi$ : Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.8

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación independiente.\***

**Catalizador: BETA.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	k <sub>t</sub>	0,116	0,417	0,551	0,595
	G	0,592	0,334	0,622	0,679
	N	0,207	0,151	0,0989	0,0682
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> . 10 <sup>2</sup>	3,49	2,55	1,41	0,069
	Ψ	0,165	0,133	0,110	0,025
II	A	0,078	0,327	0,445	0,608
	B	-0,507	-0,370	-0,354	-0,044
	G	0,535	0,335	0,620	0,684
	N	0,224	0,156	0,103	0,068
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> . 10 <sup>2</sup>	1,76	1,46	0,67	0,063
	Ψ	0,119	0,102	0,077	0,024

\* k<sub>t</sub>, A [m<sup>3</sup> . kg<sup>-1</sup> . s<sup>-1</sup>]

G [s<sup>-1</sup>]

R<sub>i</sub>: Residuos. (X<sub>i</sub> experim. - X<sub>i</sub> predicho).

Ψ : Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.9

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación independiente.\***

**Catalizador: ZSM-5.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	$k_t \cdot 10^2$	1,43	4,92	9,72	16,80
	G	6,60	0,852	2,90	14,2
	$N \cdot 10^2$	0,971	1,99	1,74	2,65
	$\Sigma R_i^2 \cdot 10^2$	0,993	0,915	0,864	2,46
	$\Psi$	0,083	0,071	0,070	0,127
II	$A \cdot 10^2$	2,11	6,38	11,96	25,19
	B	0,615	0,442	0,356	0,793
	G	260,9	2,31	5,08	29,34
	$N \cdot 10^2$	1,01	1,95	1,71	2,37
	$\Sigma R_i^2 \cdot 10^2$	0,161	0,130	0,321	0,898
	$\Psi$	0,034	0,027	0,043	0,078

\*  $k_t, A$  [ $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

G [ $s^{-1}$ ]

$R_i$ : Residuos. ( $X_i$  *experim.* -  $X_i$  *predicho*).

$\Psi$ : Parámetro de Exner.

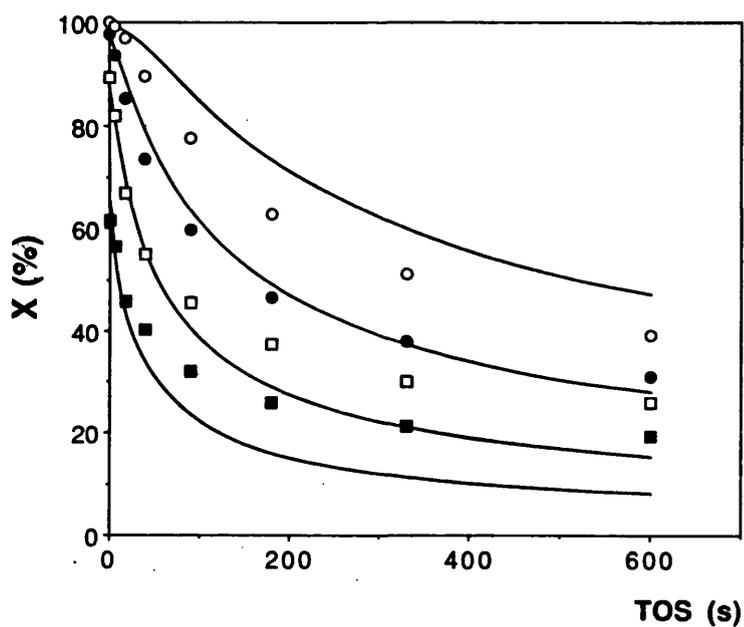
FIGURA 5.1.9

*Curvas de ajuste. Modelo de desactivación independiente.*

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.743, ● 11.392, □ 5.683, ■ 2.823

*Modelo cinético de pseudo-primer orden.*



*Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.*

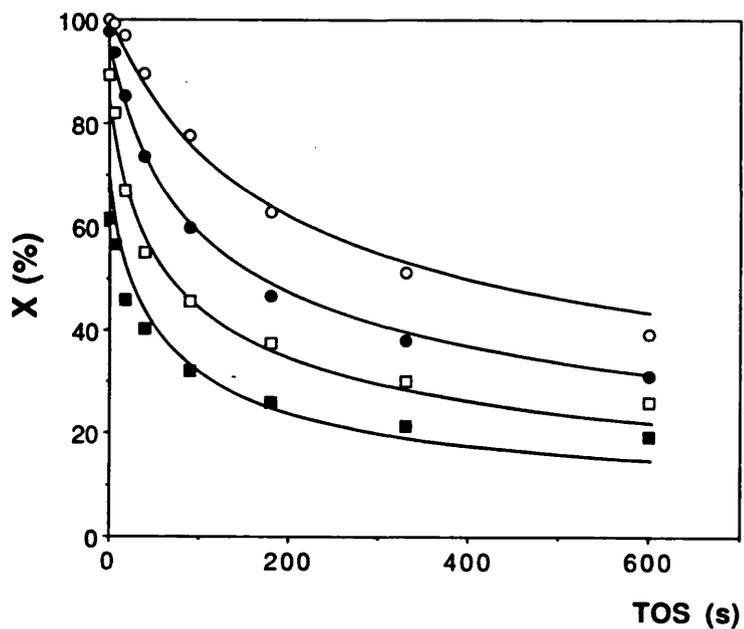


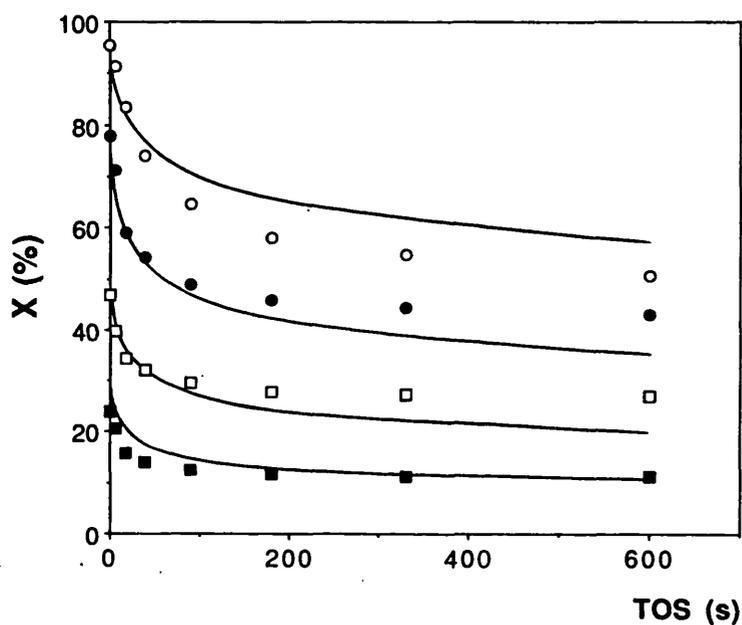
FIGURA 5.1.10

*Curvas de ajuste. Modelo de desactivación independiente.*

Catalizador: USY-24.31 / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 91.490, ● 45.702, □ 22.870, ■ 11.361

*Modelo cinético de pseudo-primer orden.*



*Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.*

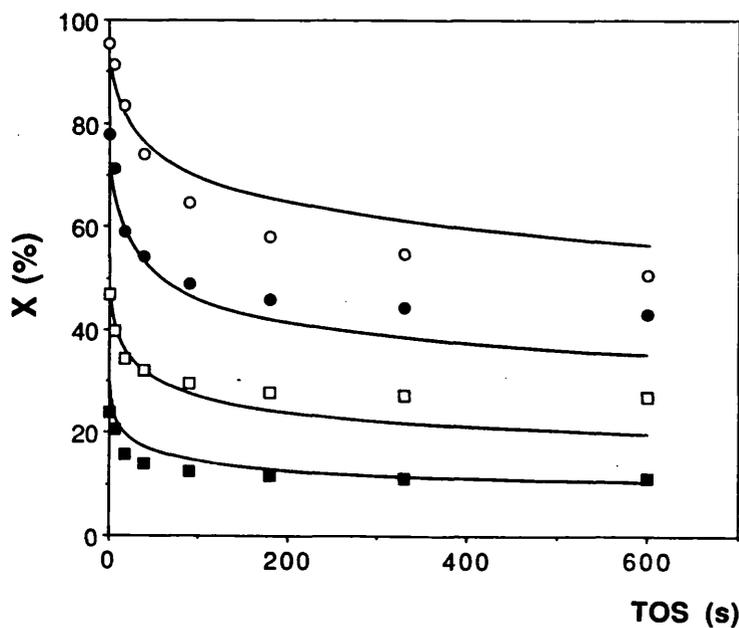


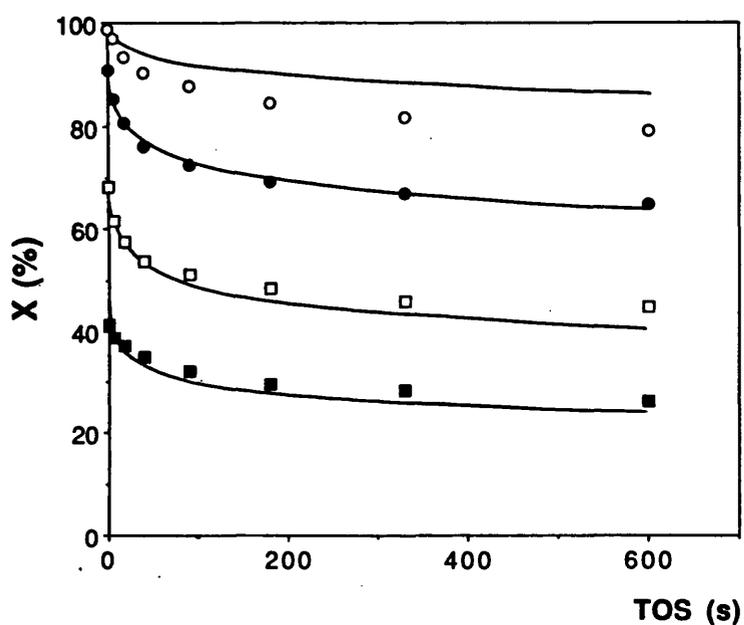
FIGURA 5.1.11

Curvas de ajuste. Modelo de desactivación independiente.

Catalizador: BETA / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 11.477, ● 5.737, □ 2.847, ■ 1.477

Modelo cinético de pseudo-primer orden.



Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

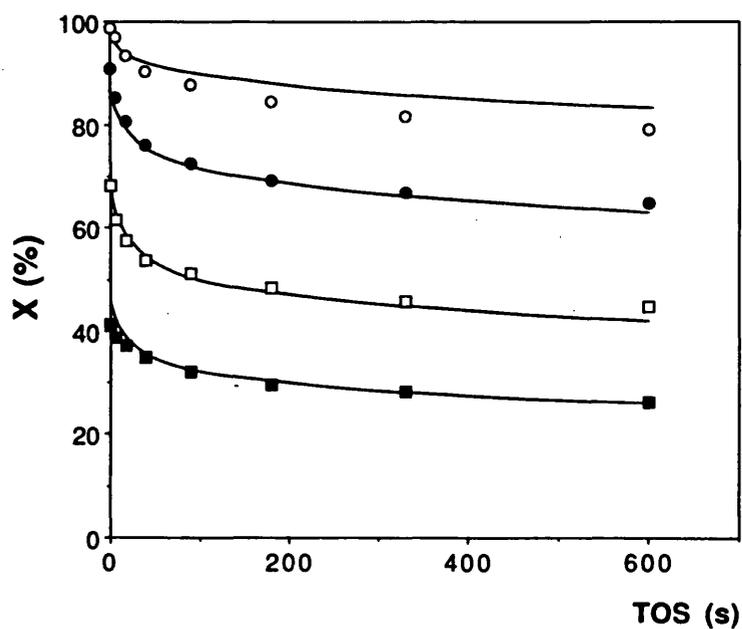


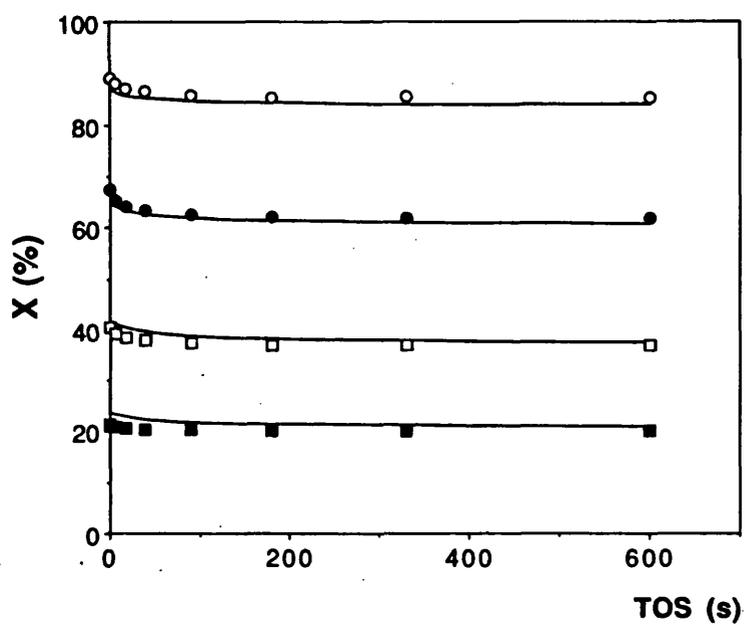
FIGURA 5.1.12

*Curvas de ajuste. Modelo de desactivación independiente.*

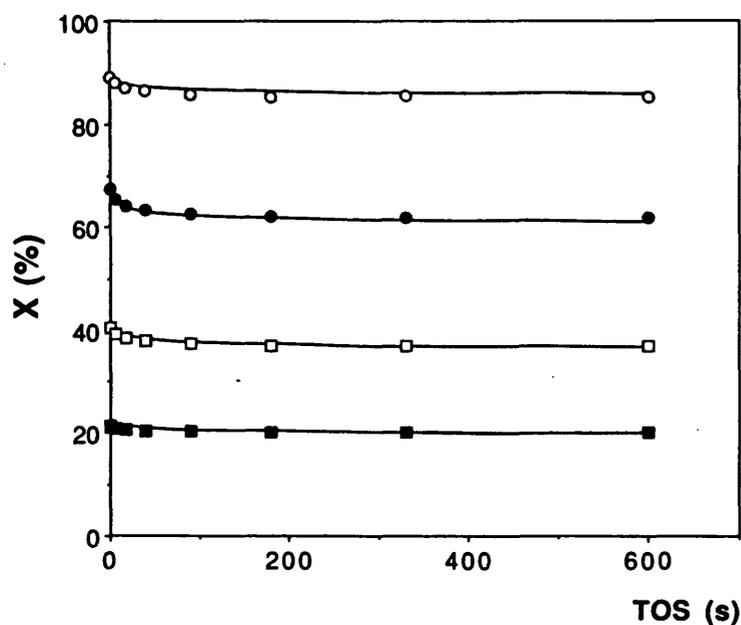
Catalizador: ZSM-5 / Reactante: n-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 45.734, ● 22.878, □ 11.433, ■ 5.689

*Modelo cinético de pseudo-primer orden.*



*Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.*



#### 5.1.2.2.2 Modelo de desactivación dependiente.

En el apartado anterior se ha argumentado que la utilización de un modelo de desactivación independiente puede ser el causante de la baja adecuación entre los valores experimentales sometidos a desactivación y los valores predichos mediante el modelo cinético y de desactivación propuesto. El empleo de un modelo de desactivación independiente no es consistente con un modelo cinético en el cual los productos, mayormente olefínicos, se encuentran fuertemente adsorbidos, especialmente si se considera que estos productos juegan un activo e importante papel en la desactivación catalítica mediante la formación de coque como se ha detallado en los Apartados 1.4.2.2.5 "Transferencia de hidrógeno y formación de coque" y 1.5.1 "Fouling: Formación y naturaleza del coque".

Por otra parte, tal como se ha introducido en los Apartados 1.5 y 5.1, al hablar del craqueo catalítico de hidrocarburos, el coque suele ser responsable de la desactivación producida en el catalizador, y concretamente en el caso de craqueo de parafinas el rendimiento de este producto, que en la mayoría de las ocasiones es secundario, depende del grado de conversión. Por esta razón se puede pensar que la actividad del catalizador sea función de esta variable (modelo dependiente) y no sólo del TOS (modelo independiente). Desde esta perspectiva, la idea de una desactivación dependiente de la concentración de especies, o en definitiva del grado de conversión, resulta lógica.

De acuerdo con estas apreciaciones un modelo de desactivación dependiente descrito mediante la Ec.[5.62] debe resultar un modelo de desactivación mucho más real que un simple modelo independiente.

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = k_{md} \phi^m X \quad [5.62]$$

donde  $k_{md}$  y  $m$  son los parámetros de desactivación.

Para proporcionar una visión del efecto que supone la incorporación del tiempo de contacto ( $\tau$ ) sobre la actividad ( $\phi$ ) y la conversión ( $X$ ), se han simulado los valores de  $X=f(\text{TOS}, \tau)$  y  $\phi=g(\text{TOS}, \tau)$  para los modelos de desactivación independiente y dependiente en su combinación con el modelo cinético de pseudo-primer orden, y sus representaciones tridimensionales se presentan en las Figuras 5.1.13-5.1.16. En ellas aparecen los parámetros cinéticos y de desactivación utilizados en la simulación. Sobre la Figura 5.1.13, correspondiente al modelo de desactivación independiente, puede observarse como  $\phi$  es función del tiempo tiempo de reacción (TOS) pero resulta independiente de  $\tau$ , mientras que en la Figura 5.1.15, correspondiente al modelo de desactivación dependiente la actividad permanece ligada al tiempo de contacto y en definitiva al grado de conversión.

La Ec.[5.62] puede también explicarse mediante los modelos de desactivación basados en la cantidad de coque depositado sobre el catalizador (COC) (Apartado 5.1.1.2.3). Así, a partir de las Ecs.[5.49] y [5.54] se puede obtener la Ec.[5.62] para el caso particular en que  $m=2$ , si se asume que la velocidad inicial de formación de coque  $r_c^0$  es proporcional al grado de conversión (cinética de pseudo-primer orden para la formación de coque). Según esto, la ecuación de desactivación propuesta implica que la relación entre la actividad catalítica y los productos secundarios responsables de la desactivación catalítica es de tipo exponencial, coincidiendo con los resultados obtenidos por Froment & col. (Paw & Froment, 1975; Dumez & Froment, 1976).

Además de estas consideraciones teóricas, se han encontrado en esta investigación importantes evidencias experimentales que indican la existencia de un modelo de desactivación dependiente y que pasamos a describir a continuación.

FIGURA 5.1.13

*Simulación de  $\phi$ . Cinética de pseudo-primer orden.*

*Modelo de desactivación independiente.*

Parámetros:

$$k_1 = 2.1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; k_{md} = 6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; m = 2.4; \epsilon = 0.12 .$$

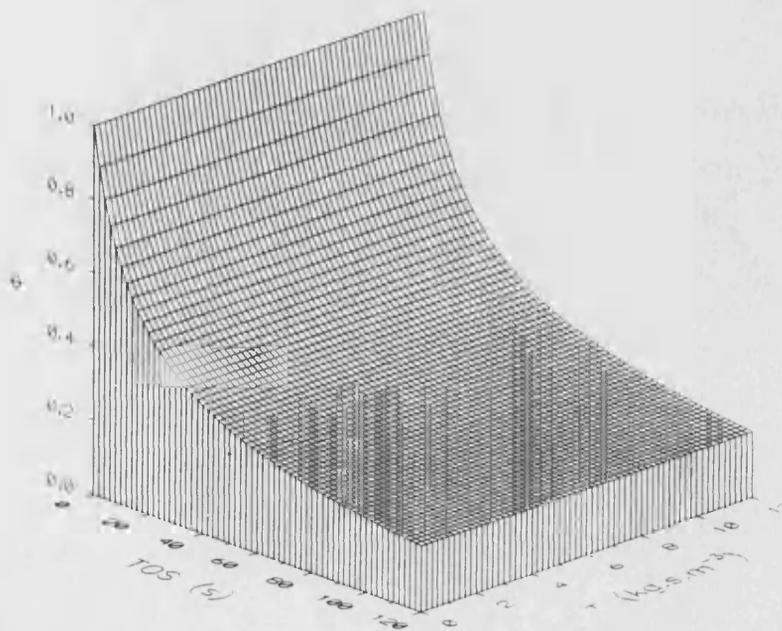
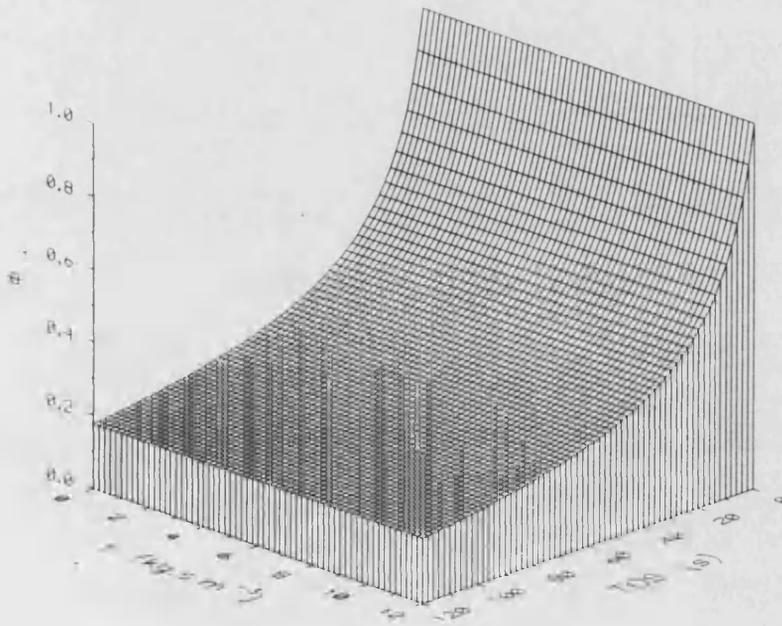


FIGURA 5.1.14

*Simulación de X. Cinética de pseudo-primer orden.  
Modelo de desactivación independiente.*

Parámetros:

$$k_t = 2.1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; k_{md} = 6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; m = 2.4; \epsilon = 0.12.$$

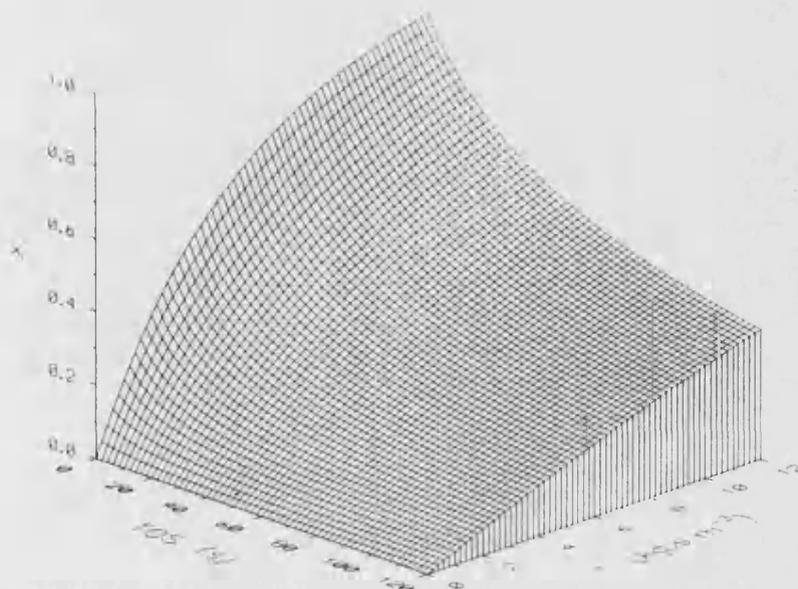
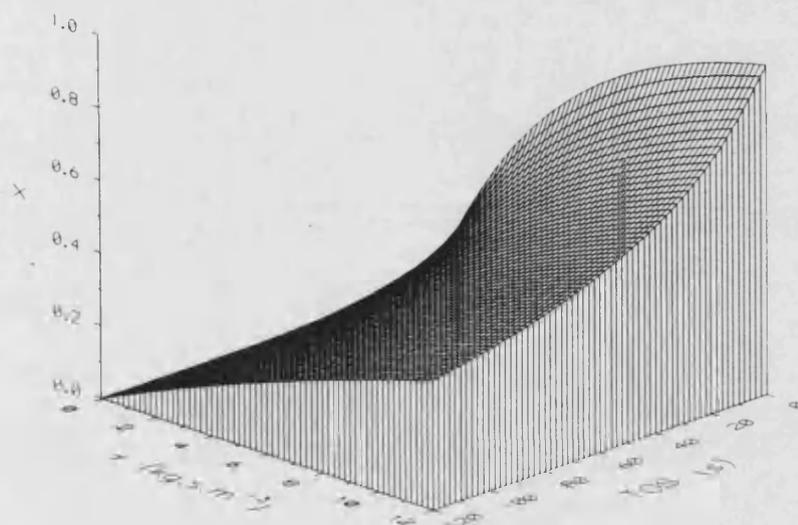


FIGURA 5.1.15

*Simulación de  $\phi$ . Cinética de pseudo-primer orden.  
Modelo de desactivación dependiente.*

Parámetros:

$$k_t = 2.1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; k_{md} = 6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; m = 2.4; \varepsilon = 0.12.$$

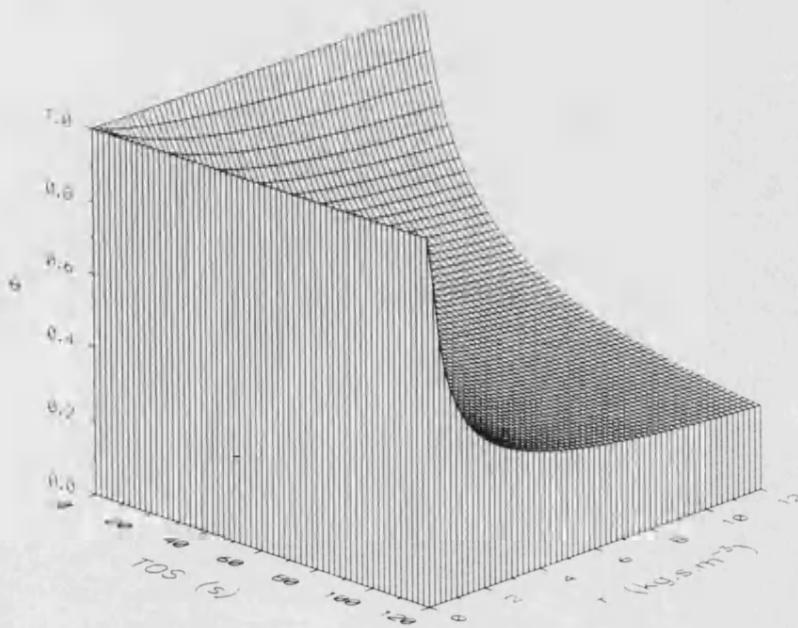
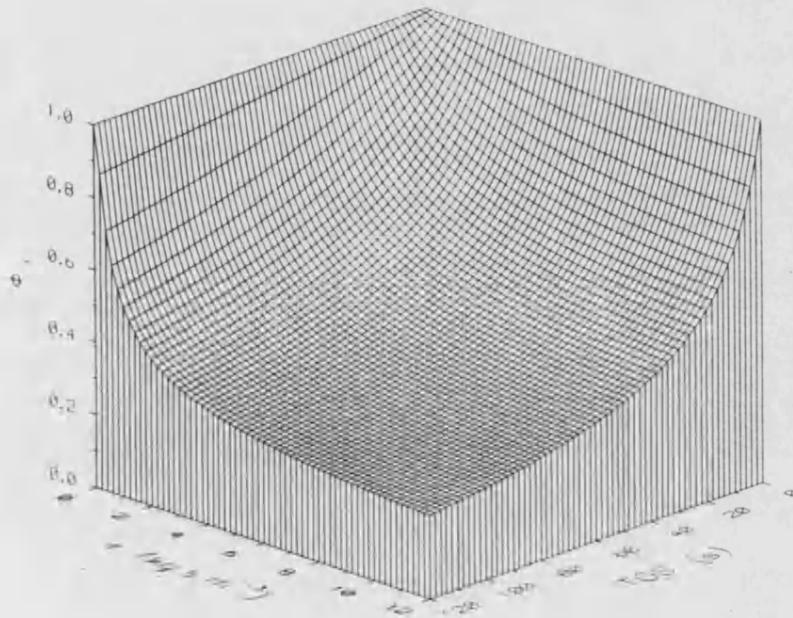
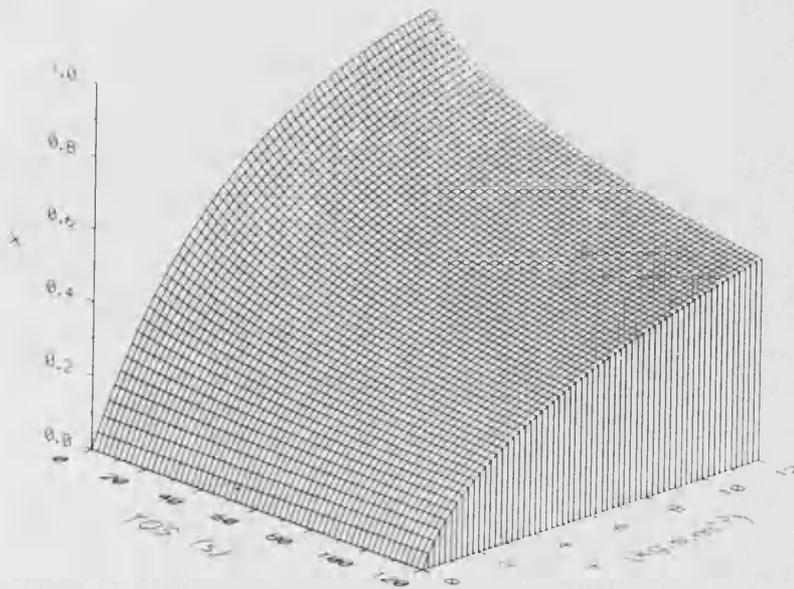
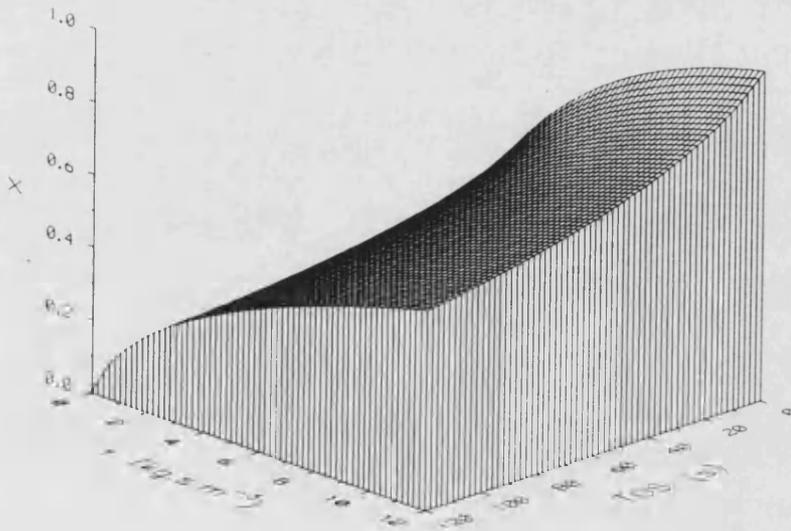


FIGURA 5.1.16

*Simulación de X. Cinética de pseudo-primer orden.  
Modelo de desactivación dependiente.*

Parámetros:

$$k_t = 2.1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; k_{md} = 6.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; m = 2.4; \epsilon = 0.12 .$$



#### 5.1.2.2.2.1 Linealización de las ecuaciones cinéticas en presencia de desactivación.

La Figura 5.1.17 representa el comportamiento teórico del catalizador, para las dos cinéticas consideradas (Pseudo-primer orden y Langmuir-Hinshelwood), a medida que pasa el tiempo de reacción (TOS) en el supuesto de un modelo de desactivación independiente en el que  $\phi$  depende del TOS y resulta independiente del tiempo de contacto ( $\tau$ ). En ambos casos se generan líneas rectas que se corresponden con las Ecs.[5.60] y [5.61] respectivamente. De sus pendientes, las cuales resultan decrecientes a medida que avanza el tiempo de reacción, podrían obtenerse las constantes cinéticas aparentes ( $k_t \phi$  ó  $A \phi$ ). En el caso de la cinética de pseudo-primer orden todas las rectas pasan por el origen, mientras que en el caso de la cinética de Langmuir-Hinshelwood aparece una ordenada en el origen cuyo valor es siempre  $(\epsilon-B)$ . Además para este último caso, el mínimo valor de la abcisa se obtiene a conversiones nulas, lo cual sucede cuando  $\tau$  es cero. Este valor mínimo se puede obtener aplicando el límite correspondiente a la Ec.[5.61] y su resultado aparece expresado en la Ec.[5.63]:

$$\lim_{\substack{X \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \frac{\tau}{X} = \frac{B+1}{A \phi} \quad [5.63]$$

Sustituyendo el valor límite de la abcisa dado por la Ec.[5.63] en la Ec.[5.61] se obtiene el correspondiente valor límite de la ordenada, cuyo valor es constante e igual a  $(1+\epsilon)$ .

En esta investigación se ha observado que a medida que aumenta el TOS, las representaciones anteriores para las diferentes combinaciones reactante-catalizador, obtenidas con los datos experimentales, se alejan del comportamiento rectilíneo esperado según un modelo de desactivación independiente, curvándose a medida que aumenta  $\tau$  para un determinado TOS constante. Este comportamiento queda reflejado en las Figuras 5.1.18-5.1.19 para el caso concreto del n-Decano sobre el catalizador USY-24.46 independientemente del modelo cinético considerado. Este hecho indica que la constante cinética aparente ( $k_t \phi$  ó  $A \phi$ ), y por lo tanto la actividad ( $\phi$ ), depende no sólo del tiempo de reacción (TOS) sino también del propio tiempo de contacto ( $\tau$ ), esto es, depende de la posición en el interior del reactor, lo que equivale en definitiva, al grado de conversión, ya que este último es función de la posición en el reactor.

Según estas figuras, la actividad catalítica ( $\phi$ ) disminuye, para un TOS constante, a medida que aumenta el tiempo de contacto, lo cual es inconsistente con un modelo de desactivación independiente. Sin embargo, el modelo de desactivación dependiente propuesto mediante la Ec.[5.62] justificaría este comportamiento puesto que en la misma la desactivación aumenta al hacerlo la conversión.

#### 5.1.2.2.2.2 Observación del perfil de coque formado.

Existe otra importante evidencia, en este caso cualitativa, de que la desactivación debe representarse mediante un modelo dependiente.

Un modelo de desactivación independiente propone una actividad para el catalizador que depende del tiempo de reacción pero que es constante a lo largo del reactor. En consecuencia, si se acepta que el coque es la especie principal que produce esta desactivación, también debería existir, a lo largo del reactor, un perfil de concentración de coque constante y que se incrementara a medida que aumentase el TOS. Sin embargo, la observación de los lechos catalíticos, parcialmente desactivados tras los experimentos, indica que no existe una distribución uniforme del coque, incrementándose su proporción a lo largo del lecho.

Estos resultados están en concordancia con los perfiles de coque obtenidos por Eberly & col. (1966) en reactores de lecho fijo durante el craqueo de n-Hexadecano a 500 °C sobre un catalizador de Sílice-Alúmina (Gates & col., 1979). En ellos se observa como la concentración de coque depende de la posición del catalizador en el lecho, confirmando según los autores, que el coque, en dichas condiciones, resulta un producto de una reacción secundaria y que su formación resulta de la reacción de olefinas formadas en las etapas de craqueo.

Lo que acabamos de decir puede comprobarse en las Fotografías 5.1.1-5.1.3, correspondientes a imágenes típicas del reactor conteniendo el lecho catalítico, tomadas a diferentes tiempos de reacción. Se observa como el contenido global de coque aumenta a medida que lo hace el tiempo de reacción y como el nivel de coque se incrementa a medida que nos desplazamos a lo largo del lecho, es decir, a medida que aumenta la conversión del reactante.

Este aspecto evidencia nuevamente que un modelo de desactivación dependiente debe representar a la realidad en mucho mayor grado que un modelo independiente.

#### 5.1.2.2.2.3 *Ajuste de todos los datos experimentales.*

Con el fin de estudiar la bondad del modelo de desactivación dependiente propuesto, a la vez que discernir el modelo cinético más apropiado, se ha procedido con el mismo al ajuste de los datos experimentales de conversión. La combinación del modelo de desactivación dependiente propuesto, Ec.[5.62], con la Ec.[5.30], que describe el modelo cinético de pseudo-primero orden, o bien con la Ec.[5.32], para el modelo de Langmuir-Hinshelwood, generan un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales cuya resolución resulta matemáticamente más compleja que la que originaba el uso de un modelo independiente (ecuaciones diferenciales ordinarias). Para resolver el problema se ha seguido un procedimiento descrito en la bibliografía (Hatcher, 1985), consistente en resolver de forma acoplada el modelo cinético por un procedimiento de Runge-Kutta de 4° orden y la ecuación de desactivación por incrementos finitos. Al igual que en el caso de desactivación independiente (Apartado 5.1.2.2.1), la determinación de los parámetros de ajuste se realiza a través de las mismas técnicas de regresión no lineal multiparamétricas y minimizando la misma función objetivo que allí se expuso.

En las Tablas 5.1.10-5.1.13 aparecen todos los parámetros de ajuste de los dos modelos cinéticos considerados en las diferentes combinaciones catalizador-hidrocarburo. En ellas se incluyen también, con el fin de indicar la bondad del ajuste, la suma de residuos al cuadrado  $[\sum R_i^2]$  y el parámetro  $\Psi$  de Exner. Además, en las Figuras 5.1.20-5.1.27 se presentan las curvas de ajuste a los datos experimentales para el modelo cinético de pseudo-primero orden combinado con la desactivación dependiente para las diferentes combinaciones catalizador-hidrocarburo. En ellas se observa una muy buena correlación entre las curvas de ajuste y los valores experimentales lo que da idea de la bondad del modelo.

Si comparamos estos resultados con los que se han obtenido con el modelo de desactivación independiente, Tablas 5.1.6-5.1.9, es evidente que, partiendo de la combinación, cinética de pseudo-primero orden y desactivación independiente, la mejora obtenida en el ajuste al considerar una desactivación dependiente es mayor que la conseguida al cambiar de ecuación

cinética (cinética de Langmuir-Hinshelwood). Este hecho vuelve a evidenciar la importancia de considerar un modelo con desactivación dependiente.

Por otra parte, los valores de las constantes cinética  $k_t$  y  $A$  son semejantes a las obtenidas mediante el ajuste de las conversiones iniciales (Tablas 5.1.1-5.1.4). Por lo tanto, la utilización del modelo de desactivación dependiente no distorsiona los valores de las constantes cinéticas obtenidas en ausencia de desactivación.

Si comparamos los resultados de los ajustes obtenidos, para la cinética de pseudo-primer orden y la de Langmuir-Hinshelwood, con el modelo de desactivación dependiente se observa una ligera mejora en favor del segundo. Sin embargo, el parámetro  $B$  suele presentar valores relativamente pequeños y no suele seguir las tendencias esperadas para esta variable en el craqueo de parafinas, indicando en cierta medida la poca importancia del parámetro  $B$ , al igual como se argumentaba con el modelo de desactivación independiente. A su vez, el parámetro  $A$  se asemeja al parámetro  $k_t$ . Estos dos hechos indican que los efectos de adsorción presentes en el modelo de Langmuir-Hinshelwood presentan poca importancia, al menos en nuestras condiciones experimentales, lo que transforma a este modelo en el modelo de pseudo-primer orden. En este sentido, la mejora conseguida no justifica la utilización de un modelo cinético más complejo como el de Langmuir-Hinshelwood que presenta un parámetro más.

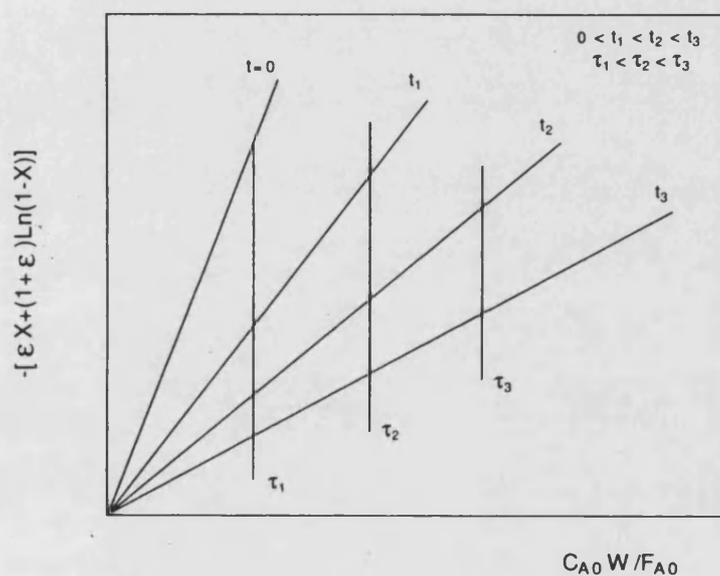
En base a todos estos resultados, se podría concluir que en el craqueo de parafinas bajo nuestras condiciones experimentales, altas temperaturas de reacción  $\approx 500$  °C y baja presión parcial de hidrocarburo, la influencia de los términos de adsorción (cinética de Langmuir-Hinshelwood) parece despreciable y este proceso puede representarse mediante una expresión cinética de pseudo-primer orden. Por otra parte, la desactivación catalítica está mejor representada mediante una función de desactivación dependiente de la conversión que por el modelo del Time On Stream de desactivación independiente, el cual no explica adecuadamente determinados comportamientos observados en la realidad.

FIGURA 5.1.17

*Representación del comportamiento teórico del catalizador.*

*Linealización de las ecuaciones cinéticas en presencia de desactivación independiente.*

*Modelo cinético de pseudo-primer orden.*



*Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.*

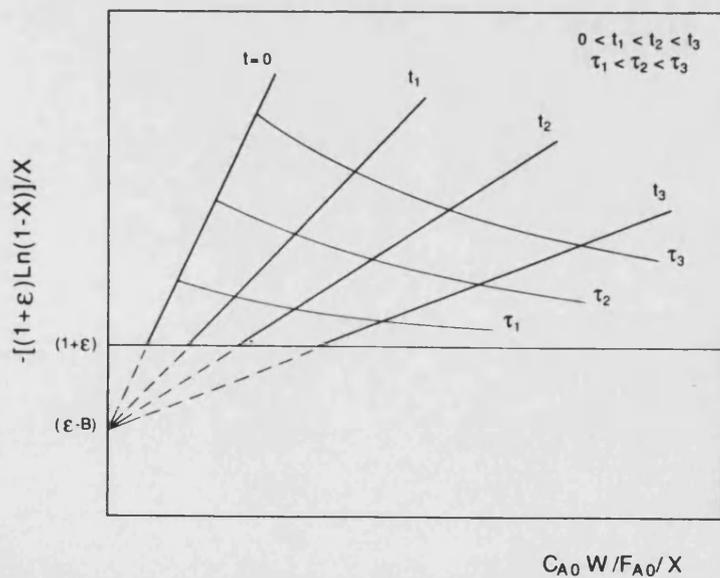


FIGURA 5.1.18

Comportamiento experimental del catalizador a través del modelo cinético de pseudo-primer orden.

$-\left[\varepsilon X + (1+\varepsilon) \ln(1-X)\right]$  vs.  $C_{A0} W / F_{A0}$ .

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

TOS [s]  $\rightarrow$   $\circ$  0,  $\bullet$  6,  $\square$  18,  $\blacksquare$  39,  $\triangle$  90,  $\blacktriangle$  180,  $+$  330,  $\times$  600.

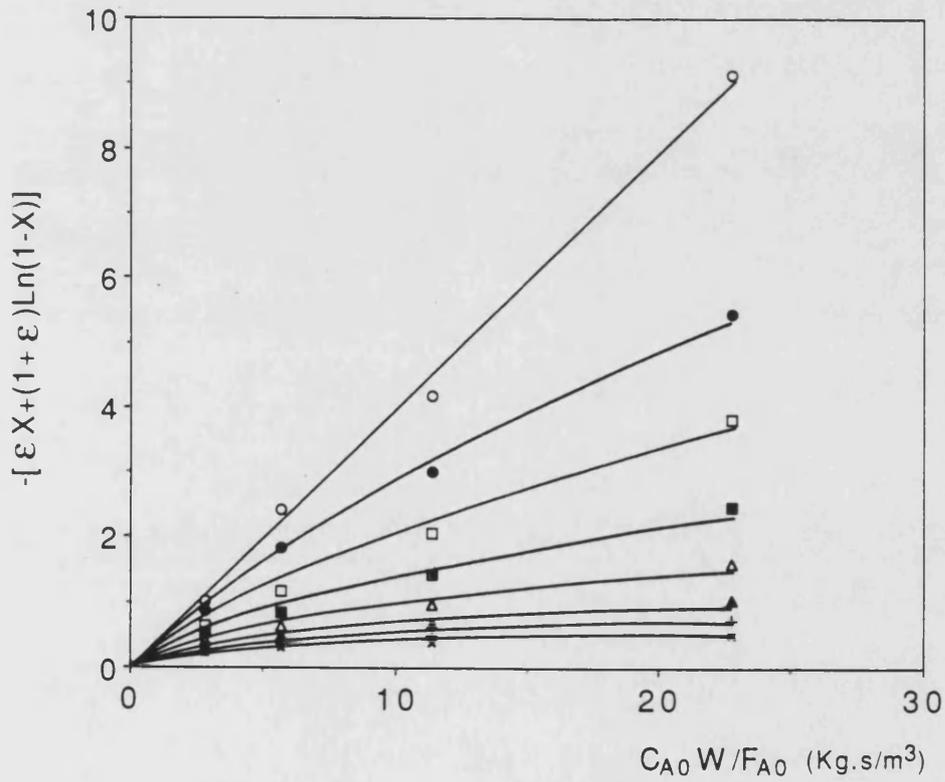


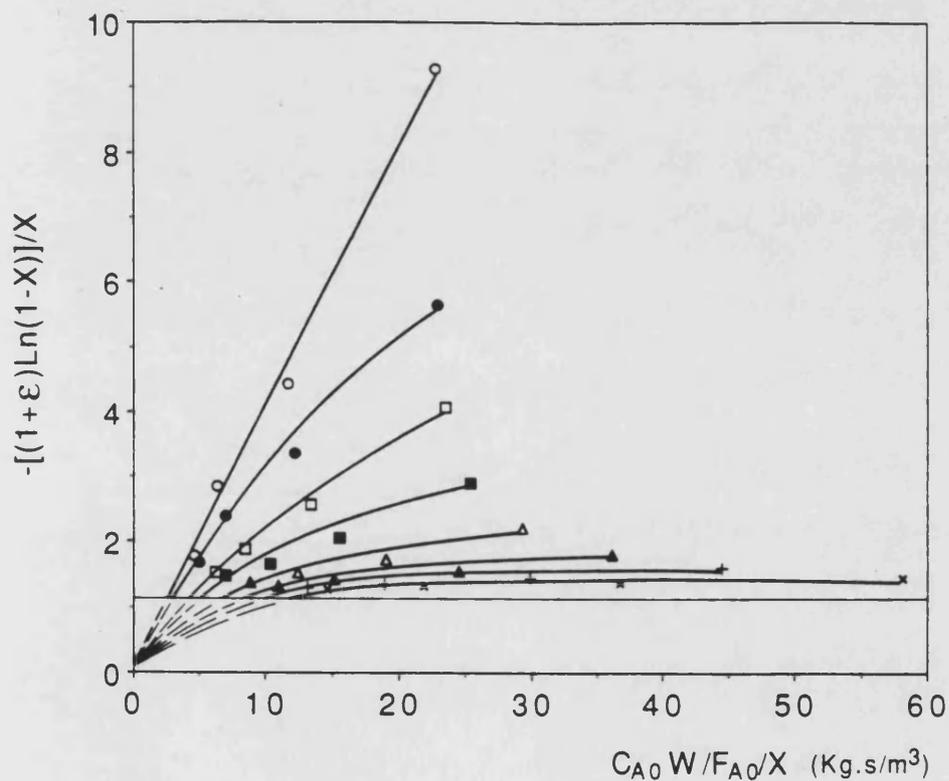
FIGURA 5.1.19

Comportamiento experimental del catalizador a través del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

$$-[(1+\varepsilon)\ln(1-X)]/X \text{ vs. } C_{A0}W/F_{A0}X.$$

Catalizador: USY-24.46 / Reactante: n-Decano.

TOS [s]  $\rightarrow$   $\circ$  0,  $\bullet$  6,  $\square$  18,  $\blacksquare$  39,  $\triangle$  90,  $\blacktriangle$  180,  $\oplus$  330,  $\times$  600.



FOTOGRAFIA 5.1.1

*Reactor conteniendo el lecho catalítico.*

Catalizador: USY-24.31 / Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de reacción  $t_r = 0$  segundos.

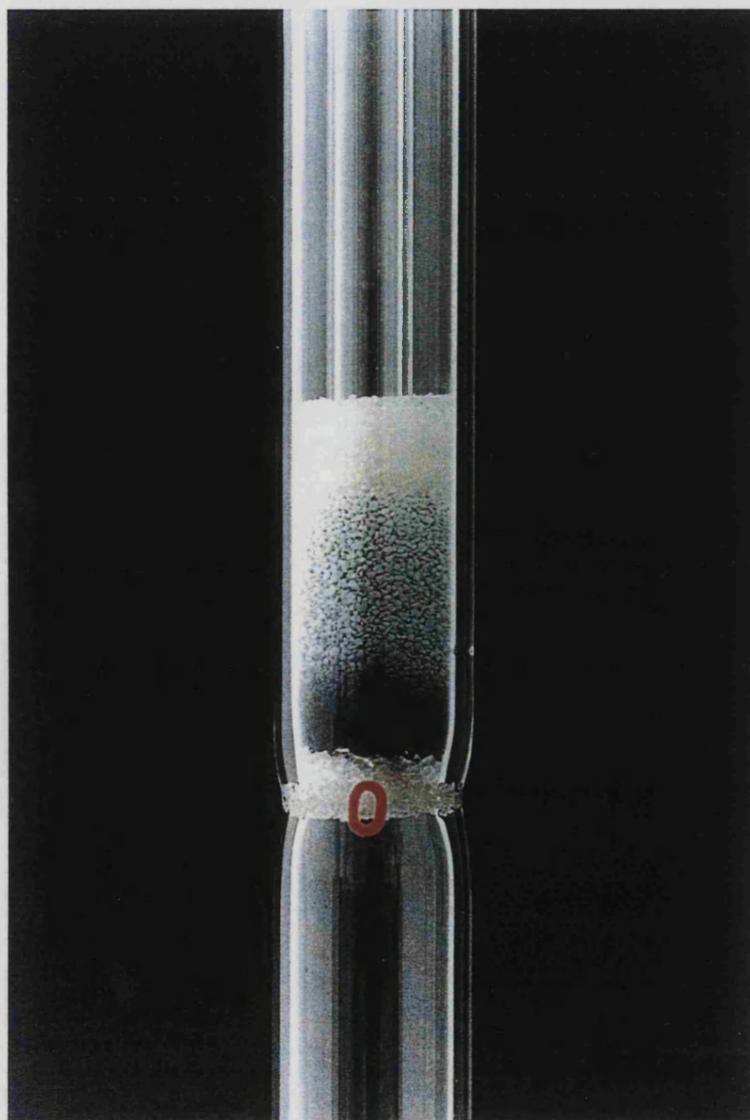


FOTOGRAFIA 5.1.2

*Reactor conteniendo el lecho catalítico.*

Catalizador: USY-24.31 / Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de reacción  $t_f = 39$  segundos.



FOTOGRAFIA 5.1.3

*Reactor conteniendo el lecho catalítico.*

Catalizador: USY-24.31 / Reactante: n-Tetradecano.

Tiempo de reacción  $t_f = 600$  segundos.

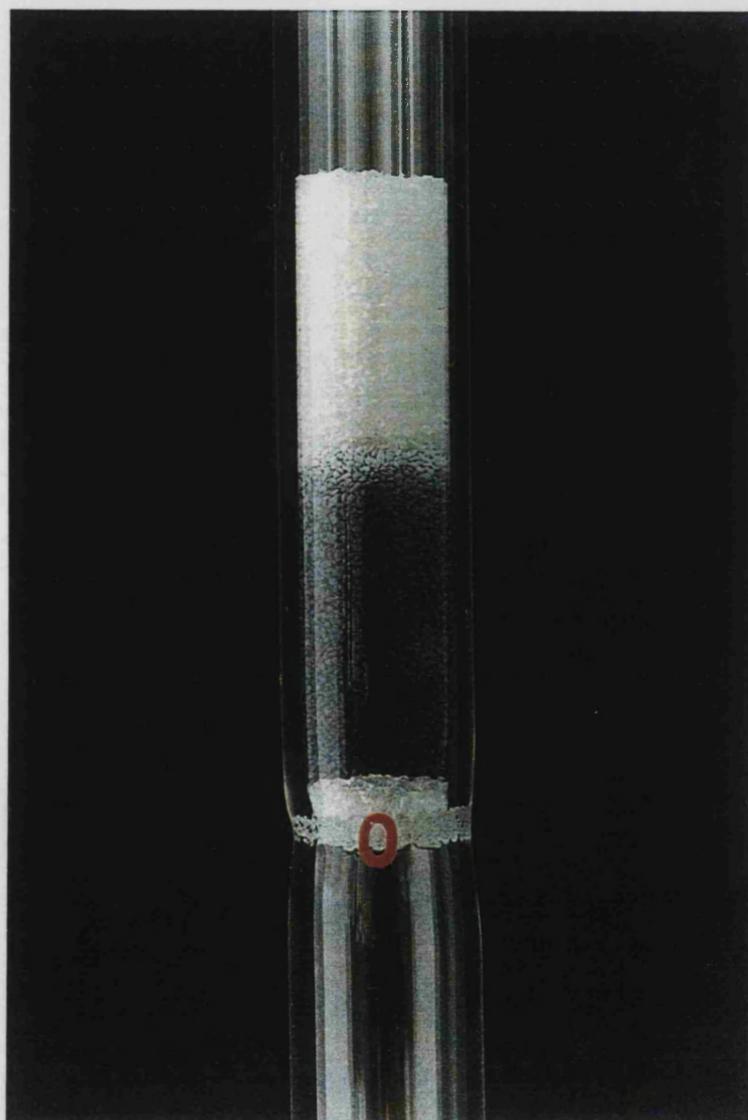


TABLA 5.1.10

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación dependiente.\***

**Catalizador: USY-24.46.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	k <sub>t</sub>	0,108	0,375	0,570	0,775
	k <sub>md</sub>	0,0620	0,110	0,102	0,0780
	m	2,38	2,14	1,94	1,72
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	1,664	0,711	1,500	4,993
	Ψ	0,105	0,061	0,091	0,139
II	A	0,162	0,433	0,642	0,745
	B	0,733	0,269	0,213	-0,066
	k <sub>md</sub>	0,0722	0,114	0,108	0,0770
	m	2,57	2,18	1,98	1,71
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	0,860	0,520	1,420	4,984
	Ψ	0,077	0,055	0,090	0,141

\* k<sub>t</sub>, A [m<sup>3</sup> · kg<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

k<sub>md</sub> [s<sup>-1</sup>]

R<sub>i</sub>: Residuos. (X<sub>i</sub> experim. - X<sub>i</sub> predicho).

Ψ: Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.11

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación dependiente.\***

**Catalizador: USY-24.31.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	$k_t \cdot 10^2$	0,246	2,90	9,70	23,58
	$k_{md}$	0,460	0,159	0,253	0,460
	m	15,65	4,49	5,24	4,78
	$\sum R_i^2 \cdot 10^2$	0,158	5,605	4,474	3,600
	$\Psi$	0,104	0,183	0,173	0,196
II	$A \cdot 10^2$	0,246	5,45	9,87	16,68
	B	$1,06 \cdot 10^{-3}$	1,179	0,0252	-0,562
	$k_{md}$	0,458	0,245	0,255	0,456
	m	15,66	4,69	5,24	4,93
	$\sum R_i^2 \cdot 10^2$	0,158	3,603	4,473	2,797
	$\Psi$	0,106	0,149	0,176	0,176

\*  $k_t, A$  [ $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

$k_{md}$  [ $s^{-1}$ ]

$R_i$ : Residuos. ( $X_i$  *experim.* -  $X_i$  *predicho*).

$\Psi$ : Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.12

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación dependiente.\***

**Catalizador: BETA.**

I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	k <sub>t</sub>	0,115	0,413	0,553	0,588
	k <sub>md</sub>	0,308	0,129	0,153	0,126
	m	4,61	6,55	9,14	14,33
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	0,484	0,850	0,454	0,265
	Ψ	0,061	0,077	0,062	0,049
II	A	0,121	0,415	0,523	0,681
	B	0,0877	9,32 · 10 <sup>-3</sup>	-0,0938	0,280
	k <sub>md</sub>	0,310	0,125	0,154	0,124
	m	4,62	6,52	9,26	13,80
	ΣR <sub>i</sub> <sup>2</sup> · 10 <sup>2</sup>	0,460	0,848	0,418	0,059
	Ψ	0,061	0,078	0,061	0,023

\* k<sub>t</sub>, A [m<sup>3</sup> · kg<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

k<sub>md</sub> [s<sup>-1</sup>]

R<sub>i</sub>: Residuos. (X<sub>i</sub> experim. - X<sub>i</sub> predicho).

Ψ: Parámetro de Exner.

TABLA 5.1.13

**Parámetros cinéticos de ajuste. Desactivación dependiente.\***

**Catalizador: ZSM-5.**

- I. Modelo cinético de pseudo-primer orden.  
 II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

		C <sub>7</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>
I	$k_t \cdot 10^2$	1,42	4,86	9,67	15,73
	$k_{md}$	1,97	4,65	227,0	1,67
	m	157,0	122,4	136,8	60,32
	$\Sigma R_i^2 \cdot 10^2$	1,097	1,145	1,026	2,972
	$\Psi$	0,087	0,079	0,076	0,139
II	$A \cdot 10^2$	2,19	6,73	12,55	26,46
	B	0,701	0,550	0,447	0,917
	$k_{md}$	16,28	0,213	0,551	10,60
	m	89,5	47,3	54,8	44,8
	$\Sigma R_i^2 \cdot 10^2$	0,169	0,127	0,303	0,977
	$\Psi$	0,035	0,027	0,042	0,081

\*  $k_t, A$  [ $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

$k_{md}$  [ $s^{-1}$ ]

$R_i$ : Residuos. ( $X_i$  *experim.* -  $X_i$  *predicho*).

$\Psi$ : Parámetro de Exner.

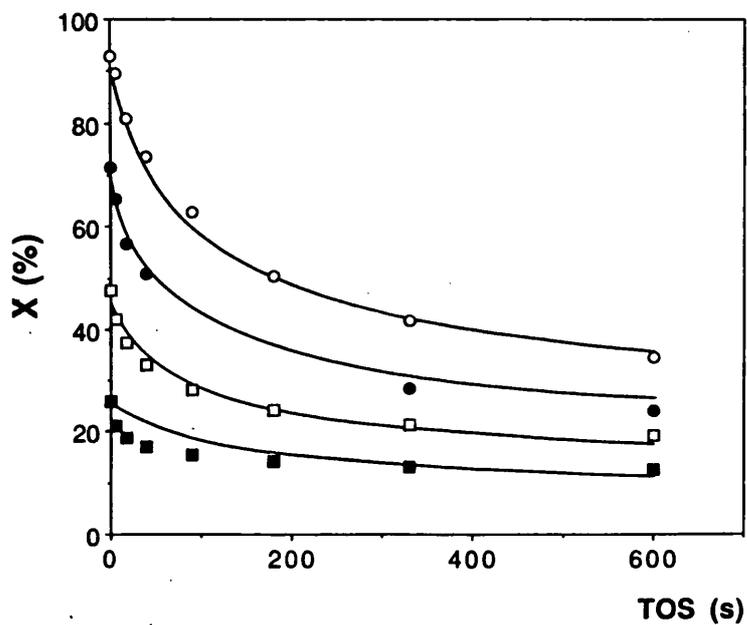
FIGURA 5.1.20

*Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.*

*Curvas de ajuste. Catalizador: USY-24.46.*

*Reactante: n-Heptano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.706, ● 11.362, □ 5.667, ■ 2.822



*Reactante: n-Decano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.743, ● 11.392, □ 5.683, ■ 2.823

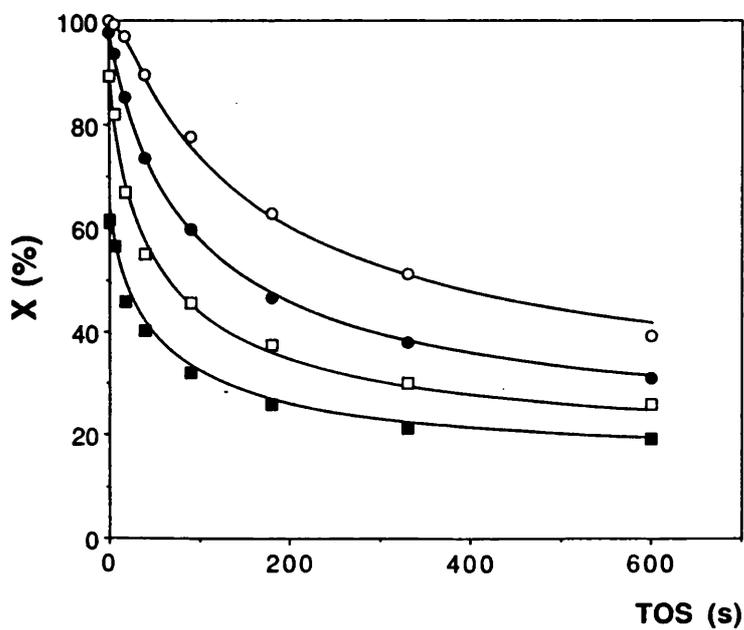


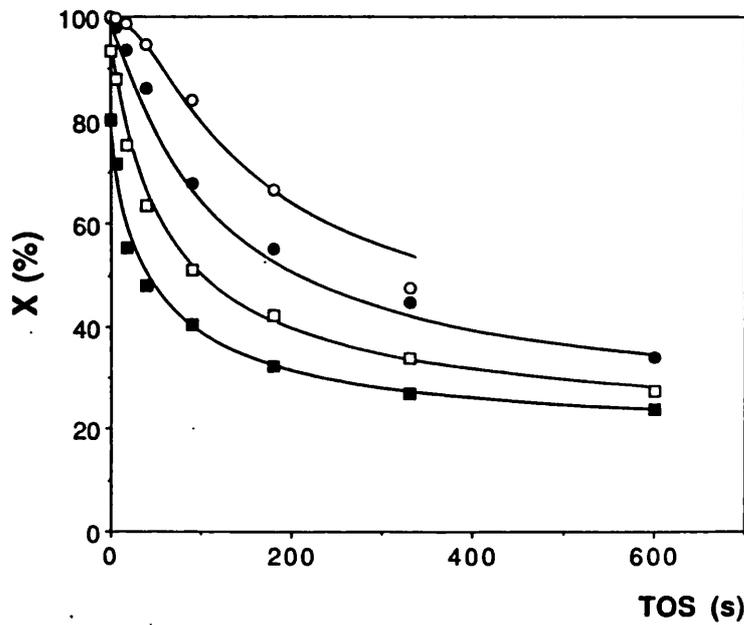
FIGURA 5.1.21

*Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.*

*Curvas de ajuste. Catalizador: USY-24.46.*

*Reactante: n-Dodecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>]  $\rightarrow$   $\circ$  22.802,  $\bullet$  11.395,  $\square$  5.675,  $\blacksquare$  2.831



*Reactante: n-Tetradecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>]  $\rightarrow$   $\circ$  22.842,  $\bullet$  11.394,  $\square$  5.679,  $\blacksquare$  2.840,  $\triangle$  1.471

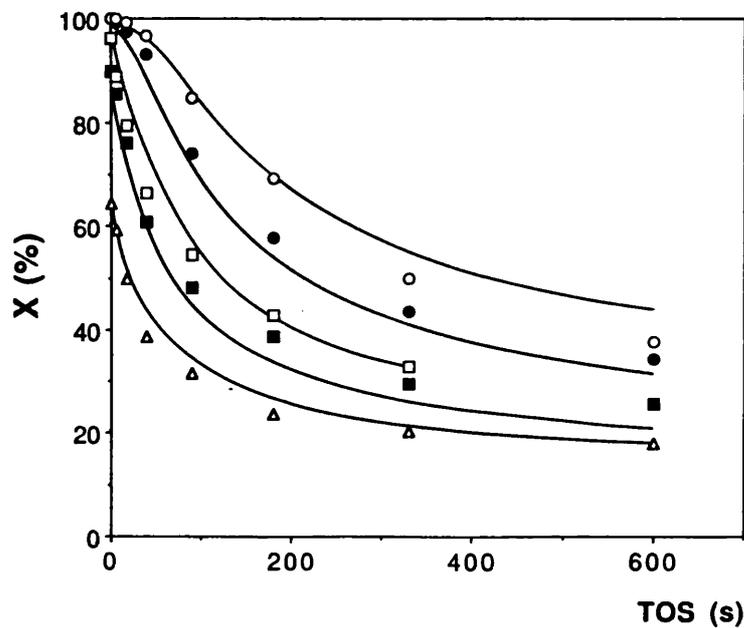


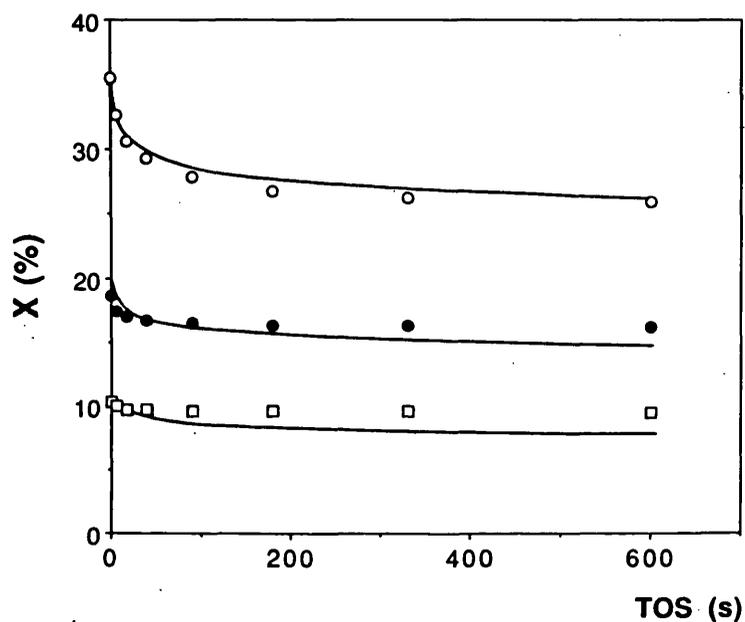
FIGURA 5.1.22

Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.

Curvas de ajuste. Catalizador: USY-24.31.

Reactante: *n*-Heptano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 182.596, ● 91.094, □ 45.496



Reactante: *n*-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 91.490, ● 45.702, □ 22.870, ■ 11.361

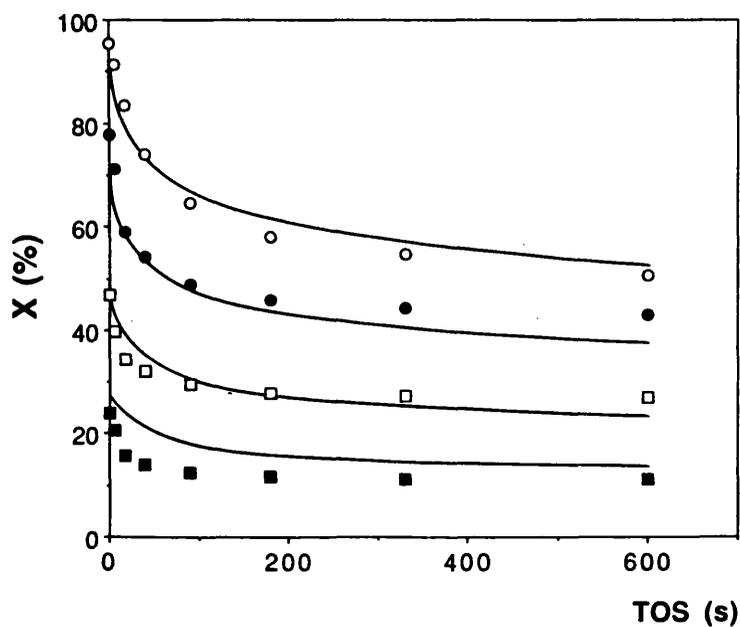
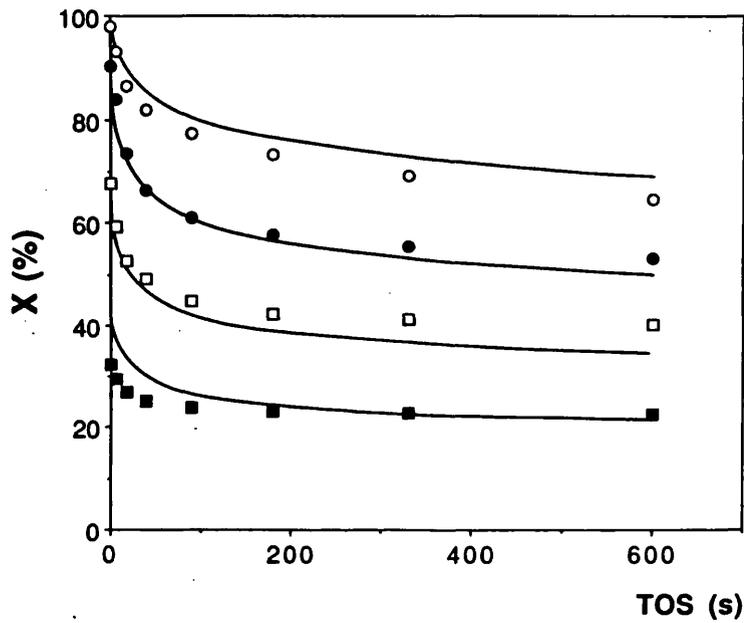


FIGURA 5.1.23

Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.  
Curvas de ajuste. Catalizador: USY-24.31.

Reactante: *n*-Dodecano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 45.797, ● 22.929, □ 11.422, ■ 5.747



Reactante: *n*-Tetradecano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 45.985, ● 23.023, □ 11.448, ■ 5.790

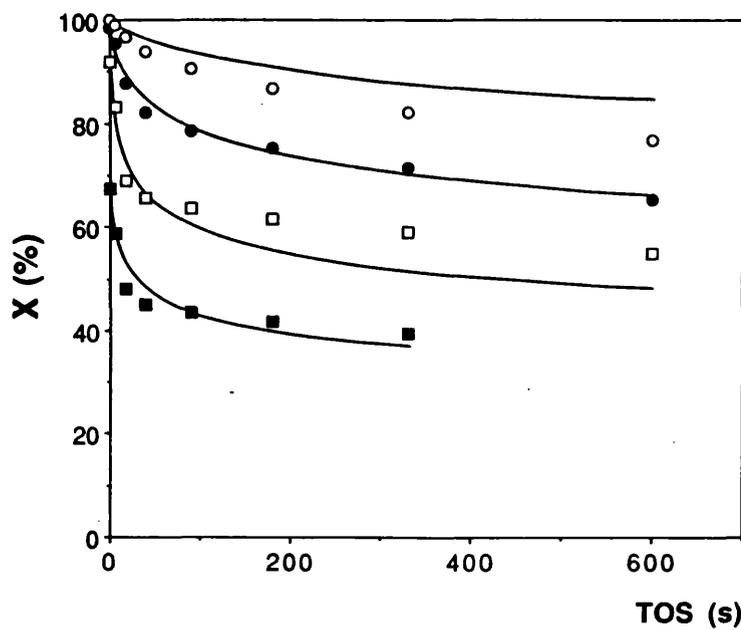


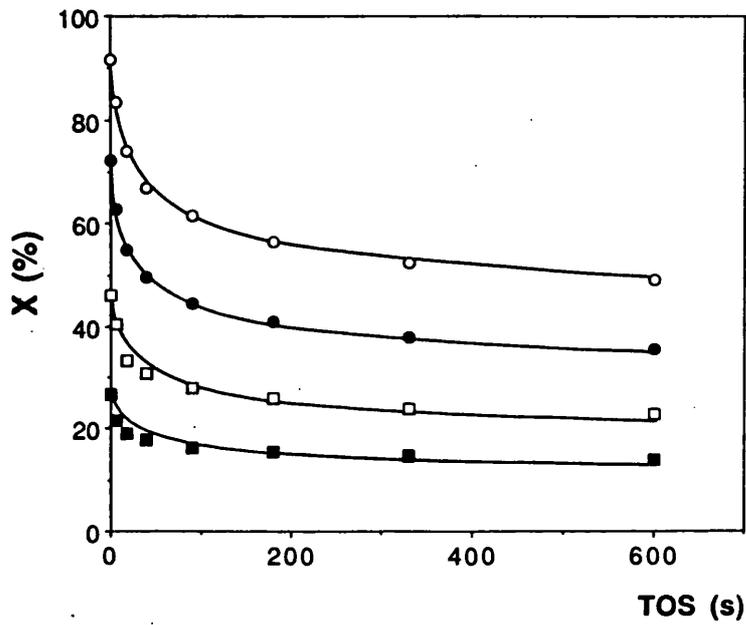
FIGURA 5.1.24

*Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.*

*Curvas de ajuste. Catalizador: BETA.*

*Reactante: n-Heptano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 22.886, ● 11.430, □ 5.701, ■ 2.849



*Reactante: n-Decano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 11.477, ● 5.737, □ 2.847, ■ 1.477

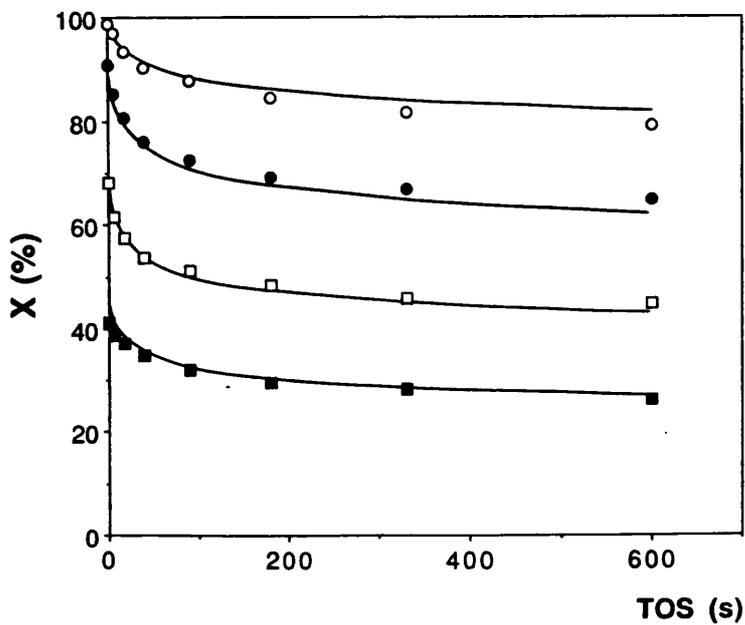
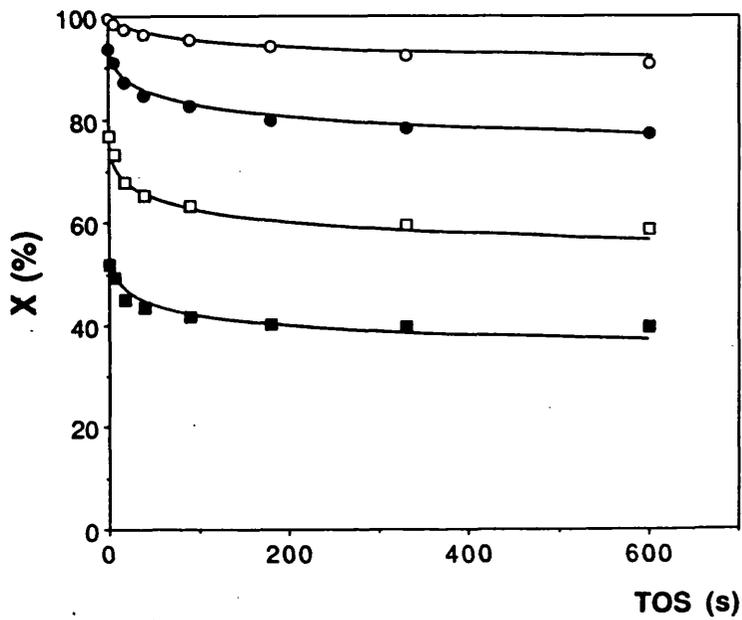


FIGURA 5.1.25

*Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.*  
*Curvas de ajuste. Catalizador: BETA.*

*Reactante: n-Dodecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 11.566, ● 5.758, □ 2.854, ■ 1.481



*Reactante: n-Tetradecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 11.556, ● 5.769, □ 2.860, ■ 1.482

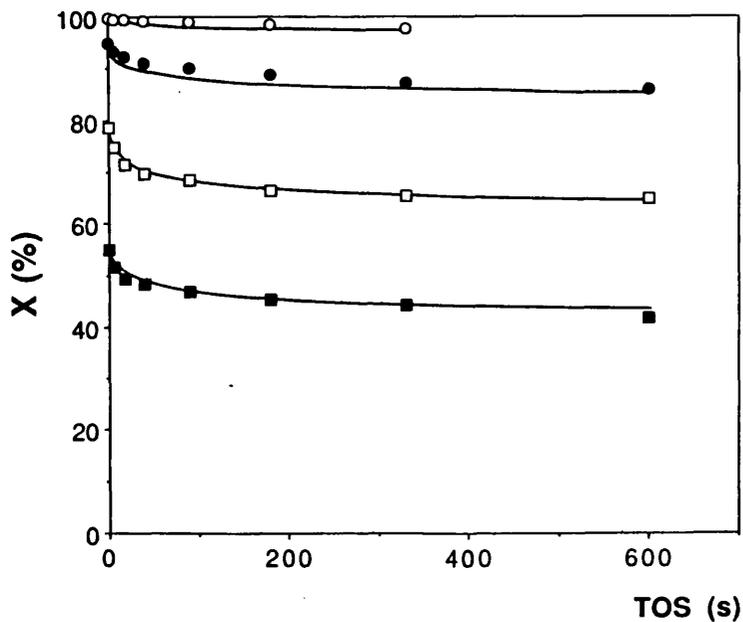


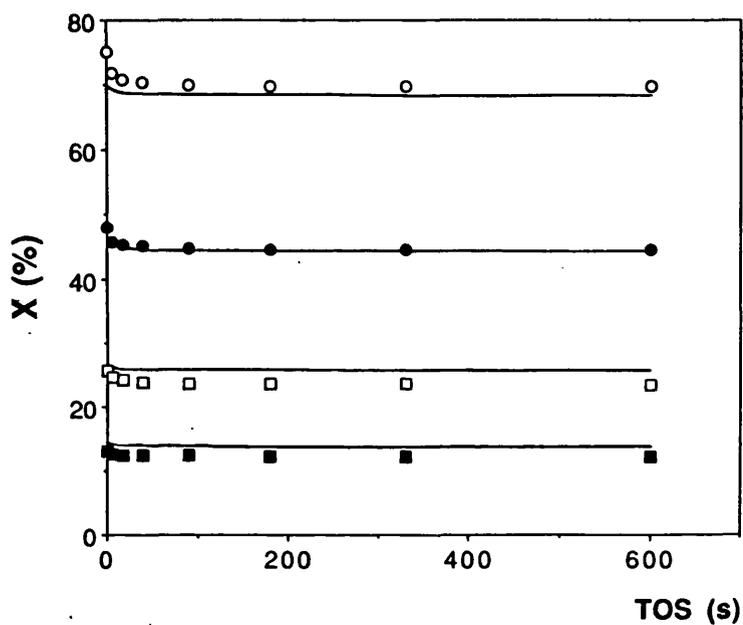
FIGURA 5.1.26

Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.

Curvas de ajuste. Catalizador: ZSM-5.

Reactante: *n*-Heptano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 91.633, ● 45.581, □ 22.809, ■ 11.366



Reactante: *n*-Decano.

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 45.734, ● 22.878, □ 11.433, ■ 5.689

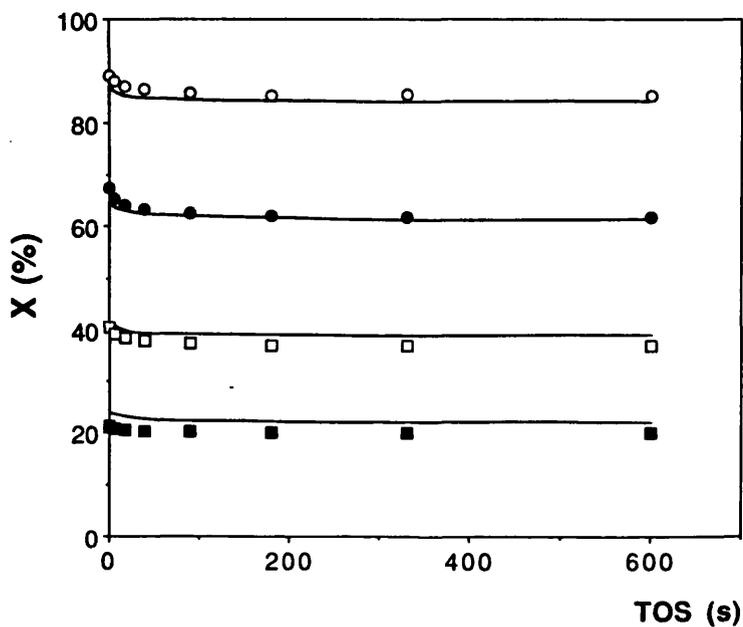


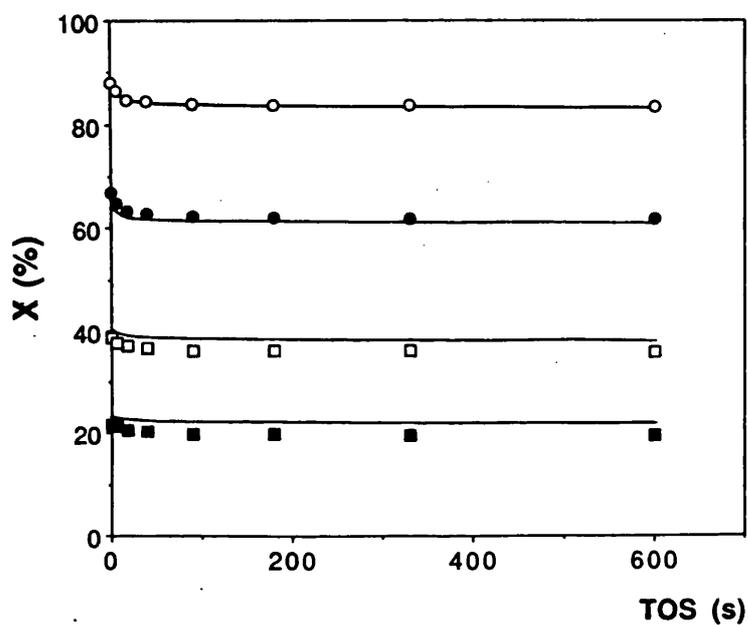
FIGURA 5.1.27

*Modelo de desactivación dependiente - Cinética de pseudo-primer orden.*

*Curvas de ajuste. Catalizador: ZSM-5.*

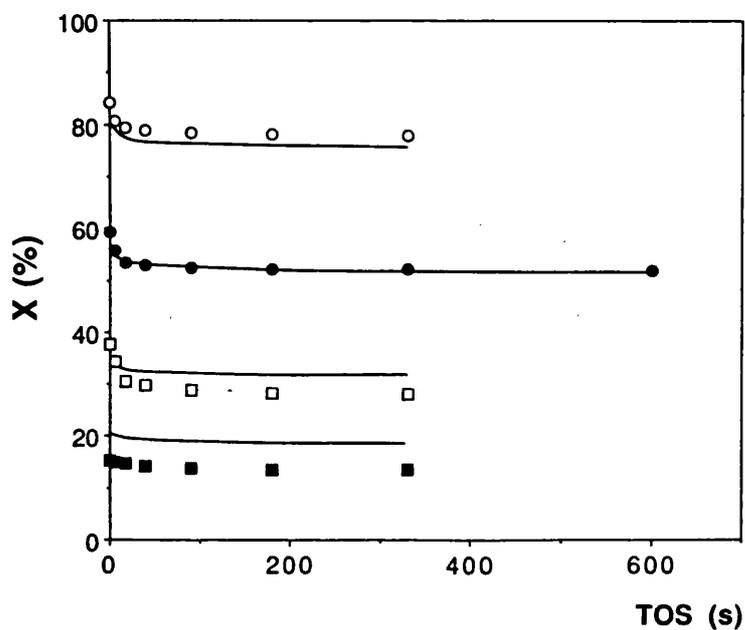
*Reactante: n-Dodecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 23.045, ● 11.585, □ 5.711, ■ 2.857



*Reactante: n-Tetradecano.*

$\tau$  [kg.s/m<sup>3</sup>] → ○ 11.529, ● 5.722, □ 2.843, ■ 1.496



### 5.1.3 EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA DEL REACTANTE Y TIPO DE CATALIZADOR SOBRE LA ACTIVIDAD Y LA DESACTIVACION.

Una vez establecida la discriminación entre los modelos cinéticos y de desactivación propuestos, realizaremos en el presente apartado la discusión de la influencia del tipo de catalizador (USY, BETA, ZSM-5) y la longitud de la cadena de la parafina reactante sobre la actividad y la desactivación del propio catalizador.

#### 5.1.3.1 Efecto sobre la desactivación.

Si se analiza el comportamiento del catalizador por simple observación de la evolución del grado de conversión ( $X$ ) en función del TOS para los diferentes catalizadores y reactantes mostrados en las Figuras 5.1.20-5.1.27, se puede deducir que la desactivación del catalizador disminuye en el orden USY-24.46 > USY-24.31 > BETA >> ZSM-5. En estas figuras se observa como las zeolitas USY, las cuales presentan la mayor desactivación, pierden la mayor parte de dicha actividad en los primeros 20 segundos de reacción. En el caso de la zeolita BETA, la reducción de actividad en los primeros segundos de la reacción es muy fuerte, quizás más intensa que la que se produce sobre la zeolita USY-24.46, pero pronto se estabiliza mostrando globalmente una desactivación más lenta que las zeolitas USY. El comportamiento mostrado por la zeolita BETA resulta todavía más pronunciado en la zeolita ZSM-5, la cual sufre una pérdida muy pequeña de actividad, aunque de forma muy rápida, después de la cual su actividad permanece prácticamente constante. Estos resultados sugieren que el mecanismo para la desactivación del catalizador debería ser diferente para los distintos tipos de catalizadores considerados, aspecto que debería quedar reflejado en sus respectivos parámetros de desactivación.

Los parámetros de desactivación: constante de desactivación ( $k_{md}$ ) y orden de desactivación ( $m$ ) que aparecen en la ecuación de desactivación (Ec. 5.62), presentan efectos inversos sobre el grado de conversión. Un valor alto para la constante de desactivación provoca una acusada disminución del grado de conversión en función del TOS, mientras que un valor alto para el orden de desactivación produce una estabilización en el grado de conversión en función del TOS, efectos que en definitiva resultan contrapuestos. Así, los parámetros de desactivación presentados en Tablas 5.1.10-5.1.13 para la cinética de pseudo-primer orden están en concordancia con este

comportamiento que acabamos de discutir. Se observa que las constantes de desactivación para la zeolita BETA son superiores a las que presenta la zeolita USY-24.46, y que el orden de desactivación también resulta sensiblemente superior al que presentan las dos zeolitas USY. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que en la zeolita BETA, con una estructura sin supercavidades y con menor abertura de poro que las zeolitas USY, la influencia del bloqueo de poros, producido por el coque y sus precursores, sobre la actividad es mayor. Este aspecto queda todavía más resaltado en el caso de la zeolita ZSM-5, la cual presenta unos valores muy altos de los parámetros de desactivación, tal vez como mero resultado de los ajustes y posiblemente sin sentido físico, pero justificando el comportamiento de un catalizador que pierde una parte muy pequeña de su actividad en los primeros instantes de reacción y posteriormente se estabiliza, permaneciendo su actividad prácticamente constante a medida que aumenta el TOS. Las particulares características estructurales de esta zeolita, con poros de tipo medio y canales bidireccionales, hacen que el taponamiento de los poros tenga una influencia específica sobre la actividad del catalizador al restringir el acceso a los centros activos en el interior del catalizador, provocando un aumento en el orden de desactivación (Orchillés, 1984; Corma & col., 1985 [c]; Abbot & Wojciechowski, 1989 [b]).

Para poder estudiar la influencia de la longitud de la cadena de la parafina reactante sobre la velocidad de desactivación del catalizador es necesario contemplar el efecto conjunto de  $k_{md}$  y  $m$  ya que, como se ha citado previamente, ambos parámetros presentan efectos contrarios sobre la desactivación. Para ello se ha estudiado la disminución de conversión ( $-\Delta X$ ) obtenida al simular el grado de conversión ( $X$ ) en función del TOS mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden y desactivación dependiente con los parámetros obtenidos en las Tablas 5.1.10-5.1.13. En todos los casos hemos fijado un TOS final de 600 segundos y hemos partido de conversiones iniciales del 90% y del 30%. Los resultados se muestran en la Figura 5.1.28 para los diferentes reactantes y catalizadores. Las dos representaciones permiten afirmar que el aumento de la longitud de la cadena de la parafina reactante provoca un aumento en la desactivación de los catalizadores USY-24.46 y USY-24.31, mientras que en la zeolita BETA se produce un efecto inverso y la zeolita ZSM-5 no se encuentra prácticamente afectada por dicha variable.

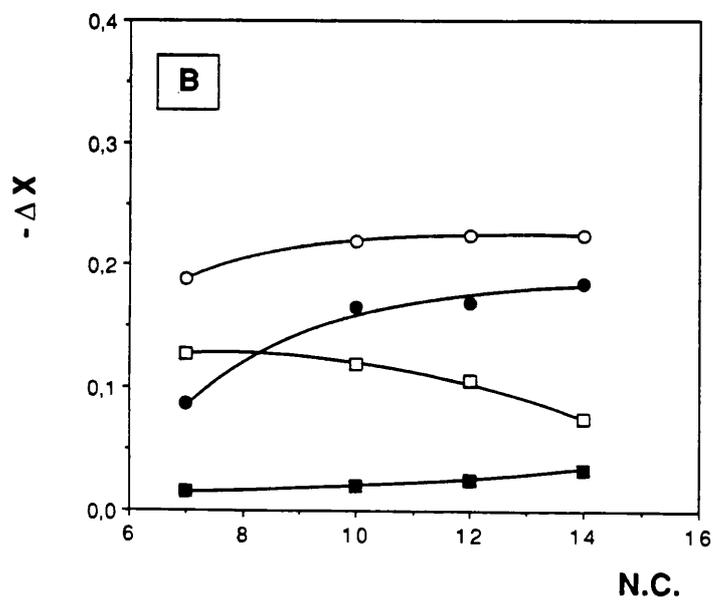
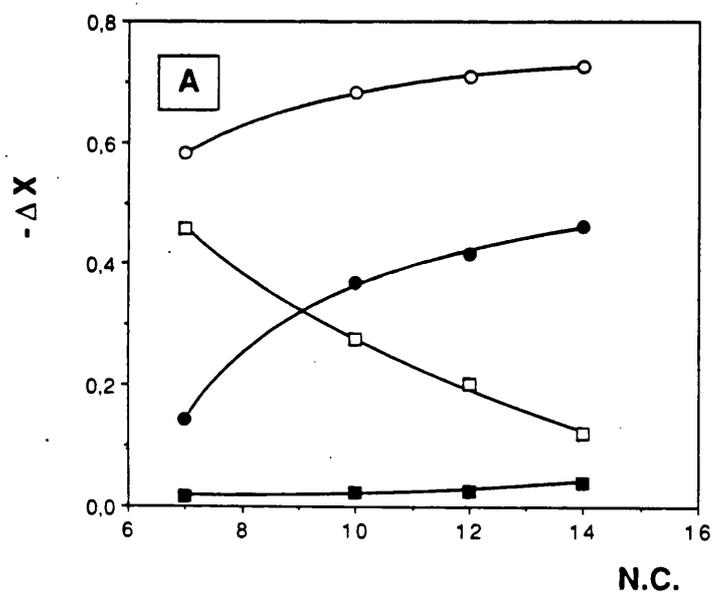
FIGURA 5.1.28

Pérdida de conversión instantánea ( $-\Delta X$ ) para  $TOS=600$  s. vs. número de átomos de la parafina reactante (N.C.)

Catalizador  $\rightarrow$   $\circ$  USY-24.46,  $\bullet$  USY-24.31,  $\square$  BETA,  $\blacksquare$  ZSM-5

A- Conversión inicial  $X_0=0.9$

B- Conversión inicial  $X_0=0.3$



### 5.1.3.2 Efecto sobre la actividad.

Tal como ha quedado establecido anteriormente, existe una gran concordancia entre las constantes cinéticas globales de craqueo ( $k_t$ ) determinadas en ausencia de desactivación, esto es a TOS=0 s (Tablas 5.1.1-5.1.4), y las que se obtienen al ajustar los datos de conversión afectados por la desactivación al modelo cinético de pseudo-primer orden y desactivación dependiente (Tablas 5.1.10-5.1.13). Este hecho sirve para validar en parte el modelo de desactivación propuesto, a la vez que aumenta la fiabilidad de los valores de las constantes cinéticas obtenidas.

A partir de los valores de las constantes cinéticas  $k_t$  ( $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ) presentadas en las Tablas 5.1.10-5.1.13 puede deducirse que la actividad de craqueo por unidad de masa de catalizador sigue el orden  $USY-24.46 \approx BETA > ZSM-5 > USY-24.31$ . Si por otra parte, y con el fin de tener en cuenta la cristalinidad de las muestras, normalizamos las constantes cinéticas obtenidas teniendo en cuenta el área superficial (BET) de los diferentes catalizadores (Apartado 3.2.1), asignando un 100% de cristalinidad a la zeolita USY-24.46 con un área superficial de  $674 m^2/g$ , se sigue observando el mismo orden en las actividades de craqueo (Tabla 5.1.14).

**TABLA 5.1.14**

*Constantes cinéticas de craqueo  $k_t$  normalizadas ( $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ).*

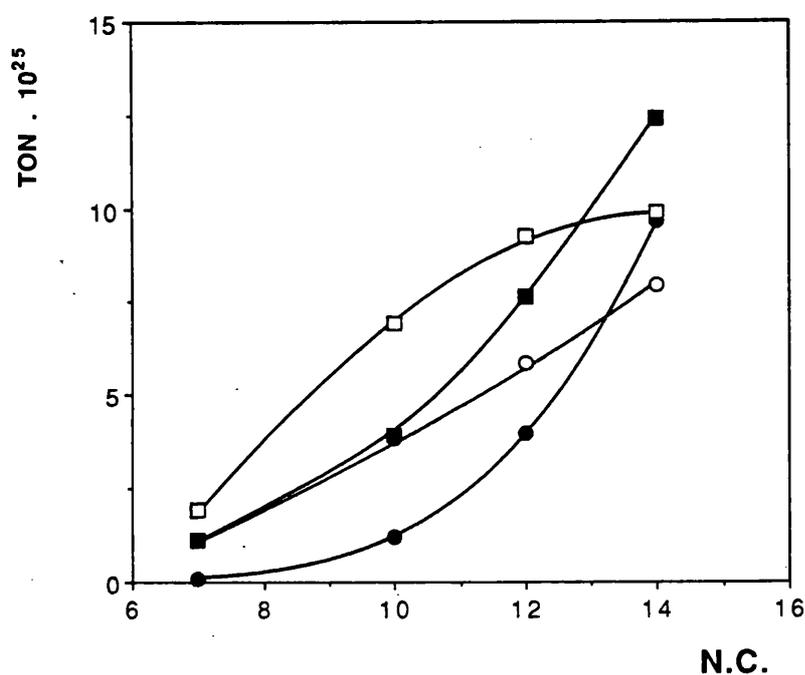
REACTANTE	CATALIZADOR			
	USY-24.46	USY-24.31	BETA	ZSM-5
$C_7$	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$
$C_{10}$	$3,75 \cdot 10^{-1}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$4,64 \cdot 10^{-1}$	$8,93 \cdot 10^{-2}$
$C_{12}$	$5,70 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$6,21 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$
$C_{14}$	$7,75 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^{-1}$	$6,61 \cdot 10^{-1}$	$2,89 \cdot 10^{-1}$

Sin embargo, si se calcula la actividad de craqueo por centro activo, denominada "Turnover Number" (TON), dividiendo las constantes cinéticas normalizadas por el número de aluminios estructurales por unidad de masa de zeolita ( $Al_{fw}$ ), determinados a partir de la relación Si/Al estructural y la fórmula química de la celda unidad de la zeolita, el orden de actividades se altera en la secuencia  $BETA > ZSM-5 > USY-24.46 > USY-24.31$  (Fig. 5.1.29).

FIGURA 5.1.29

**TON ( $m^3 \cdot Al_{fw}^{-1} \cdot s^{-1}$ ) por átomo de aluminio estructural ( $Al_{fw}$ ) vs. número de átomos de la parafina reactante (N.C.)**

Catalizador → ○ USY-24.46, ● USY-24.31, □ BETA, ■ ZSM-5



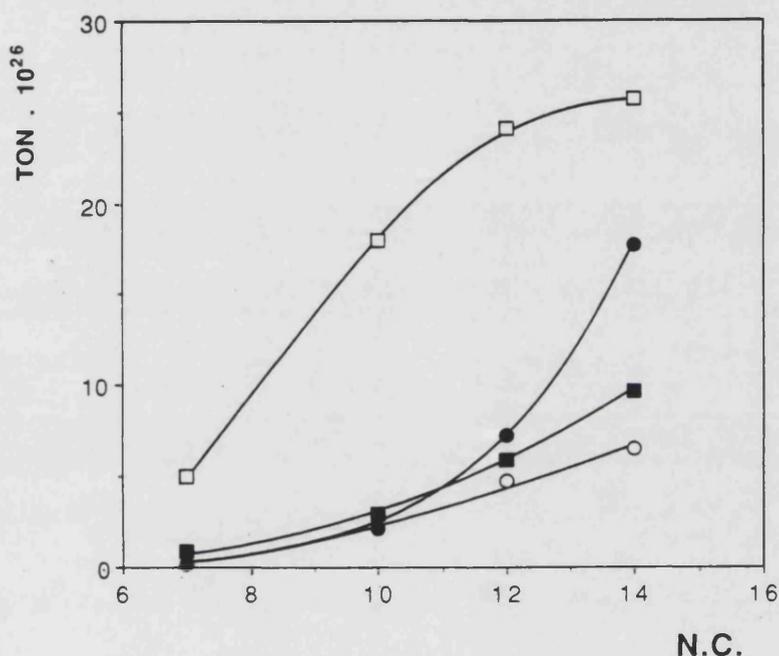
Este comportamiento puede indicar que la fracción de centros que permanecen activos después del proceso de activación de la zeolita es superior en la BETA que en la ZSM-5, USY-24.46 y USY-24.31.

Una posible alternativa del procedimiento anterior para determinar la actividad catalítica por centro, consiste en dividir la constante cinética de craqueo por el número de moléculas de ion piridinio adsorbido por gramo de catalizador tras una desorción a 250 °C y  $10^{-4}$  Torr (Tabla 3.2.2). De esta forma se obtiene un TON más representativo al asignar la actividad catalítica tan sólo a los centros Brønsted de elevada fuerza ácida, que son en definitiva los responsables de la actividad de craqueo. En la Figura 5.1.30 aparece representado el TON por ion piridinio en función de la longitud de la cadena de la parafina reactante. Sobre la gráfica se observa como la actividad por centro Brønsted fuerte sigue el orden BETA > USY-24.31 > ZSM-5 > USY-24.46.

FIGURA 5.1.30

$TON (m^3 \cdot ion \text{ piridinio}^{-1} \cdot s^{-1})$  por molécula de ion piridinio vs. número de átomos de la parafina reactante (N.C.)

Catalizador  $\rightarrow$   $\circ$  USY-24.46,  $\bullet$  USY-24.31,  $\square$  BETA,  $\blacksquare$  ZSM-5



A partir de trabajos previos (Lago & col., 1986; Corma & col., 1987 [b]), cabría esperar que la actividad por centro ( $Al_{fw}$ ) siguiera el orden  $ZSM-5 > BETA > USY-24.31 > USY-24.46$ . El hecho de que los valores obtenidos sean más pequeños para la zeolita ZSM-5 que para la BETA puede indicar que la zeolita ZSM-5 haya sufrido, en términos relativos, una mayor desaluminización que la zeolita BETA durante el proceso de activación, en especial durante la calcinación. Además, en la zeolita BETA el efecto final de la "desaluminización" se puede disminuir como consecuencia de la reversibilidad parcial del proceso (Bourgeat-Lami & col., 1992). Podría existir otra explicación para este comportamiento irregular. En la zeolita ZSM-5 los procesos de craqueo suceden a través de reacciones protolíticas monomoleculares (Haag & Dessau, 1984), mientras que en las zeolitas BETA y USY la coexistencia de reacciones mono y bimoleculares es evidente (Corma & col., 1987 [b]). Consecuentemente en las zeolitas BETA y USY la actividad por centro puede resultar distorsionada

dado que las constantes cinéticas obtenidas de los ajustes promedian el efecto de los dos mecanismos.

Por otra parte, en la comparación del TON de las zeolitas USY mostrados en la Figura 5.1.30, se observa como para el n-Heptano la actividad por centro es prácticamente la misma, pero a medida que aumenta la longitud de la cadena de la parafina, el TON de la zeolita más desaluminizada (USY-24.31) es superior al de la zeolita USY-24.46. Este fenómeno ya ha sido observado en otros estudios de craqueo de n-Heptano y gasóleos sobre diversas zeolitas de tipo Y sometidas a diferentes tratamientos de desaluminización (Corma & col., 1988 [a]; Martínez, 1990). Según estos investigadores, el TON mostrado en el craqueo de n-Heptano por diversas zeolitas USY (tratadas con vapor) y determinado a partir de datos de adsorción de piridina es independiente de la relación Si/Al de la zeolita, esto es de su grado de desaluminización; de tal forma que la molécula de piridina correlaciona adecuadamente la actividad al craqueo de una molécula relativamente pequeña como el n-Heptano. Sin embargo, en el craqueo de gasóleo, con moléculas reactantes sensiblemente más grandes, la actividad determinada con piridina, no correlaciona adecuadamente la actividad del craqueo de gasóleo el cual, debido a dificultades difusionales, reacciona principalmente sobre la superficie del cristal. En estas circunstancias el catalizador que presenta una mayor proporción de mesoporos (17-300 Å) frente a los microporos (< 17 Å) ofrece una mayor accesibilidad a las moléculas de gran tamaño y en definitiva proporciona una mayor actividad de craqueo.

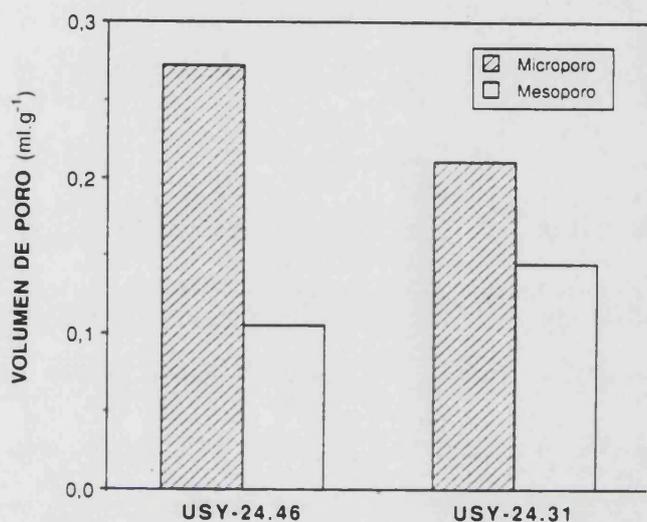
A partir de técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno se ha determinado el volumen de poro en la región de microporo y de mesoporo para las zeolitas USY (Figura 5.1.31). En esta figura puede observarse como en la zeolita más desaluminizada (USY-24.31), la reducción de la proporción de microporo se realiza a expensas del aumento de la proporción de mesoporo, mejorando la accesibilidad y en consecuencia aumentando la actividad por centro en dicha zeolita. Este efecto se hace tanto más notable cuanto mayor es la molécula reactante como se observa en la Figura. 5.1.30. Posiblemente sea también ésta, la razón por la cual la zeolita ZSM-5 con importantes restricciones difusionales tenga una actividad por centro inferior a la mostrada por la zeolita USY-24.31 y de forma más clara para el n-Tetradecano.

FIGURA 5.1.31

Volumen de poro en zeolitas USY ( $\text{ml.g}^{-1}$ ).

Microporo  $D_p < 17 \text{ \AA}$

Mesoporo  $17 < D_p < 300 \text{ \AA}$



Si se estudia la influencia de la longitud de la cadena de la parafina reactante sobre la actividad de craqueo a partir de las constantes cinéticas de las Tablas 5.1.10-5.1.13, se deduce que al aumentar el número de átomos de carbono del hidrocarburo parafínico aumenta la actividad en todos los catalizadores. Este hecho ha sido relacionado con el número estadístico de posibilidades de craqueo en la molécula de n-alcano (Voge, 1958; Nace, 1969 [a]), de tal forma que a medida que aumenta la longitud de la cadena, lo hace también el número de posibilidades de rotura de la misma y por lo tanto su potencial reactividad. Por consiguiente, si se estudia la velocidad de craqueo por enlace craqueable, dividiendo la constante cinética de craqueo por el número de posibilidades de rotura con el mecanismo protolítico (NC-1 enlaces C-C) y con el mecanismo de  $\beta$ -escisión (NC-2 carbonos secundarios), siendo NC el número de átomos de carbono del n-alcano reactante, cabría esperar que dicho parámetro permaneciera constante e independiente del número de átomos de carbono del n-alcano reactante. Sin embargo y contrariamente a lo esperado, si se analizan las velocidades de craqueo por enlace craqueable experimentales presentadas en la Tabla 5.1.15, se observa que dicho parámetro aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena para los dos mecanismos considerados. Este comportamiento ya fue observado por Voge (1958) y Nace (1969 [a]) quienes lo justificaron con el incremento de la adsorción que se produce en el n-alcano

sobre la superficie catalítica al aumentar la longitud de su cadena. Recientemente Groten & Wojciechowski (1993) han ofrecido una explicación alternativa basándose en la existencia de reacciones bimoleculares, las cuales alteran los valores de las constantes cinéticas calculadas a partir de una expresión cinética de pseudo-primer orden.

TABLA 5.1.15

Velocidades de craqueo normalizadas por enlace craqueable \* ( $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ).

REACTANTE	CATALIZADOR			
	USY-24.46	USY-24.31	BETA	ZSM-5
C <sub>7</sub>	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
C <sub>10</sub>	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
C <sub>12</sub>	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
C <sub>14</sub>	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

\* Protolítico: NC-1 enlaces craqueables (enlaces C-C).

REACTANTE	CATALIZADOR			
	USY-24.46	USY-24.31	BETA	ZSM-5
C <sub>7</sub>	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
C <sub>10</sub>	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
C <sub>12</sub>	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
C <sub>14</sub>	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

\* β-escisión: NC-2 enlaces craqueables (carbonos secundarios).

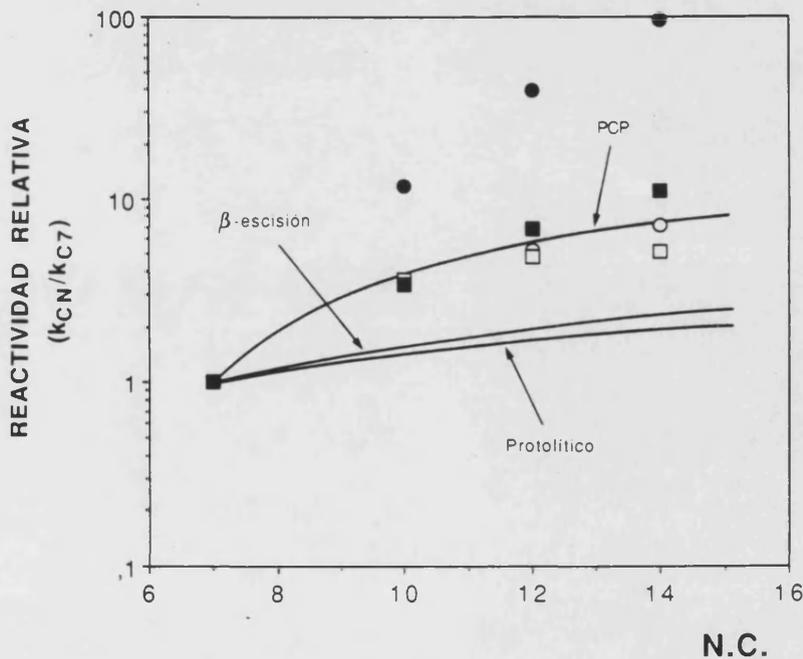
Por otra parte, la reactividad del n-alcano en función de la longitud de su cadena puede estudiarse también dividiendo la constante cinética de craqueo del n-alcano por la constante cinética de craqueo del n-Heptano para los diferentes catalizadores ( $k_{CN}/k_{C7}$ ), obteniendo de esta forma las reactividades relativas referidas al n-Heptano de los distintos n-alcanos sobre los diferentes catalizadores (Figura 5.1.32). Si además se representan esas mismas reactividades relativas teóricas

para el mecanismo de craqueo protolítico ( $[NC-1]/[7-1]$ : Constante cinética de velocidad proporcional a NC-1 enlaces C-C craqueables) y para el mecanismo de  $\beta$ -escisión ( $[NC-2]/[7-2]$  : Constante cinética de velocidad proporcional a NC-2 carbonos secundarios), se observa (Figura 5.1.32) que ni el mecanismo protolítico ni el de  $\beta$ -escisión ni ninguna combinación de ambos reproducen el comportamiento real de los catalizadores. Recientemente, Sie (1992; 1993 [a]) ha propuesto un mecanismo de craqueo de n-alcenos a partir de la participación de anillos ciclopropil protonados (PCP) como especies carbenias intermedias en la reacción de craqueo. Según este mecanismo, la constante cinética de velocidad para el craqueo del hidrocarburo es proporcional a  $[NC-6]$ , y por lo tanto la reactividad relativa referida al n-Heptano sería  $([NC-6]/[7-6])$ . En la Figura 5.1.32 aparece representada la reactividad relativa según este mecanismo.

FIGURA 5.1.32

*Reactividades relativas teóricas y experimentales de los n-alcenos vs. número de átomos de la parafina reactante (N.C.)*

Catalizador  $\rightarrow$   $\circ$  USY-24.46,  $\bullet$  USY-24.31,  $\square$  BETA,  $\blacksquare$  ZSM-5



Sobre esta gráfica se observa como el mecanismo de craqueo mediante PCP explicaría el comportamiento reactivo de los catalizadores USY-24.46, BETA y ZSM-5 aunque no justificaría adecuadamente el de la zeolita USY-24.31. Ahora bien, las curvas teóricas que aparecen en la Figura 5.1.32 deben ser consideradas con ciertas reservas. En primer lugar, se han obtenido teniendo en cuenta la rotura de especies adsorbidas (iones carbonios y carbenios) como etapa controlante, lo cual puede ser cierto en el caso del craqueo protolítico, pero no en el caso de las etapas bimoleculares. En estas últimas, se considera como etapa controlante la formación de iones carbenio mediante transferencia de hidruro (Haag & Dessau, 1984; Riekert & Zhou, 1992; Luk'yanov & col., 1994), y eso anularía la validez de la proporcionalidad respecto a (NC-2) y a (NC-6) en las reacciones de  $\beta$ -escisión y PCP's respectivamente. En segundo lugar, para la generación de las curvas teóricas se han considerado igualmente probables todas las posibles roturas, lo que no está totalmente probado. Todas estas consideraciones podrían explicar las situaciones anómalas producidas por los catalizadores ZSM-5 y USY-24.31 en la Figura 5.1.32. El comportamiento de la zeolita USY-24.31 no puede explicarse mediante ninguna de las predicciones, mientras que la zeolita ZSM-5 se ajusta a la curva (NC-6) cuando en realidad debería hacerlo a la curva (NC-1) dado que sobre la misma, el craqueo de n-alcanos se produce fundamentalmente por rotura protolítica monomolecular (Haag & Dessau, 1984; Lombardo & col., 1988; Krannila & col., 1992).

## **5.2 ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS. REFORMULACION DE COMBUSTIBLES.**

En los próximos años, la gasolina reformulada (RFG) deberá presentar una disminución en su presión de vapor (RVP) y en su contenido de aromáticos, a la vez que aumentar su contenido de oxígeno mediante agentes de mezcla. La producción de gasolina reformulada requerirá altas cantidades de compuestos oxigenados, especialmente MTBE y TAME, y probablemente provocará también el incremento de la producción de gasolina de alquilación. Estas modificaciones precisarán de altas cantidades de hidrocarburos en las fracciones C3-C5.

Como se ha argumentado en el capítulo de la Introducción se puede pensar en el craqueo catalítico (FCC) como el proceso clave para hacer frente a la actual y futura producción de combustibles reformulados, mediante una adecuada combinación de catalizadores y condiciones de operación.

El dispositivo experimental diseñado en la presente investigación nos ha permitido hacer un seguimiento fiel de los rendimientos y selectividades a productos, parámetros cuyo conocimiento resulta fundamental para realizar una adecuada actuación en la reformulación de combustibles.

En el presente apartado se discutirá la influencia de las variables de operación, longitud de la cadena de la parafina reactante y tipo de catalizador sobre la selectividad de los productos, haciendo especial hincapié en aquellos que afectan a la RFG.

### 5.2.1 RENDIMIENTO DE PRODUCTOS - CURVAS DE SELECTIVIDAD.

Las curvas de selectividad se pueden obtener a partir de la representación de los rendimientos molares de un determinado producto  $j$  ( $R_{molj}$ ) frente al grado de conversión. Las curvas de selectividad en ausencia de desactivación, en aquellos catalizadores que la sufren, constituyen una importante ayuda para comprender el comportamiento selectivo de un catalizador al evitar la complicación adicional que suponen los efectos de la desactivación sobre éste. Por otra parte, a partir de estas curvas se pueden obtener las selectividades iniciales, las cuales constituyen una importante fuente de información para la elucidación de los esquemas reactivos.

#### 5.2.1.1 Rendimiento vs. grado de conversión medio ( $\bar{X}$ ).

##### Método de las OPE's.

Este procedimiento fue desarrollado por Campbell y Wojciechowski (1970) para estudiar el comportamiento de catalizadores que sufrían desactivación en reactores de lecho fijo.

En cualquier proceso catalítico la selectividad de cada uno de los productos de reacción viene influenciada por la desactivación del catalizador y por la presencia de reacciones secundarias. En este sentido, si se representa el rendimiento molar medio ( $\bar{R}_{mol}$ ) de los productos frente al grado de conversión medio ( $\bar{X}$ ), para cada relación Cat/Oil definida por la Ec.[5.64], se obtiene un conjunto de curvas de selectividad como el que se muestra en la Figura 5.2.1 (Corma & Wojciechowski, 1982).

$$\text{Cat/Oil} = \frac{W}{F_{A0} t_f M_A} \quad [\text{kg cat} \cdot \text{kg react}^{-1}] \quad [5.64]$$

donde:

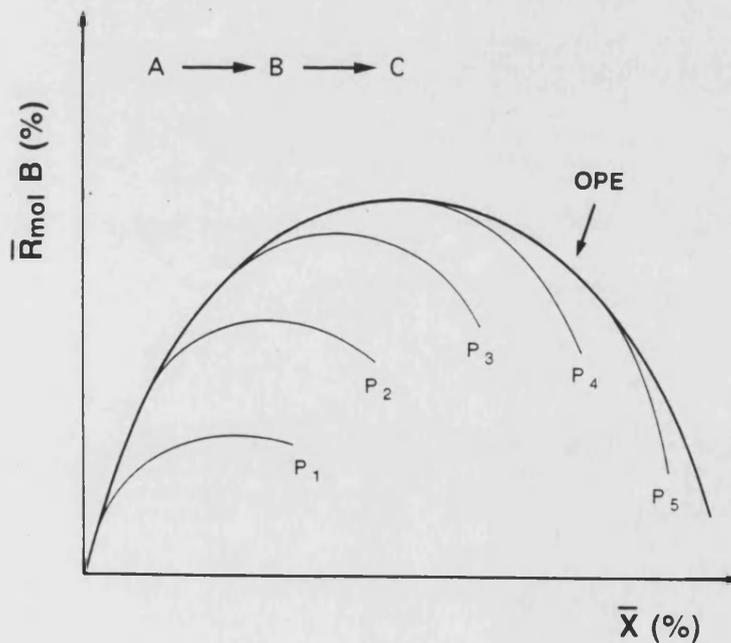
$W$	Masa total de catalizador en el lecho fijo.
$F_{A0}$	Caudal molar de reactante a la entrada del reactor.
$t_f$	Tiempo final de alimentación.
$M_A$	Masa molecular del reactante.

El sistema de curvas antes mencionado determina una envolvente denominada OPE (Optimum Performance Envelope), que representa el comportamiento del catalizador en ausencia de la desactivación. La OPE puede obtenerse de forma teórica a relaciones Cat/Oil infinitas o, de forma aproximada, a partir de los datos de experimentos a tiempos de reacción ( $t_f$ ) cortos, donde los efectos de la desactivación del catalizador son pequeños (Best & Wojciechowski, 1977). Una vez generadas las curvas OPE será posible estudiar el comportamiento selectivo de cada uno de los productos en el craqueo catalítico, sin la confusión originada por los efectos de la desactivación del catalizador.

FIGURA 5.2.1

*Curvas de selectividad para un producto primario inestable.  
Sistema con desactivación (Conversiones medias).*

Cat/Oil :  $P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5$



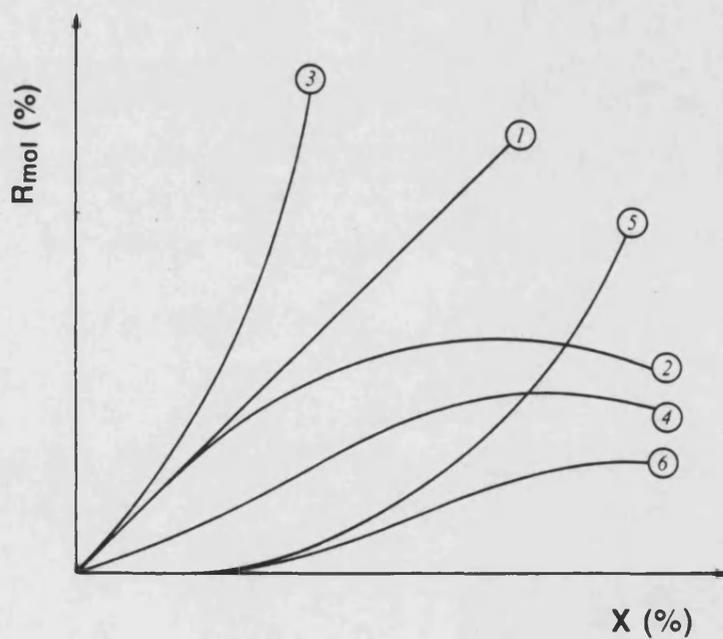
Existen casos en los que la OPE coincide con las curvas de selectividad a Cat/Oil constante, lo cual indica que la desactivación del catalizador no modifica la selectividad del producto puesto que, para un grado de conversión determinado, se obtiene el mismo rendimiento para diferentes valores del tiempo final de reacción ( $t_f$ ).

En la Figura 5.2.2 se han representado la forma de las curvas OPE para diferentes tipos de productos: primario (P), secundario (S: que proviene de reacciones secundarias), estable (E: no desaparece por reacciones secundarias) e inestable (I: participa en reacciones secundarias) (Corma & Wojciechowski, 1982).

La pendiente en el origen de la curva OPE de un producto determina la selectividad inicial de dicho producto y representa la relación entre la velocidad inicial de formación del mismo y la velocidad inicial de desaparición del reactante. En el caso de un producto primario dicha pendiente toma un valor no nulo, mientras que para los productos secundarios vale cero.

FIGURA 5.2.2

*Tipos de OPE - Comportamiento de los productos\**



\* [1] Producto primario estable. [2] Producto primario inestable. [3] Producto primario+secundario estable. [4] Producto primario+secundario inestable. [5] Producto secundario estable. [6] Producto secundario inestable.

### 5.2.1.2 Rendimiento vs. grado de conversión instantáneo (X). Selectividades a tiempo de reacción cero (TOS=0).

La técnica experimental desarrollada en la presente investigación origina un método alternativo para la determinación de la OPE directamente de los datos obtenidos en ausencia de desactivación (muestras a TOS=0), a la vez que permite hacer un seguimiento de la selectividad de un producto en función del tiempo de reacción, a medida que aumenta la desactivación, para un tiempo de contacto  $\tau$  constante.

En la Figura 5.2.3 se muestra el comportamiento simulado de un producto primario+secundario estable afectado por una desactivación dependiente de acuerdo con el esquema reactivo propuesto. En esta figura se observa la evolución del rendimiento del producto frente al grado de conversión instantáneo (X), para un tiempo de contacto  $\tau$  constante a medida que aumenta el tiempo de reacción TOS (Figura 5.2.3-I), así como para un tiempo de reacción TOS constante a medida que aumenta el tiempo de contacto  $\tau$  (Figura 5.2.3-II). Sobre estas Figuras la selectividad inicial se determina a partir de la pendiente de la tangente trazada sobre la curva correspondiente a TOS=0 en el origen  $(dR/dx)_{x=0}$ . La selectividad global instantánea puede calcularse dividiendo el rendimiento por el grado de conversión instantáneo obtenidos a un  $\tau$  y TOS dados.

La desactivación del catalizador puede afectar de distinta forma a la selectividad de un determinado producto. En la Figura 5.2.4 se representan los diferentes efectos de la desactivación sobre el rendimiento y la selectividad de un producto secundario inestable. Se produce un efecto positivo de la desactivación sobre la selectividad en el caso de que al aumentar la desactivación, al aumentar el TOS, aumente también su rendimiento en relación al que presenta con el mismo grado de conversión instantáneo sobre la curva a TOS=0 (Figura 5.2.4-I). Si por el contrario, al aumentar la desactivación se produce un descenso de dicho rendimiento, el efecto de la desactivación es negativo (Figura 5.2.4-II). Por último, cabe la posibilidad de que la desactivación no afecte a la selectividad, en este caso todas las curvas a  $\tau$  constante quedan superpuestas sobre la curva a TOS=0, obteniéndose para un grado de conversión determinado el mismo rendimiento para diferentes valores de  $\tau$  y TOS (Figura 5.2.4-III).



FIGURA 5.2.3 cont.

II- Tiempo de reacción (TOS) constante.

$$TOS_0=0 < TOS_1 < TOS_2 < TOS_3 < TOS_4$$

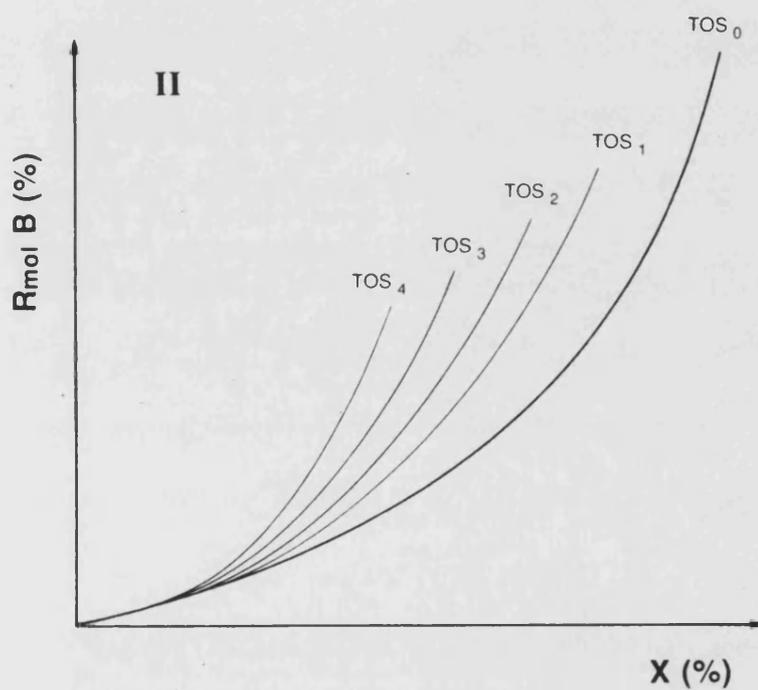
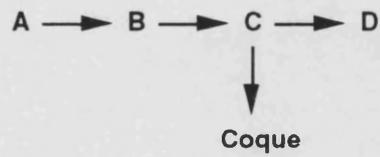


FIGURA 5.2.4

*Efectos de la desactivación. Curvas de selectividad simuladas.  
Producto primario inestable (B) según el esquema reactivo:*



Tiempo de contacto ( $\tau$ ) constante.  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$

Tiempo de reacción (TOS) constante.  $TOS_0=0 < TOS_1 < TOS_2$

( $\tau$ ) constante:  $TOS_0=0$  ●,  $TOS_1$  ■,  $TOS_2$  \*.

I- Efecto positivo.

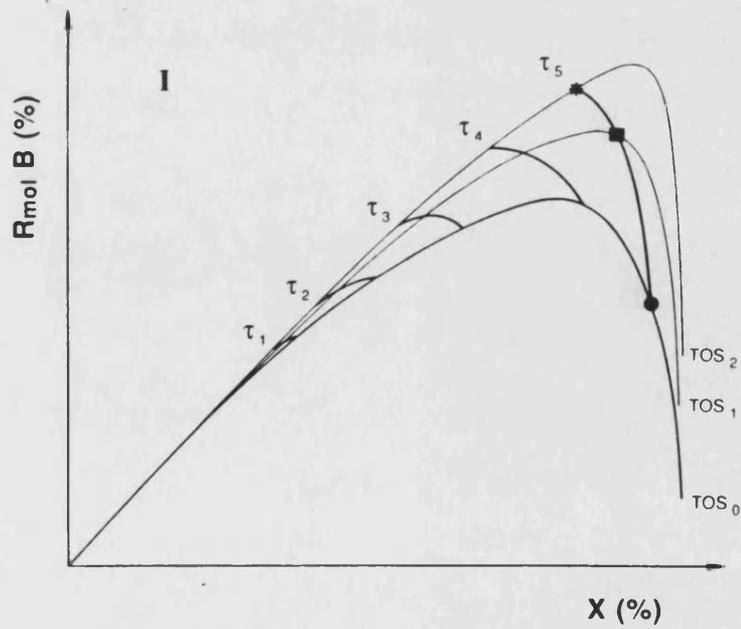
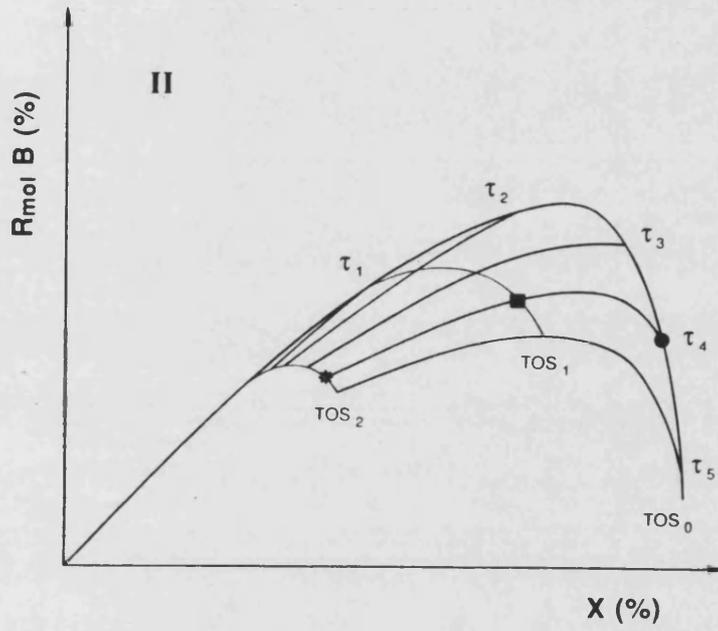
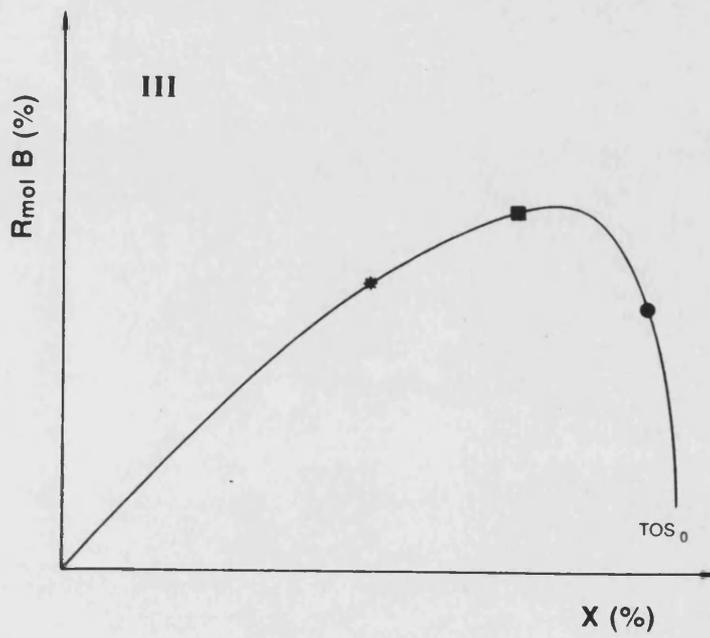


FIGURA 5.2.4 cont.

II- Efecto negativo.



III- Efecto nulo.



#### **5.2.1.3 Curvas experimentales de selectividad.**

Siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado anterior se han construido las curvas experimentales de selectividad a partir de los rendimientos molares de cada producto obtenidos para cada combinación de reactante ( $n_{C_7}$ ,  $n_{C_{10}}$ ,  $n_{C_{12}}$ ,  $n_{C_{14}}$ ) y catalizador (USY-24.46, USY-24.31, BETA, ZSM-5) presentados en las Tablas 4.2.17-4.2.80.

En la Figura 5.2.5 se muestran a modo de ejemplo dos gráficas correspondientes a las curvas de selectividad de un producto primario+secundario estable y de un producto primario inestable. En el Apéndice 7.2 aparecen algunas representaciones más de las curvas de selectividad obtenidas en la presente investigación.

#### **5.2.1.4 Selectividades iniciales y comportamiento de los productos de reacción.**

Tal como se ha descrito en los Apartados 5.2.1.1 y 5.2.1.2, las selectividades iniciales se pueden determinar a partir de la pendiente de la tangente trazada sobre la curva a TOS=0 en el origen. En las Tablas 5.2.1-5.2.4 aparecen las selectividades iniciales de cada producto obtenidas al craquear los distintos reactantes sobre los diferentes catalizadores. En las mismas, se han incluido también las selectividades atómicas de carbono (C) e hidrógeno (H), así como el tipo de comportamiento del producto en cuestión.

FIGURA 5.2.5

*Curvas experimentales de selectividad.*

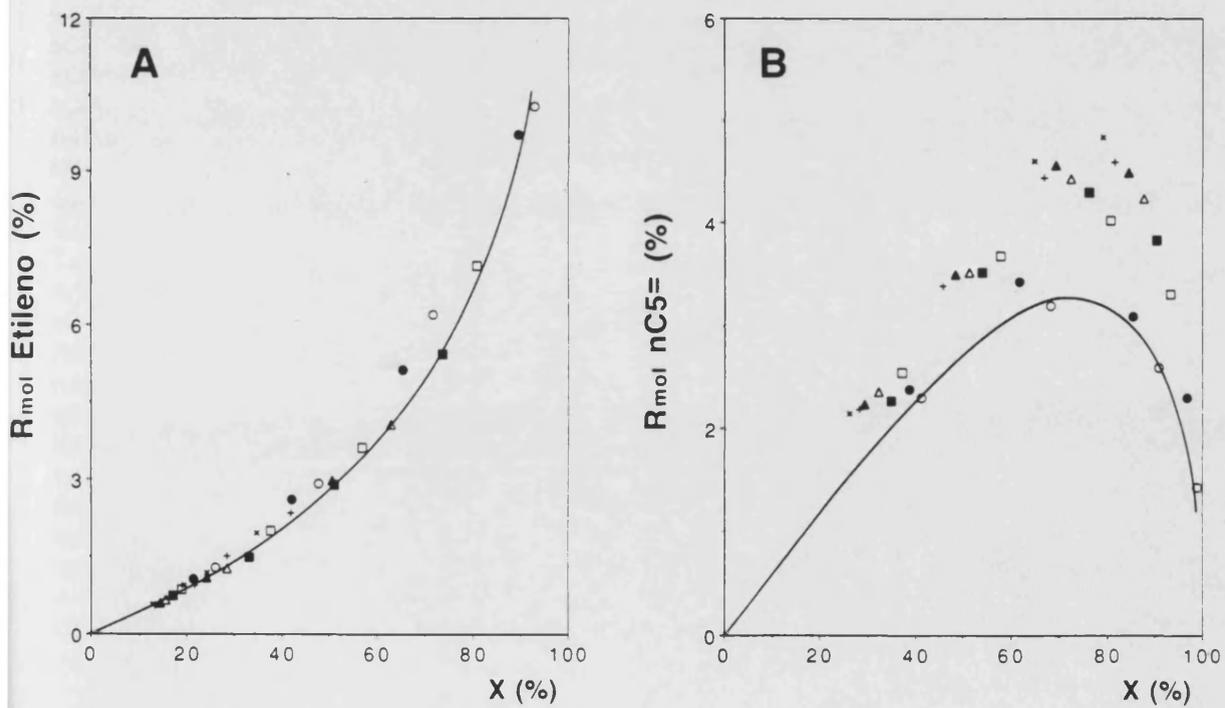
A- Craqueo de n-Heptano sobre catalizador USY-24.46.

Rendimientos molares de Etileno \*.

B- Craqueo de n-Decano sobre catalizador BETA.

Rendimientos molares de nC5= \*\*.

TOS [s] → ○ 0, ● 6, □ 18, ■ 39, △ 90, ▲ 180, + 330, × 600.



\* Producto primario+secundario estable (P+SE).

\*\* Producto primario inestable (PI).

TABLA 5.2.1

Selectividades Molares Iniciales y Tipo de productos // Catalizador: USY-24.46.

Componente	n-Heptano		n-Decano		n-Dodecano		n-Tetradecano	
	Si	Tipo*	Si	Tipo*	Si	Tipo*	Si	Tipo*
Hidrógeno	-	-	-	-	-	-	-	-
Metano	0,0135	P+S E	0,0099	P+S E	0,0093	P+S E	0,0068	P+S E
Etano	0,0199	P+S E	0,0106	P+S E	0,0086	P+S E	0,0079	P+S E
Etileno	0,0429	P+S E	0,0628	P+S E	0,0657	P+S E	0,0701	P+S E
Propano	0,4741	P+S E	0,2859	P+S E	0,2586	P+S E	0,2366	P+S E
Propileno	0,6237	PI	0,6534	PI	0,7304	PI	0,7536	P+S I
n-Butano	0,1799	PE	0,1462	P+S E	0,1386	P+S E	0,1297	P+S E
i-Butano	0,2773	P+S E	0,2411	P+S E	0,2296	P+S E	0,2016	P+S E
nC4=	0,2011	PI	0,2448	PI	0,3909	PI	0,4524	PI
i-Buteno	0,1327	PI	0,1508	PI	0,2186	PI	0,2580	PI
n-Pentano	0,0173	PI	0,0536	PI	0,0583	PI	0,0626	PI
i-Pentano	0,0288	P+S I	0,1739	P+S I	0,2072	P+S I	0,2145	P+S I
nC5=	0,0087	PI	0,0878	PI	0,1109	PI	0,1404	PI
bC5=	0,0193	PI	0,1663	PI	0,2079	PI	0,2789	PI
n-Hexano	-	-	0,0301	PI	0,0343	PI	0,0451	PI
bC6	0,0005	P+S I	0,0819	PI	0,0894	PI	0,1173	PI
nC6=	-	-	0,0155	PI	0,0226	PI	0,0411	PI
bC6=	-	-	0,0456	PI	0,0765	PI	0,1335	PI
n-Heptano	-	-	0,0102	PI	0,0127	PI	0,0188	PI
bC7	-	-	0,0113	PI	0,0218	PI	0,0376	PI
C7=	-	-	0,0015	PI	0,0107	PI	0,0279	PI
Benceno	0,0000	SE	0,0009	P+S E	0,0011	P+S E	0,0016	P+S E
Tolueno	0,0017	P+S E	0,0058	P+S E	0,0069	P+S E	0,0087	P+S E
n-Octano	-	-	0,0024	PI	0,0090	PI	0,0134	PI
bC8	-	-	-	-	0,0043	PI	0,0053	PI
ArC8	0,0024	P+S I	0,0044	P+S I	0,0056	P+S I	0,0079	P+S I
n-Nonano	-	-	0,0095	PI	0,0035	PI	0,0084	PI
bC9	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC9	0,0000	SI	0,0096	PI	0,0118	PI	0,0152	PI
n-Decano	-	-	-	-	0,0012	PI	0,0058	PI
ArC10	-	-	0,0015	PI	0,0033	PI	0,0041	PI
n-Undecano	-	-	-	-	-	-	0,0011	PI
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm**	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
$\Sigma S_i$ At. C.	7,0011		10,0011		11,9992		14,0011	
$\Sigma S_i$ At. H.	16,0002		22,0022		25,9990		30,0022	

\* Producto Tipo: P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable.

\*\* Selectividad *másica* inicial.

TABLA 5.2.2

Selectividades Molares Iniciales y Tipo de productos // Catalizador: USY-24.31.

Componente	n-Heptano		n-Decano		n-Dodecano		n-Tetradecano	
	$S_i$	Tipo*	$S_i$	Tipo*	$S_i$	Tipo*	$S_i$	Tipo*
Hidrógeno	0,0517	PI	0,0722	PI	0,0814	PI	0,0882	PI
Metano	0,0922	PI	0,0105	P+SE	0,0088	P+SE	0,0049	P+SE
Etano	0,1505	PI	0,0152	P+SE	0,0093	P+SE	0,0054	P+SE
Etileno	0,0645	PI	0,0501	P+SE	0,0425	P+SE	0,0261	P+SE
Propano	0,3136	P+SE	0,2435	P+SE	0,1593	P+SE	0,1404	P+SE
Propileno	0,6224	PI	0,6438	PE	0,7034	PE	0,7318	PE
n-Butano	0,1756	PE	0,1347	P+SE	0,1411	P+SE	0,1442	P+SE
i-Butano	0,1449	P+SE	0,1353	P+SE	0,2173	P+SE	0,2229	P+SE
nC4=	0,2606	PI	0,2842	PI	0,4456	PI	0,5198	PI
i-Buteno	0,1736	PI	0,1516	PI	0,2376	PI	0,2768	PI
n-Pentano	0,0368	PI	0,0919	PI	0,0727	PI	0,0681	PE
i-Pentano	0,0417	PE	0,1254	P+SE	0,1451	P+SE	0,1699	P+SE
nC5=	0,0114	PI	0,0929	PI	0,1189	PI	0,1616	PI
bC5=	0,0297	PI	0,1755	PI	0,2404	PI	0,3138	PI
n-Hexano	0,0011	PI	0,0584	PI	0,0447	PI	0,0374	PI
bC6	0,0033	PI	0,0722	PI	0,0898	PI	0,1168	PI
nC6=	-	-	0,0316	PI	0,0372	PI	0,0452	PI
bC6=	-	-	0,0774	PI	0,0949	PI	0,1506	PI
n-Heptano	-	-	0,0197	PI	0,0181	PI	0,0125	PI
bC7	-	-	0,0107	PI	0,0254	PI	0,0355	PI
C7=	-	-	0,0027	PI	0,0141	PI	0,0336	PI
Benceno	-	-	0,0002	P+SE	0,0004	P+SE	0,0006	P+SE
Tolueno	0,0032	P+SE	0,0007	P+SE	0,0012	P+SE	0,0036	P+SE
n-Octano	-	-	0,0057	PI	0,0086	PI	0,0075	PI
bC8	-	-	0,0002	P+S I	0,0044	PI	0,0095	PI
ArC8	0,0006	P+SE	0,0021	P+SE	0,0046	P+SE	0,0111	P+SE
n-Nonano	-	-	0,0205	PI	0,0039	PI	0,0043	PI
bC9	-	-	-	-	0,0003	PI	0,0011	PI
ArC9	0,0000	S I	0,0023	P+S I	0,0031	P+S I	0,0067	P+S I
n-Decano	-	-	-	-	0,0016	PI	0,0026	PI
ArC10	-	-	0,0000	S I	0,0012	P+S I	0,0021	P+S I
n-Undecano	-	-	-	-	-	-	0,0012	PI
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm**	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
$\Sigma S_i$ At. C.	7,0006		9,9993		12,0005		14,0002	
$\Sigma S_i$ At. H.	16,0012		21,9990		26,0016		30,0006	

\* Producto Tipo: P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable.

\*\* Selectividad *másica* inicial.

TABLA 5.2.3

Selectividades Molares Iniciales y Tipo de productos // Catalizador: BETA.

Componente	n-Heptano		n-Decano		n-Dodecano		n-Tetradecano	
	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*
Hidrógeno	0,0969	PI	0,0987	PI	0,1215	PI	0,1244	PI
Metano	0,0331	P+SE	0,0315	P+SE	0,0299	P+SE	0,0203	P+SE
Etano	0,0309	P+SE	0,0224	P+SE	0,0105	P+SE	0,0079	P+SE
Etileno	0,0995	P+SE	0,1328	P+SE	0,1364	P+SE	0,1385	P+SE
Propano	0,4368	P+SE	0,4219	P+SE	0,3328	P+SE	0,3010	P+SE
Propileno	0,5781	PI	0,6531	PI	0,8270	PI	0,9145	PI
n-Butano	0,2106	PE	0,1945	P+SE	0,1924	P+SE	0,1913	P+SE
i-Butano	0,2085	P+SE	0,2376	P+SE	0,3521	P+SE	0,3806	P+SE
nC4=	0,2079	PI	0,2452	PI	0,3547	PI	0,4298	PI
i-Buteno	0,1515	PI	0,1662	PI	0,2318	PI	0,2937	PI
n-Pentano	0,0217	PI	0,0783	PI	0,0826	PI	0,0899	PI
i-Pentano	0,0186	P+SE	0,0864	P+SE	0,1002	P+SE	0,1150	P+SE
nC5=	0,0102	PI	0,0592	PI	0,0761	PI	0,1087	PI
bC5=	0,0226	PI	0,1273	PI	0,1603	PI	0,2244	PI
n-Hexano	0,0013	P+S I	0,0273	PI	0,0280	PI	0,0355	PI
bC6	0,0012	P+S I	0,0191	PI	0,0221	PI	0,0327	PI
nC6=	-	-	0,0091	PI	0,0111	PI	0,0197	PI
bC6=	0,0005	P+S I	0,0304	PI	0,0379	PI	0,0684	PI
n-Heptano	-	-	0,0064	PI	0,0084	PI	0,0088	PI
bC7	0,0022	PI	0,0061	PI	0,0080	PI	0,0141	PI
C7=	-	-	-	-	0,0051	PI	0,0156	PI
Benceno	0,0021	P+SE	0,0026	P+SE	0,0031	P+SE	0,0034	P+SE
Tolueno	0,0123	P+SE	0,0216	P+SE	0,0275	P+SE	0,0313	P+SE
n-Octano	-	-	0,0009	PI	0,0043	PI	0,0047	PI
bC8	-	-	-	-	0,0012	PI	0,0019	PI
ArC8	0,0047	P+SE	0,0232	P+SE	0,0286	P+SE	0,0301	P+SE
n-Nonano	-	-	0,0079	PI	0,0017	PI	0,0023	PI
bC9	-	-	-	-	-	-	0,0003	PI
ArC9	0,0013	P+SE	0,0107	P+SE	0,0118	P+SE	0,0123	P+SE
n-Decano	-	-	-	-	0,0002	PI	0,0014	PI
ArC10	-	-	0,0009	P+SE	0,0015	P+SE	0,0017	P+SE
n-Undecano	-	-	-	-	-	-	0,0007	PI
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque CnHm**	0,0000	SE	0,0154	P+SE	0,0163	P+SE	0,0172	P+SE
$\Sigma S_i$ At. C.	6,9995		10,0009		11,9998		14,0015	
$\Sigma S_i$ At. H.	16,0002		22,0020		25,9995		30,0030	

\* Producto Tipo: P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable.

\*\* Selectividad másica inicial.

TABLA 5.2.4

Selectividades Molares Iniciales y Tipo de productos // Catalizador: ZSM-5.

Componente	n-Heptano		n-Decano		n-Dodecano		n-Tetradecano	
	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*	<i>S<sub>i</sub></i>	Tipo*
Hidrógeno	0,1845	PI	0,2007	PI	0,2312	PI	0,2538	PI
Metano	0,0461	P+SE	0,0256	P+SE	0,0216	P+SE	0,0161	P+SE
Etano	0,2043	PE	0,0985	P+SE	0,0493	P+SE	0,0358	PE
Etileno	0,2377	P+SE	0,2418	P+SE	0,2509	P+SE	0,2524	P+SE
Propano	0,3392	P+SE	0,2427	P+SE	0,1857	P+SE	0,1427	P+SE
Propileno	0,7186	PI	1,0251	PI	1,2622	PI	1,3927	PI
n-Butano	0,1721	PE	0,1425	P+SE	0,1576	P+SE	0,1262	P+SE
i-Butano	0,0286	P+SE	0,0221	P+SE	0,0193	P+SE	0,0104	P+SE
nC4=	0,2617	PI	0,3692	PI	0,4354	PI	0,5011	PI
i-Buteno	0,1674	PI	0,2106	PI	0,2883	PI	0,3435	PI
n-Pentano	0,0176	PI	0,1138	PI	0,0965	PI	0,0878	PI
i-Pentano	0,0033	P+SE	0,0059	P+SE	0,0049	P+SE	0,0034	P+SE
nC5=	0,0155	PI	0,0588	PI	0,0752	PI	0,1215	PI
bC5=	0,0347	PI	0,1142	PI	0,1595	PI	0,2082	PI
n-Hexano	0,0000	SI	0,0823	PI	0,0761	PI	0,0729	PI
bC6	0,0000	SI	0,0000	SI	0,0000	SI	0,0000	SI
nC6=	0,0000	SI	0,0029	PI	0,0039	PI	0,0089	PI
bC6=	0,0000	SI	0,0084	P+SE	0,0097	P+SE	0,0249	P+SE
n-Heptano	-	-	0,0465	PI	0,0767	PI	0,0705	PI
bC7	0,0032	P+SE	0,0023	P+SE	0,0011	P+SE	0,0026	P+SE
C7=	-	-	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
Benceno	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
Tolueno	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
n-Octano	-	-	0,0068	PI	0,0547	PI	0,0659	PI
bC8	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
ArC8	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
n-Nonano	-	-	0,0103	PI	0,0226	PI	0,0545	PI
bC9	-	-	-	-	-	-	-	-
ArC9	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE	0,0000	SE
n-Decano	-	-	-	-	0,0027	PI	0,0333	PI
ArC10	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Undecano	-	-	-	-	-	-	0,0189	PI
n-Dodecano	-	-	-	-	-	-	0,0052	PI
n-Tetradecano	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> **	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ <i>S<sub>i</sub></i> At. C.	7,0006		10,0010		11,9994		14,0009	
Σ <i>S<sub>i</sub></i> At. H.	15,9990		22,0020		25,9988		30,0018	

\* Producto Tipo: P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable.

\*\* Selectividad *másica* inicial.

## 5.2.2 PARAMETROS QUE AFECTAN A LA SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS.

## 5.2.2.1 Variables de operación (X y TOS).

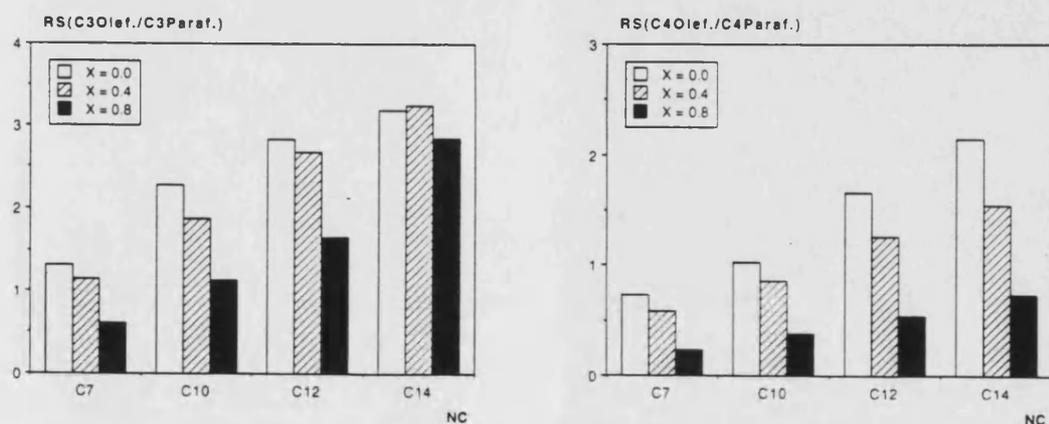
La relación olefina/parafina (O/P) en los productos de una reacción de craqueo es una medida de la tendencia de un determinado catalizador hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno (TH<sub>2</sub>) más que un indicador de las reacciones de transferencia de hidruro (TH') (Corma & col., 1994). Estas últimas reacciones afectarían más bien a la relación O/P en los primeros estadios de la reacción cuando la "superficie carbenia" todavía no se hubiera constituido plenamente (Corma & col., 1986).

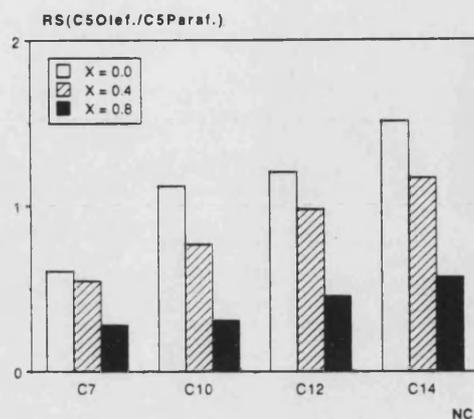
Las reacciones de TH<sub>2</sub> son reacciones consecutivas que producen la saturación de olefinas originadas en el craqueo primario. En este sentido, las olefinas aparecen generalmente como productos primarios inestables mientras que las parafinas, especialmente las de cadena más corta, lo hacen como primarios+secundarios estables (Tablas 5.2.1-5.2.4), lo cual queda de manifiesto en las curvas de selectividad presentadas en el Apéndice 7.2. Este comportamiento implica el que las reacciones de TH<sub>2</sub> sean tremendamente sensibles a las variaciones de conversión y nivel de desactivación. De acuerdo con esto puede observarse, en la Figura 5.2.6, como la relación O/P en una misma fracción disminuye a medida que aumenta el grado de conversión X si se mantiene el TOS constante. Este efecto se produce, como puede observarse en dicha figura, para los cuatro reactantes (nC<sub>7</sub>, nC<sub>10</sub>, nC<sub>12</sub>, nC<sub>14</sub>).

FIGURA 5.2.6

*Relación de selectividades O/P [RS(C<sub>n</sub>Olef./C<sub>n</sub>Paraf.)] para diversas fracciones (C<sub>n</sub>) vs. grado de conversión (X) y longitud de cadena del reactante (NC).*

*Catalizador USY-24.46. TOS<sub>cte</sub>=0.*



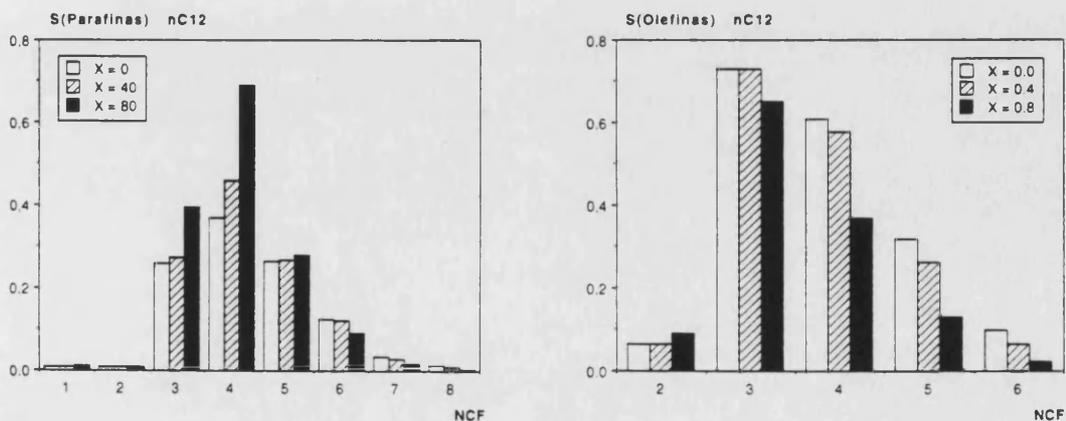


Esta transformación de olefinas en parafinas a medida que aumenta el grado de conversión a través de reacciones de  $\text{TH}_2$ , queda también patente en los datos de selectividad mostrados en la Figura 5.2.7.

FIGURA 5.2.7

*Selectividad de productos ( $S_p$ ) vs. grado de conversión y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).*

*Catalizador USY-24.46. Reactante n-Dodecano.  $\text{TOS}_{\text{cte}}=0$ .*



Otro aspecto importante en la selectividad de las reacciones de craqueo y que tiene una influencia notable en el índice de octano de las gasolinas obtenidas vía FCC, es el grado de ramificación de los productos obtenidos. La evolución de este parámetro en función del grado de conversión puede verse en las Figuras 5.2.8 y 5.2.9 mediante las relaciones ramificado/lineal ( $b/n \equiv$  branched/normal) en parafinas y olefinas respectivamente.

FIGURA 5.2.8

*Relación de selectividades ramificado/lineal en parafinas [ $RS(bC_n/nC_n)Paraf$ ] para diversas fracciones ( $C_n$ ) vs. grado de conversión ( $X$ ) y longitud de cadena del reactante ( $NC$ ).*

Catalizador USY-24.46.  $TOS_{cte}=0$ .

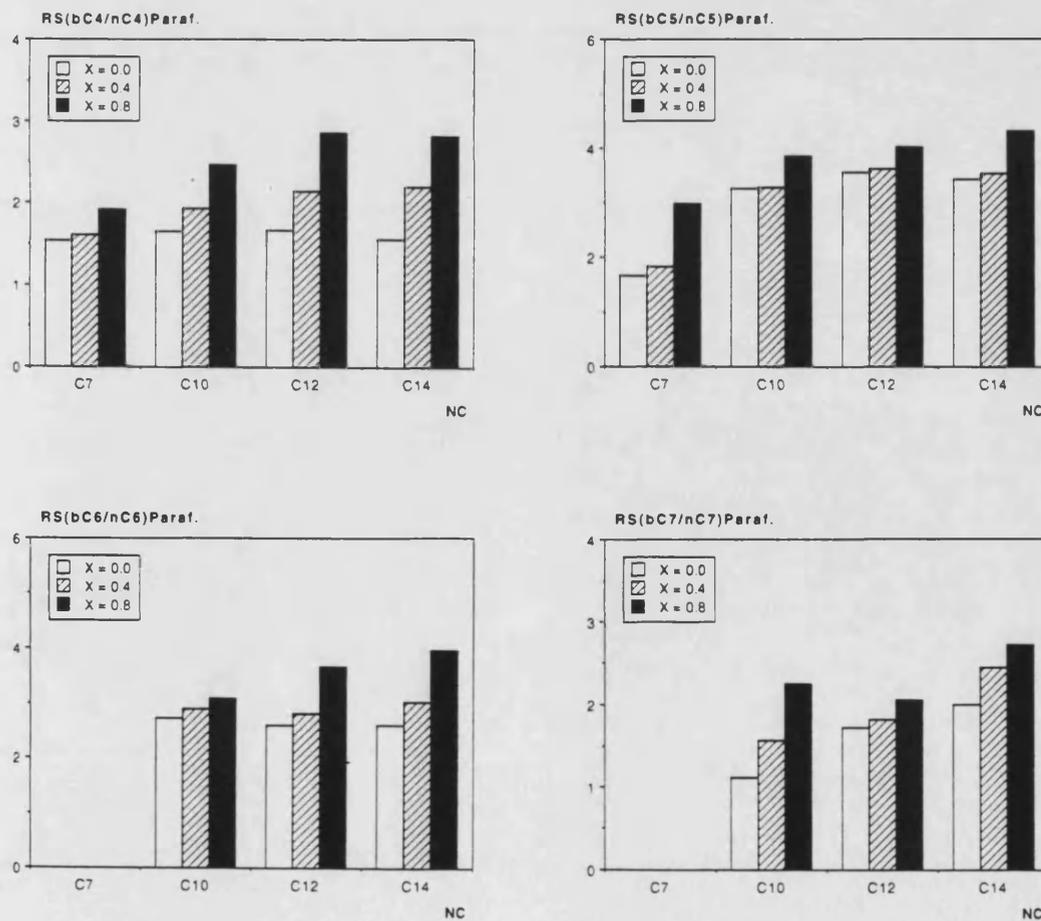
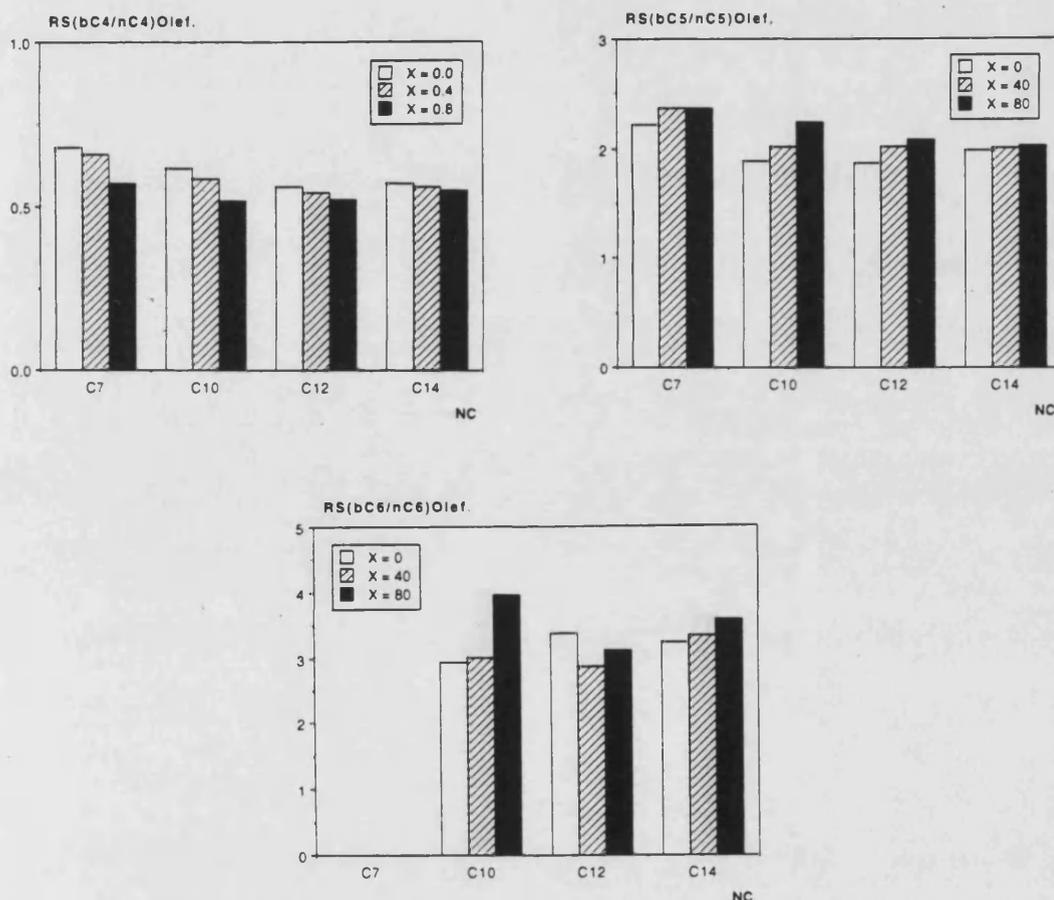


FIGURA 5.2.9

*Relación de selectividades ramificado/lineal olefinas [RS(bC<sub>N</sub>/nC<sub>N</sub>)Olef.] para diversas fracciones (C<sub>N</sub>) vs. grado de conversión (X) y longitud de cadena del reactante (NC).*

*Catalizador USY-24.46. TOS<sub>cte</sub>=0.*



Estos resultados muestran un aumento en la ramificación de las parafinas a medida que aumenta el grado de conversión (Fig. 5.2.8). Este comportamiento refleja la mayor tendencia que presentan las olefinas ramificadas frente a las lineales hacia las reacciones de TH<sub>2</sub> y las reacciones de adsorción+transferencia de hidruro con la propia parafina reactante, probablemente debido a que los iones carbenio que se producen sobre los centros Brønsted a partir de olefinas ramificadas son terciarios y por tanto más estables que los secundarios originados por las olefinas lineales. Acorde con este planteamiento cabría esperar una disminución en la relación b/n olefina a medida que aumenta el grado de conversión. Sin embargo se puede observar en la Figura 5.2.9 como un

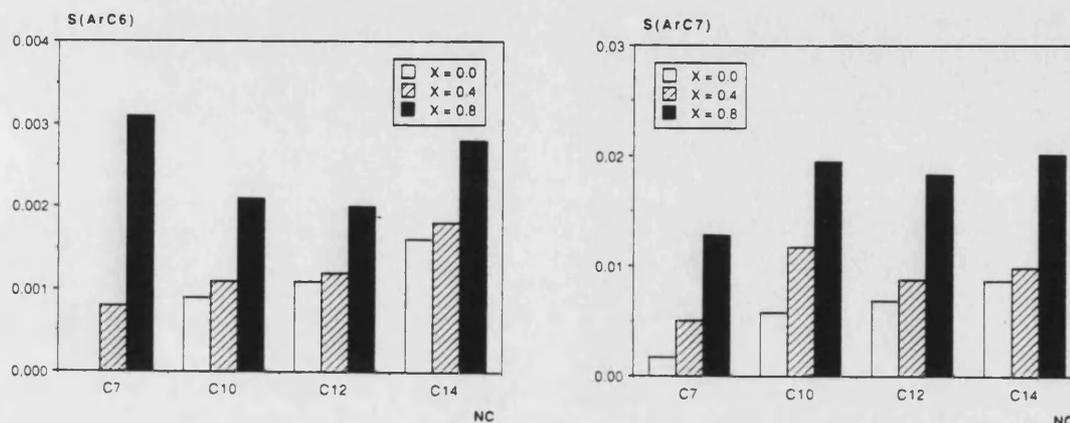
comportamiento de este tipo sólo se produce en la fracción C4 pero no en las fracciones C5 y C6 donde la tendencia resulta ser la contraria. Una situación similar a ésta ya ha sido presentada con anterioridad al estudiar el craqueo e isomerización de n-Octano sobre una zeolita HY (Zainuddin & col., 1993). Una posible explicación para este fenómeno puede residir en la existencia del "overcracking" de los productos a medida que aumenta el grado de conversión. En este caso, los productos generados pueden volver a craquear aumentando la ramificación de los productos de reacción mediante una isomerización de los iones carbenio adsorbidos. Este efecto aumentaría la producción de olefinas ramificadas, compensando la desaparición de éstas por reacciones de  $\text{TH}_2$  a medida que aumenta el grado de conversión.

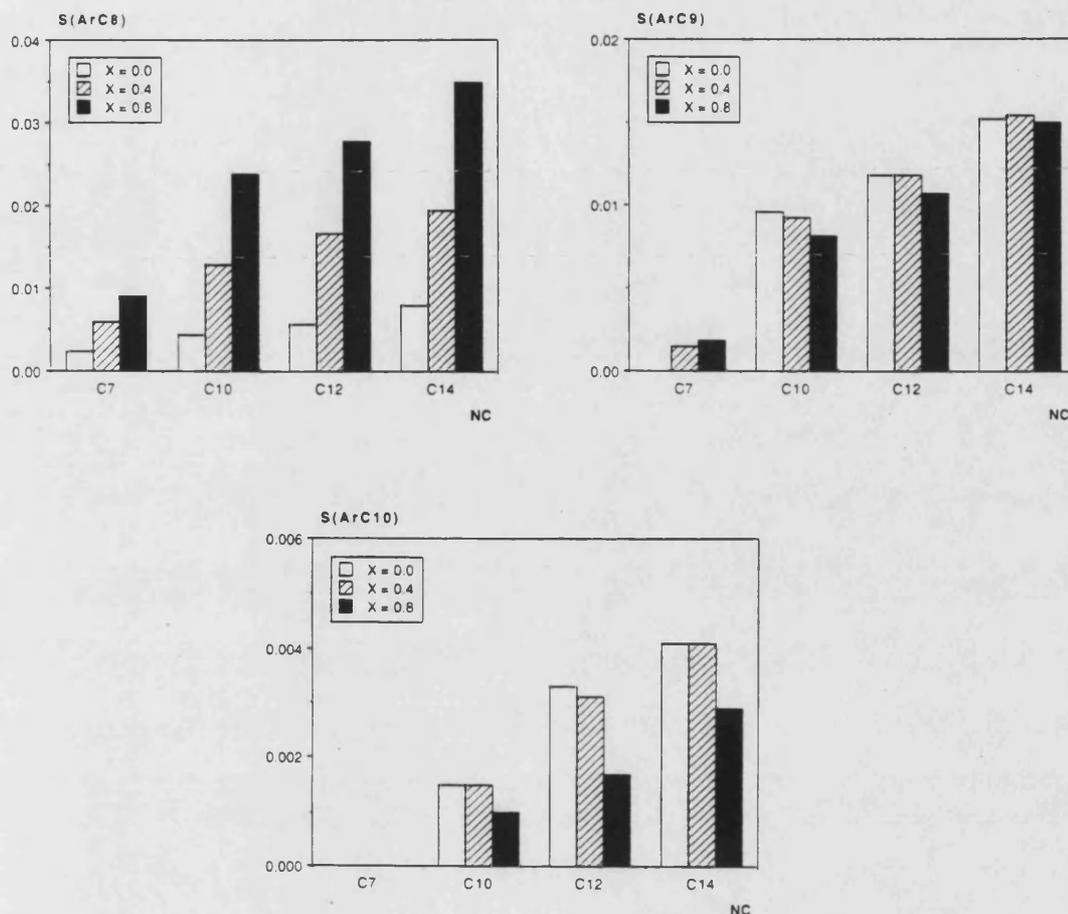
Las reacciones de  $\text{TH}_2$  afectan claramente a la selectividad de aromáticos. Un aumento en el grado de conversión se traduce en un aumento en la selectividad de estos compuestos debido a las reacciones de  $\text{TH}_2$  (Fig. 5.2.10). Un comportamiento similar a éste se produce en el craqueo de gas-oil, aunque en este caso la producción de aromáticos está ligada más bien a la desalquilación de monoaromáticos de elevado peso molecular (Biswas & Maxwell, 1990 [b]). Sin embargo, de acuerdo con los datos presentados en la Figura 5.2.10 las fracciones aromáticas ArC9 y ArC10 presentan una inestabilidad, disminuyendo su selectividad a medida que aumenta el grado de conversión, comportamiento que debe estar ligado a reacciones de transalquilación entre aromáticos lo cual explicaría la formación de benceno, o también es posible que estas especies más pesadas participen en la formación de coque a elevados niveles de conversión.

FIGURA 5.2.10

*Selectividades de aromáticos [ $S(\text{ArC}_n)$ ] para diversas fracciones ( $C_n$ ) vs. grado de conversión ( $X$ ) y longitud de cadena del reactante ( $NC$ ).*

*Catalizador USY-24.46.  $\text{TOS}_{\text{cte}}=0$ .*





Por su parte el TOS, o en definitiva la desactivación, debe afectar a las reacciones bimoleculares de  $\text{TH}_2$ . Pine & col. (1984) mostraron que la eliminación de los centros ácidos más fuertes de una zeolita USY, mediante pequeñas cantidades de sodio ( $\text{Na}^+$ ), incrementa las reacciones de  $\text{TH}_2$ . Si se tiene en cuenta que con la desactivación se anulan preferentemente los centros más ácidos (Gates & col., 1979) y que a mayor acidez se está favoreciendo la reacción de craqueo frente a las reacciones de  $\text{TH}_2$ , debería esperarse un aumento de este último tipo de reacciones con la desactivación. En una investigación anterior sobre craqueo de n-Heptano en distintas zeolitas USY (Corma & Orchillés, 1989), se pudo constatar la aparición de un ligero descenso en la relación O/P así como un incremento en la relación b/n parafina con el TOS.

En las Figuras 5.2.11-5.2.14 se muestra el efecto del TOS en la selectividad de productos. Las representaciones corresponden a un nivel de conversión constante del 40%. Sobre ellas puede observarse como el TOS influye sobre la selectividad de productos aún a TOS tan bajos como los que se dan en las unidades de FCC. Sin embargo, la influencia mostrada por esta variable

no llega a ser tan importante como la ejercida por el grado de conversión. La Figura 5.2.11 muestra que al aumentar el TOS se produce un ligero descenso en la relación O/P, lo cual indica un aumento de las reacciones de TH<sub>2</sub>. Por otra parte, la Figura 5.2.12 muestra la evolución de la relación b/n parafina en las fracciones C4-C7, apreciándose un ligero aumento en dicha variable a medida que aumenta el TOS. Este aumento puede estar relacionado con la mayor tendencia que presentan las olefinas ramificadas hacia las reacciones de TH<sub>2</sub>. Los resultados de la Figura 5.2.13 apuntan en esa dirección dado que la relación b/n olefina disminuye a medida que el TOS aumenta. Por último, la Figura 5.2.14 presenta el comportamiento de los aromáticos en el craqueo del n-Tetradecano en la que se aprecia un aumento de la selectividad de estos productos con el TOS, efecto que muestra nuevamente el aumento de las reacciones de TH<sub>2</sub> al aumentar la desactivación del catalizador.

FIGURA 5.2.11

*Relación de selectividades O/P [RS(C<sub>n</sub>Olef/C<sub>n</sub>Paraf)] para diversas fracciones (C<sub>n</sub>) vs. TOS y longitud de cadena del reactante (NC).*

*Catalizador USY-24.46. X<sub>cte</sub>=40%.*

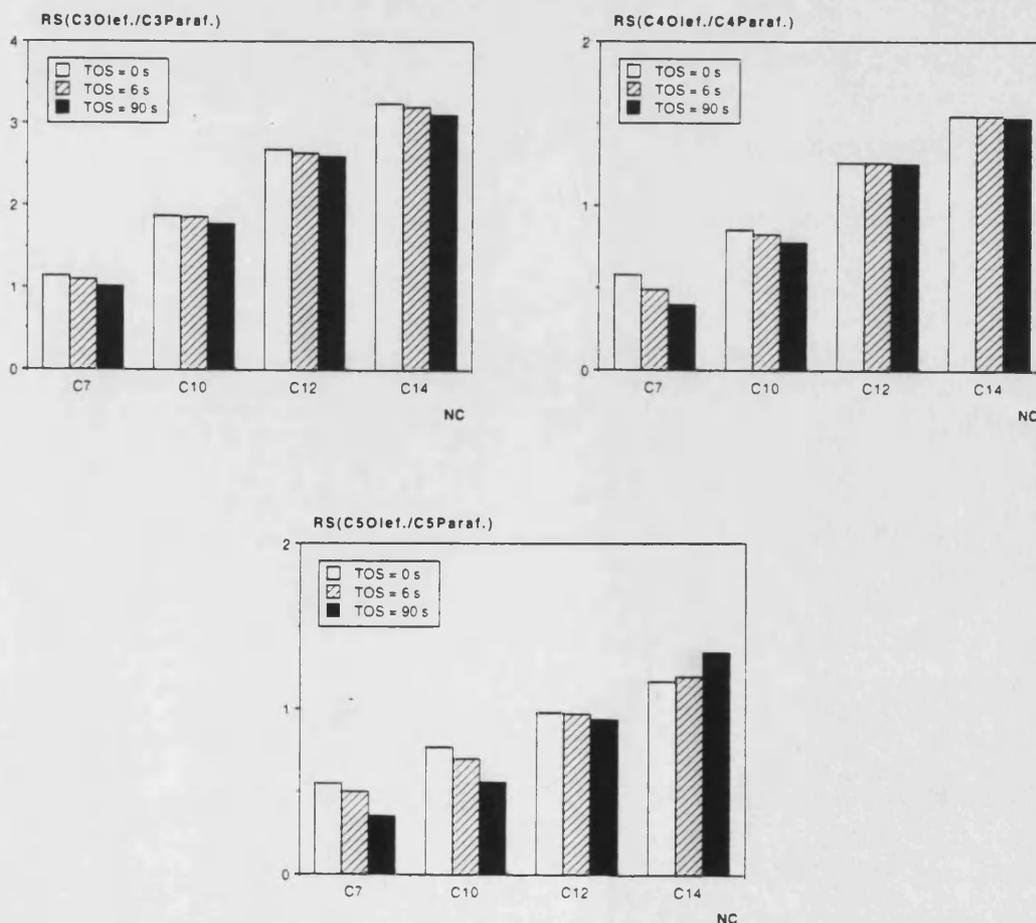


FIGURA 5.2.12

Relación de selectividades ramificado/lineal en parafinas [ $RS(bC_n/nC_n)Paraf$ ] para diversas fracciones ( $C_n$ ) vs. TOS y longitud de cadena del reactante (NC).

Catalizador USY-24.46.  $X_{cte}=40\%$ .

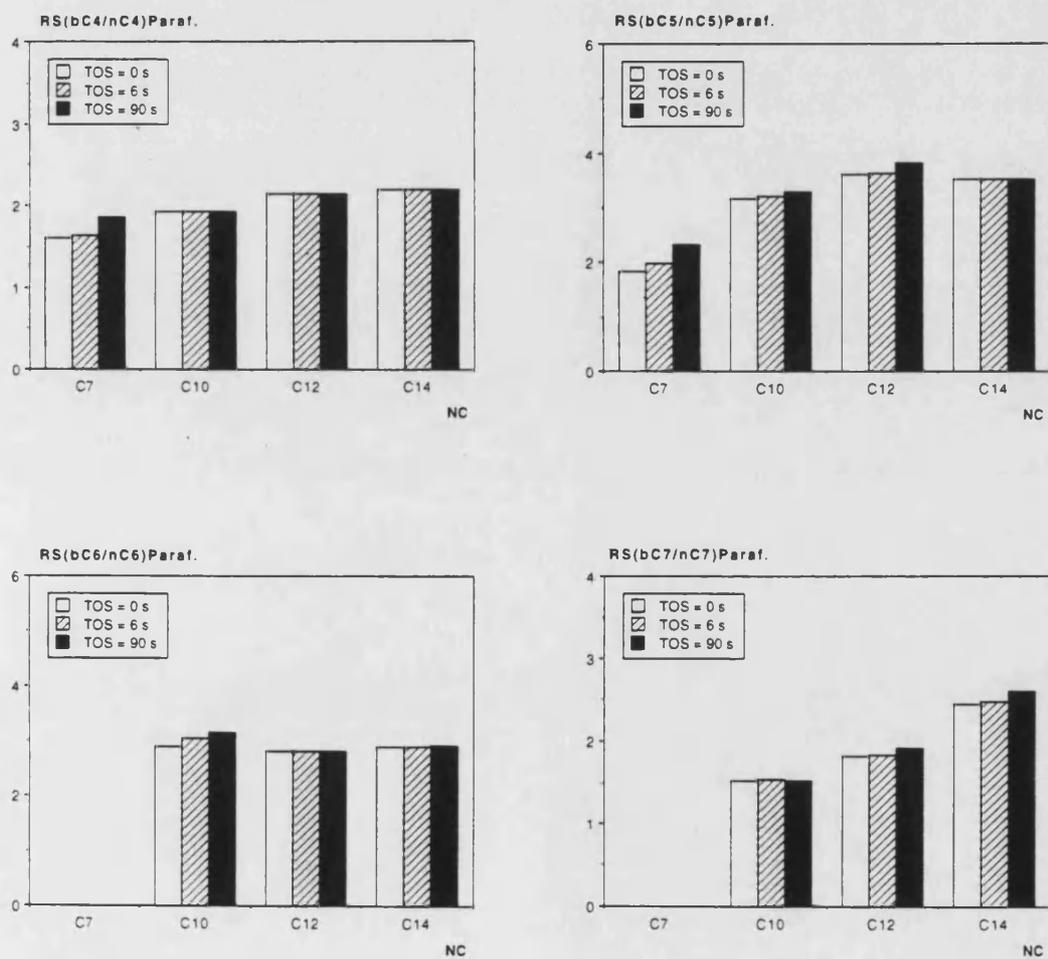


FIGURA 5.2.13

Relación de selectividades ramificado/lineal olefinas  $[RS(bC_n/nC_n)Olef]$  para diversas fracciones ( $C_n$ ) vs. TOS y longitud de cadena del reactante (NC).

Catalizador USY-24.46.  $X_{cte}=40\%$ .

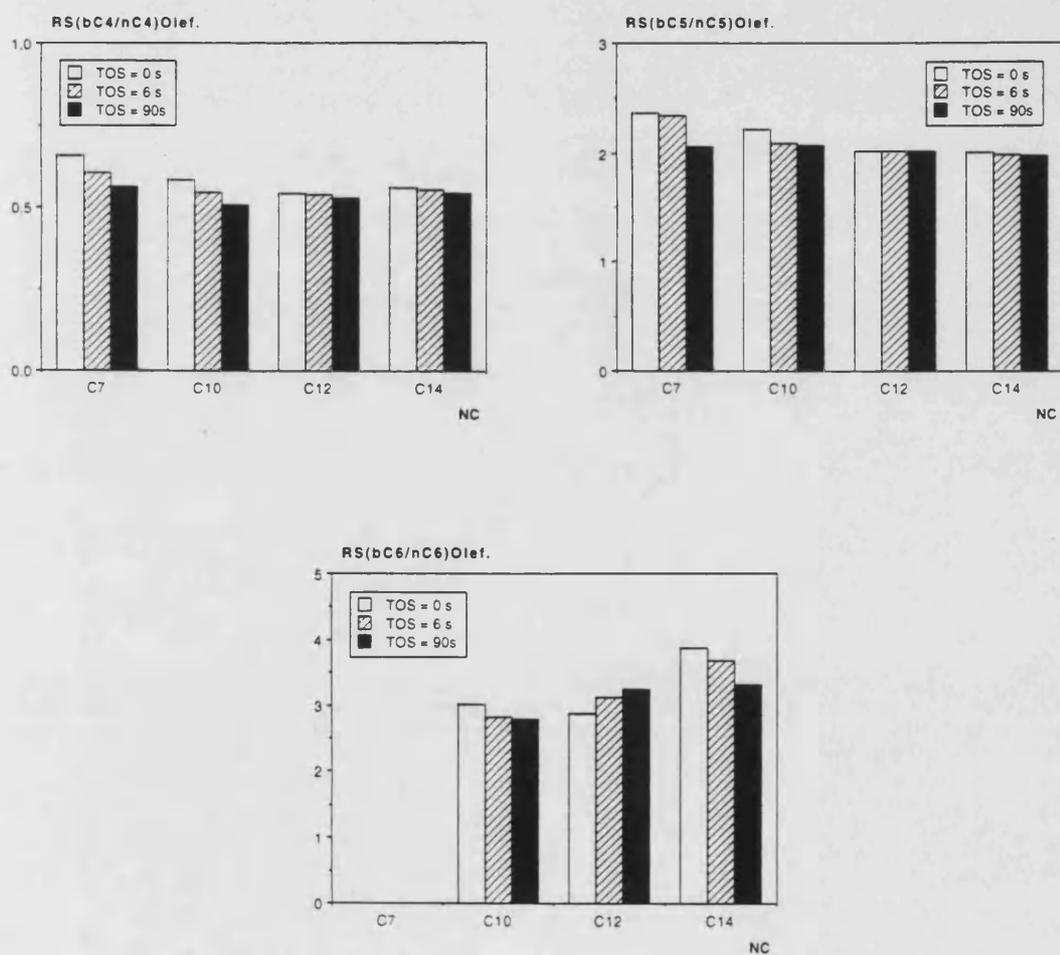
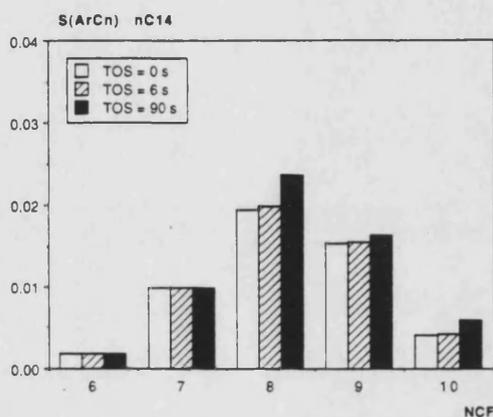


FIGURA 5.2.14

*Selectividades de aromáticos [S(ArC<sub>n</sub>)] en el craqueo de n-Tetradecano vs. TOS y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).*

*Catalizador USY-24.46. X<sub>cte</sub>=40%.*



Como hemos comentado anteriormente, el aumento de las reacciones de TH<sub>2</sub> a medida que aumenta la desactivación es debido probablemente al envenenamiento más rápido que experimentan los centros ácidos más fuertes, mayoritariamente responsables de la actividad de craqueo, efecto que modificaría la distribución de centros hacia fuerzas ácidas más débiles, responsables en mayor medida de las TH<sub>2</sub>. En contra de esta interpretación, podría pensarse que las reacciones de TH<sub>2</sub> fuesen sensibles a la densidad de centros ácidos porque más de un centro participase en las mismas. Con esta segunda hipótesis cabría esperar un descenso en tales reacciones dado que la densidad de centros iría disminuyendo al aumentar la desactivación, lo cual no se corresponde con los resultados experimentales presentados en este apartado. Por otra parte estos resultados, más acordes con la primera de las hipótesis, estarían en la línea de los presentados por Corma & Orchillés (1989) en los que para explicar el aumento continuado de la relación O/P con la relación Si/Al de la zeolita a elevados valores de la misma, donde se supone que la fuerza del centro es prácticamente constante, se consideraban las propiedades de adsorción del catalizador y no la densidad de centros ácidos como variable aislada.

#### 5.2.2.2 Longitud de la cadena del n-alcano reactante (NC).

La influencia de la longitud de la cadena de la parafina reactante sobre la selectividad de productos puede estudiarse a partir de las figuras presentadas en el apartado anterior. Los resultados deben ser comparados al mismo nivel de conversión debido a que esta variable influye notablemente en la selectividad. De esta forma, fijado el grado de conversión, el análisis del comportamiento de la Figura 5.2.6 muestra que la relación O/P aumenta con la longitud de la cadena (NC). Este comportamiento está relacionado con el aumento en el número de roturas que experimentan las parafinas de cadena más larga (Abbot & Wojciechowski, 1987), y que conducen a un incremento en la proporción de las olefinas, pese a que en este caso ese aumento quedaría anulado en parte por las mismas reacciones de  $\text{TH}_2$ .

La influencia de la longitud de la cadena sobre la ramificación queda reflejada en las Figuras 5.2.8 y 5.2.9. Fijado el grado de conversión, al aumentar la longitud de la cadena la ramificación aumenta en las parafinas, mientras que en las olefinas la ramificación disminuye. Este comportamiento vuelve a confirmar la mayor tendencia hacia las reacciones de  $\text{TH}_2$  de las olefinas ramificadas.

La longitud de la cadena que se craquea tiene un efecto notable en la producción de aromáticos. Teniendo en cuenta que a mayor longitud de la cadena se producen mayores cantidades de olefinas y que las reacciones de  $\text{TH}_2$  aumentan en importancia, la selectividad a aromáticos deberá aumentar como se observa en la Figura 5.2.10.

#### 5.2.2.3 Tipo y estructura del catalizador.

Las Figuras 5.2.15-5.2.18 presentan el efecto del catalizador sobre la selectividad de los productos de reacción. Dado que las reacciones de  $\text{TH}_2$  precisan de suficiente espacio para llevar a cabo el proceso bimolecular (Space Demanding Reactions), el tipo de estructura y el espacio hueco de ésta (Void Space) afectará a la selectividad de estas reacciones. En investigaciones realizadas por otros (Harding & col., 1993; Zainuddin & col., 1993; Guerzoni & Abbot, 1993), ha quedado establecido que sobre los tres tipos de catalizadores aquí considerados, las reacciones de  $\text{TH}_2$  siguen el orden  $\text{USY} > \text{BETA} > \text{ZSM-5}$ . Si se tienen en cuenta las

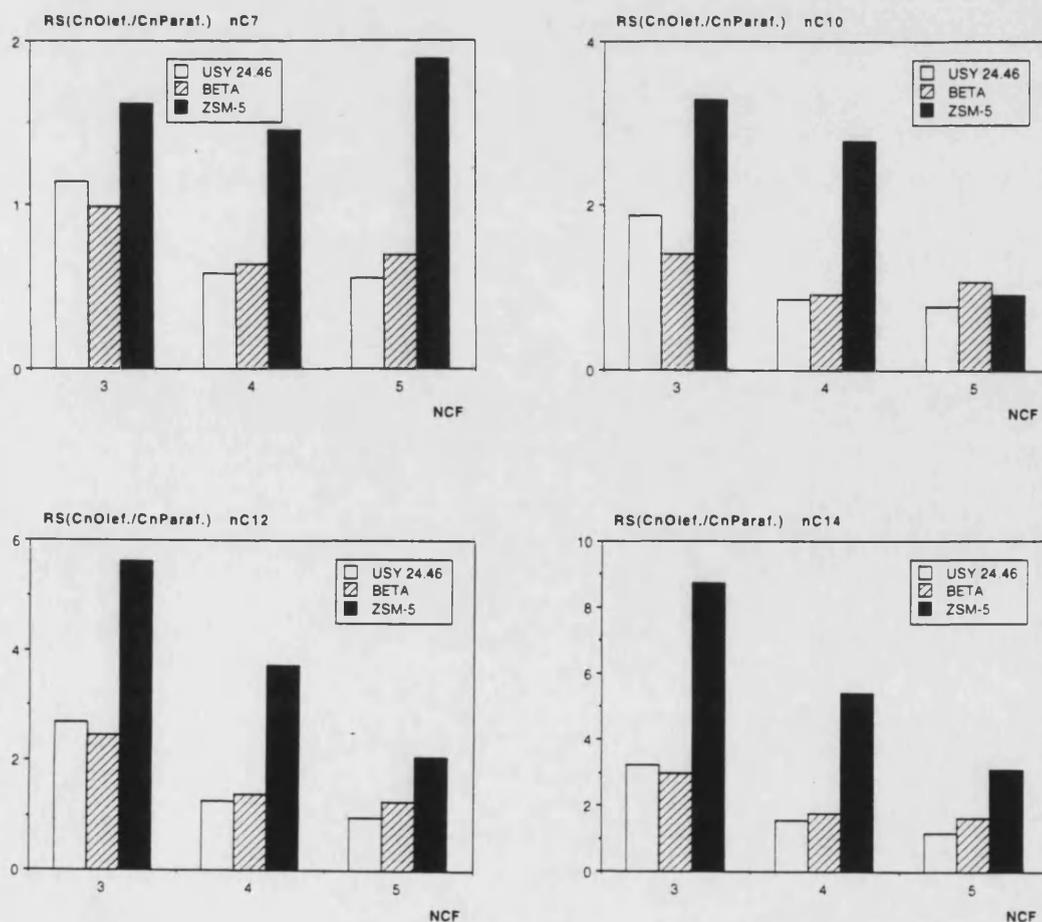
consideraciones estructurales de estos tres catalizadores (Meier & Olson, 1992), la ordenación queda perfectamente justificada dado que los valores del "Void Space" son 12,  $\approx 8.5$  y  $6.5 \text{ \AA}$  para las zeolitas USY, BETA y ZSM-5 respectivamente.

La Figura 5.2.15 presenta la relación O/P a TOS=0 y nivel de conversión del 40% para cada reactante en función del número de átomos de carbono de la fracción (NCF). Esta variable, que está relacionada con las reacciones de  $\text{TH}_2$  tal como se ha argumentado en los apartados anteriores, sigue en este caso el orden ZSM-5 > BETA > USY. Este resultado, acorde con el orden establecido anteriormente, presenta a la zeolita ZSM-5 como la más incapacitada para las reacciones de  $\text{TH}_2$ .

FIGURA 5.2.15

*Relación de selectividades O/P [RS(C<sub>n</sub>Olef./C<sub>n</sub>Paraf.)] vs. tipo de catalizador y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).*

$TOS_{cte}=0$ .  $X_{cte}=40\%$ .



Por otra parte en la Figura 5.2.16 se observa como, aquellos catalizadores en los que es mayor la  $TH_2$  presentan una selectividad mayor hacia las parafinas ramificadas, lo cual demuestra nuevamente la mayor preferencia de las olefinas ramificadas frente a las lineales respecto a las reacciones de  $TH_2$ . En consecuencia, la ramificación de olefinas debería seguir el orden ZSM-5 > BETA > USY. Sin embargo, esta tendencia no queda establecida en la Figura 5.2.17. Probablemente la razón por la cual las selectividades de las olefinas ramificadas no sean más elevadas en las zeolitas BETA y ZSM-5 sea que la isomerización de iones carbenio en estos catalizadores está más restringida por impedimentos estéricos.

FIGURA 5.2.16

*Relación de selectividades ramificado/lineal en parafinas [RS(bC<sub>n</sub>/nC<sub>n</sub>)Paraf]] vs. tipo de catalizador y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).*

$TOS_{cte}=0. X_{cte}=40\%$ .

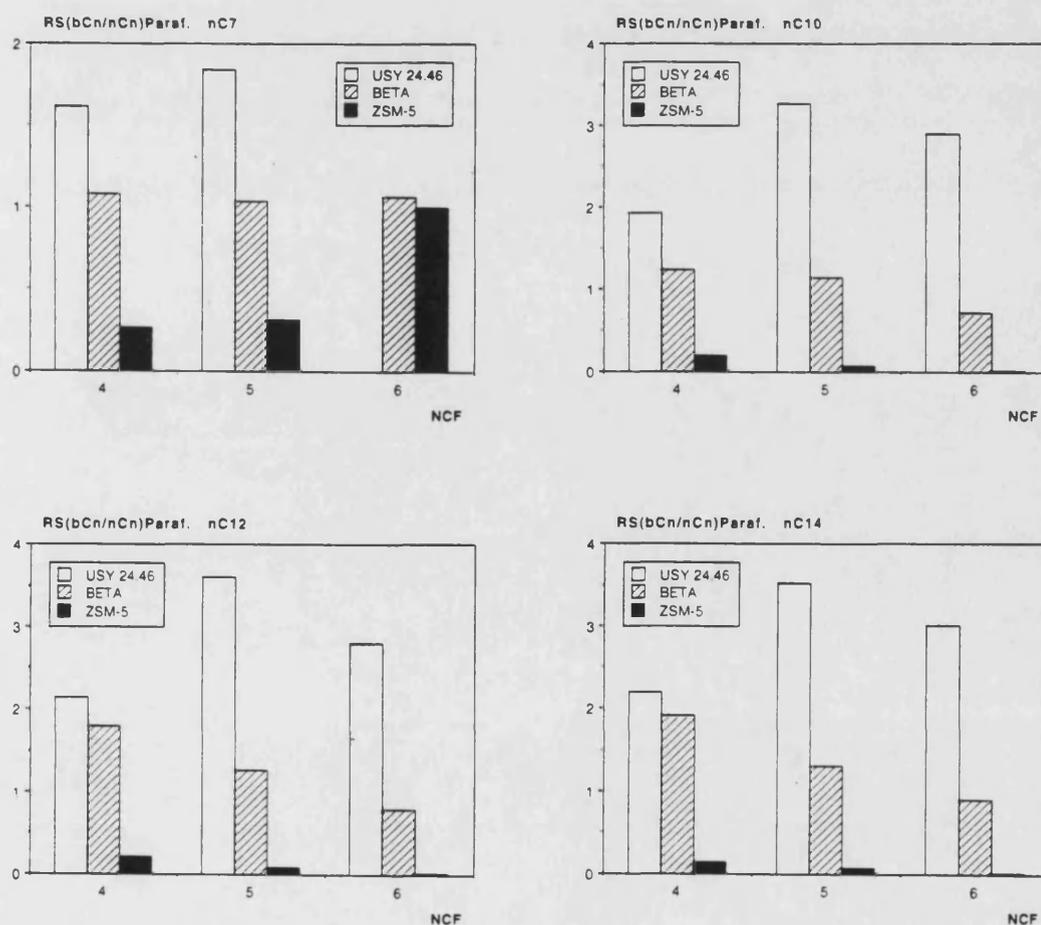
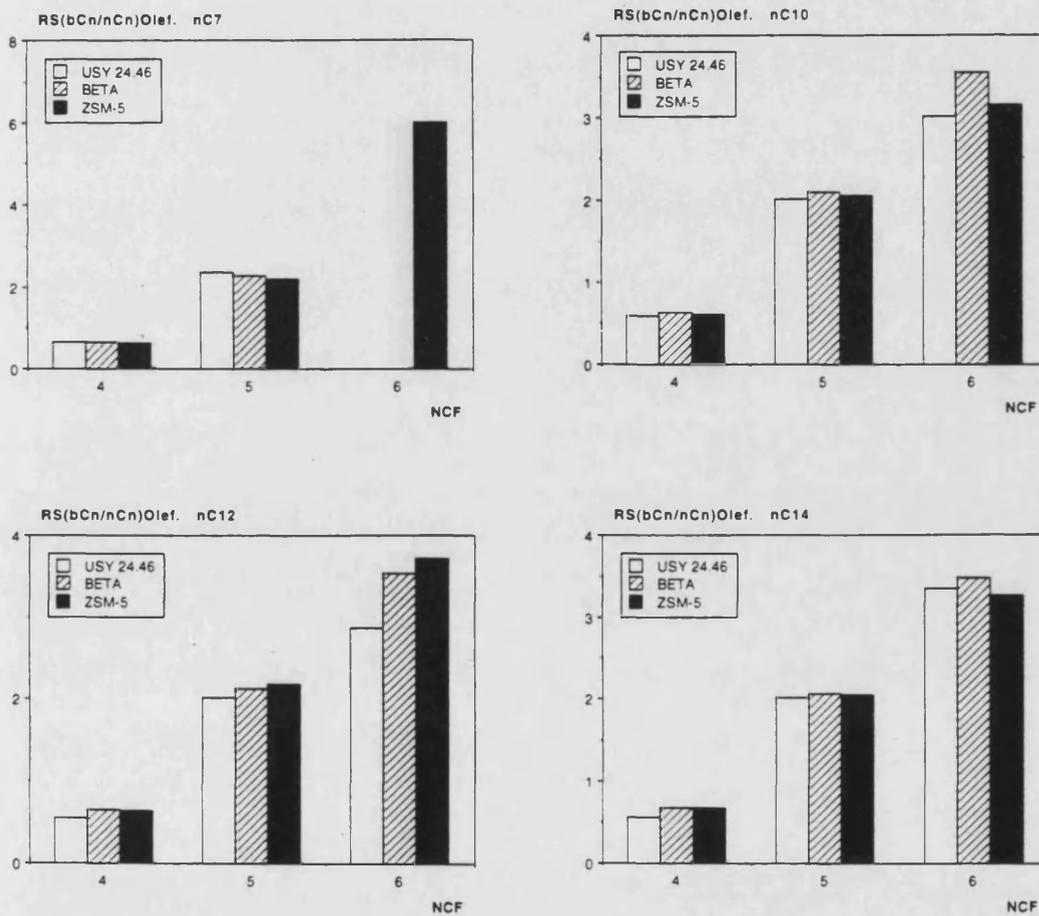


FIGURA 5.2.17

Relación de selectividades ramificado/lineal olefinas [ $RS(bC_n/nC_n)Olef$ ] vs. tipo de catalizador y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).

$TOS_{cte}=0$ .  $X_{cte}=40\%$ .

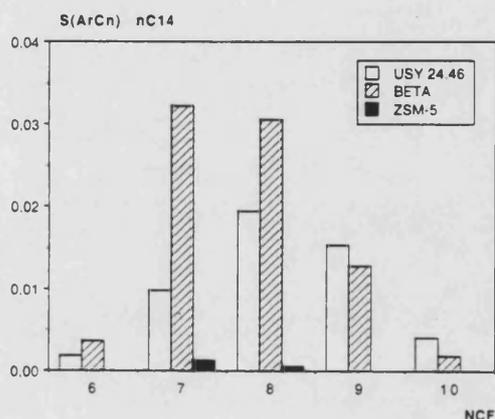


La selectividad de las diferentes fracciones de aromáticos en el craqueo del n-Tetradecano aparecen en la Figura 5.2.18. La casi nula selectividad a aromáticos para el catalizador ZSM-5 puede explicarse teniendo en cuenta los impedimentos que sufren las reacciones de  $TH_2$  en esta zeolita. Por otra parte, la zeolita BETA presenta mayores selectividades para las fracciones ArC6, ArC7 y ArC8 que la zeolita USY. Este inesperado comportamiento puede justificarse teniendo en cuenta que las reacciones de  $TH_2$  no sólo conducen a la formación de aromáticos, sino también a coque que queda depositado sobre el catalizador. En la zeolita USY, con mayores dimensiones (Void Space) se favorece la formación de coque en detrimento de las fracciones aromáticas más ligeras.

FIGURA 5.2.18

*Selectividades de aromáticos [S(ArC<sub>n</sub>)] en el craqueo de n-Tetradecano vs. tipo de catalizador y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).*

$TOS_{cte}=0$ .  $X_{cte}=40\%$ .



En algunas investigaciones (Giannetto & col., 1986), se ha tomado la relación O/P como una medida de la importancia del craqueo bimolecular a través de reacciones de transferencia de hidruro frente al craqueo protolítico monomolecular. Sin embargo, esta variable puede no resultar adecuada dado que la relación anterior se encuentra afectada por las reacciones de  $TH_2$  que producen la saturación de las olefinas. Una variable más adecuada sería la de considerar las selectividades de aquellos productos que procedan única o casi exclusivamente del craqueo protolítico monomolecular como son hidrógeno, metano y etano. Las selectividades de estos productos, tanto iniciales (Tablas 5.2.1-5.2.4) como las obtenidas a niveles de conversión del 40 y 80 %, siguen el orden  $ZSM-5 > BETA > USY-24.31 > USY-24.46$ . En consecuencia, la relación craqueo protolítico/transferencia de hidruro en el craqueo de la molécula reactante deberá seguir el mismo orden.

#### 5.2.2.4 Fuerza y densidad de los centros ácidos.

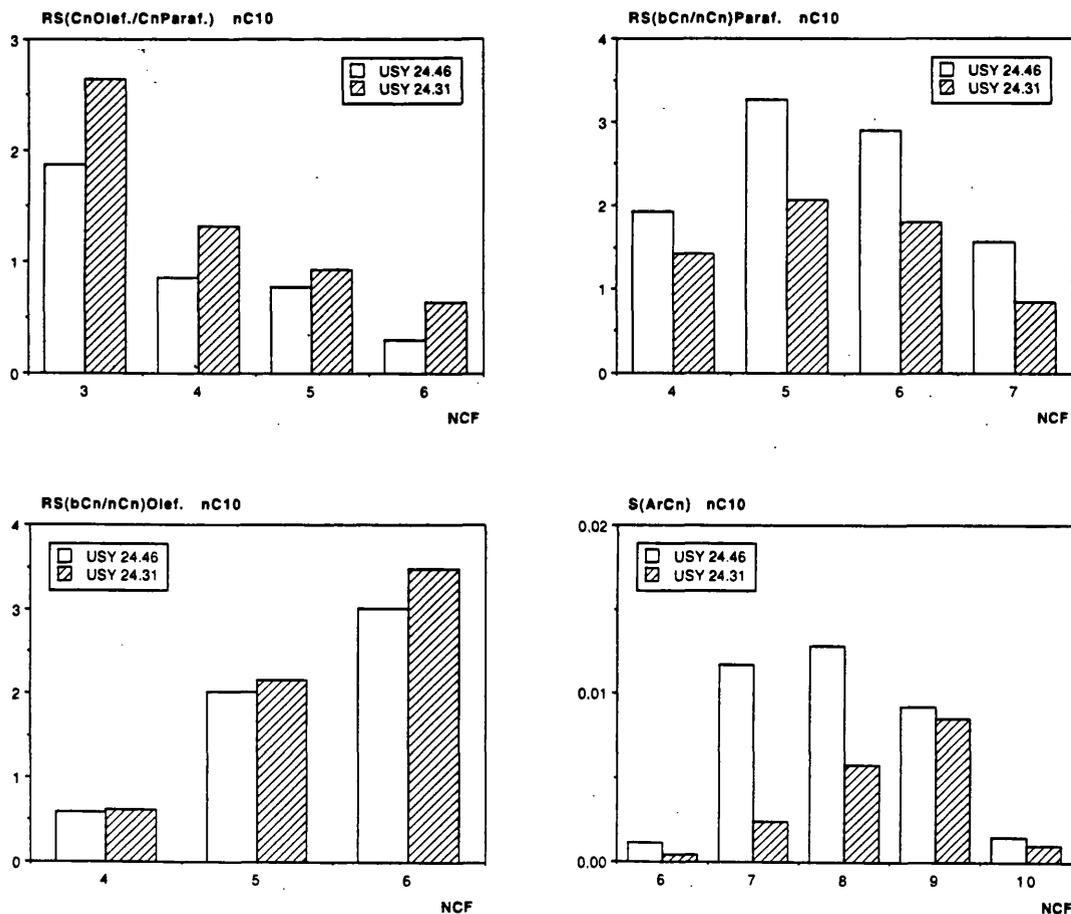
En la Figura 5.2.19 se compara el comportamiento de las dos zeolitas Y utilizadas en esta investigación, USY-24.46 y USY-24.31, con el fin de estudiar la influencia de la densidad y la fuerza de los centros ácidos en un mismo tipo de catalizador en el craqueo de parafinas. Las variaciones de selectividad de productos que aparecen sobre dicha figura

quedan perfectamente justificadas teniendo en cuenta las características de las reacciones de  $\text{TH}_2$ . A medida que disminuye el tamaño de la celda unidad, o aumenta la relación Si/Al de la zeolita Y, disminuyen las reacciones de  $\text{TH}_2$  (Scherzer, 1990) y por lo tanto deben aumentar las relaciones O/P, b/n olefina y disminuir la relación b/n parafina así como la selectividad hacia aromáticos. Todas estas variaciones se confirman en la Figura 5.2.19.

FIGURA 5.2.19

**Selectividades y relación de selectividades en el craqueo de n-Decano vs. zeolitas tipo Y y número de átomos de carbono de la fracción (NCF).**

$TOS_{cte}=0$ .  $X_{cte}=40\%$ .



Sin embargo, resulta difícil determinar qué variable, fuerza o densidad, es en definitiva la responsable de este comportamiento. Si se acepta un mecanismo con participación de dos centros ácidos para la reacción de  $\text{TH}_2$ , al aumentar la relación Si/Al la densidad de centros ácidos y la

capacidad de adsorción de la zeolita disminuyen, y por lo tanto dichas reacciones se verían desfavorecidas. No obstante, si se considera la participación de un único centro, al aumentar la relación Si/Al la fuerza de los centros se intensifica favoreciendo también las reacciones de craqueo frente a las de  $\text{TH}_2$ . Por lo tanto resulta difícil separar el efecto de cada una de las variables. En este sentido, aparecen en la bibliografía conclusiones contradictorias respecto al efecto de la acidez y densidad de centros ácidos sobre las reacciones bimoleculares de transferencia de hidruro. Existen estudios en los que se indica que las reacciones de transferencia de hidruro se realizan con la participación de dos centros ácidos (Wieleers & col., 1991; Giannetto & col., 1986) y por tanto sensibles a la densidad de los mismos. Sin embargo, desde el punto de vista cinético, está aceptado que la reacción de transferencia de hidruro es proporcional a la concentración de parafina e iones carbenio adsorbidos (Riekert & Zhou, 1992, Luk'yanov & col., 1994), un mecanismo mediante el cual sólo participa un centro ácido. Desde este planteamiento la acidez tendrá un efecto crucial en la selectividad de este tipo de reacciones, dado que a mayor fuerza ácida, mayor será la estabilidad de los iones carbenio adsorbidos y su tiempo de vida media, y por lo tanto mayor las posibilidades de transferencia de hidruro.

### 5.2.3 CAMBIOS DE SELECTIVIDAD - IMPLICACIONES EN LA RFG.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior se pueden extraer importantes conclusiones con referencia a los productos que inciden en la reformulación de gasolinas (RFG).

Desde el punto de vista del funcionamiento de una refinería, la disminución de olefinas en la unidad de craqueo (FCC) traería como consecuencia gasolinas con presiones de vapor más bajas, aunque con menor índice de RON. Esta reducción en olefinas podría conseguirse, como se ha comprobado en el apartado anterior, mediante el aumento del grado de conversión merced al incremento de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por su parte, el aumento del TOS reduce también la proporción de olefinas, la cual resulta sensible a variaciones de TOS tan bajas como los tiempos de residencia con los que se opera habitualmente en un FCC (<5s). Por contra, la adición de otros catalizadores como las zeolitas BETA, ZSM-5 o zeolitas Y con relaciones Si/Al más altas provoca un aumento en las olefinas como consecuencia de la reducción de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

En el capítulo de Introducción se ha citado que las fracciones olefinicas C3-C4 presentan un enorme interés en la reformulación de gasolinas. El aumento en propileno y n-Butenos podrá utilizarse para potenciar las unidades de alquilación, mientras que el i-Buteno podría ser utilizado en la unidad de fabricación de MTBE. Si se pretenden obtener elevadas selectividades de propileno y butenos con una alta relación i-Buteno/n-Butenos se tendrán que utilizar TOS más bajos, zeolitas Y más desaluminizadas y menores grados de conversión. Sin embargo, esta última solución está descartada a nivel industrial por las importantes implicaciones energéticas que conlleva el proceso en dichas condiciones. En general, el uso de zeolitas ZSM-5 y BETA como aditivos favorece la producción de C3 y C4 olefinas y aumenta la relación i-Buteno/n-Butenos. Este efecto resulta más evidente con la zeolita BETA dadas las mayores restricciones estéricas que presenta la zeolita ZSM-5 para generar ramificaciones procedentes de la isomerización.

Por otra parte, la fracción C5 olefina resulta de gran interés como alimento para las unidades de alquilación y de producción de TAME. La utilización de zeolitas Y con alta relación Si/Al provoca el aumento de la fracción C5 olefina así como su relación ramificado/lineal (b/n olefina). Así mismo, la utilización de zeolitas BETA y ZSM-5 generan un incremento en la selectividad de dicha fracción.

Por su parte, el i-Butano adquiere una mayor importancia con la RFG, utilizándose directamente en las unidades de alquilación o en la producción de i-Buteno mediante deshidrogenación. El aumento de las reacciones de transferencia de hidrógeno favorecen la producción de i-Butano a expensas del i-Buteno. Sin embargo, una solución más adecuada para el aumento de la producción del i-Butano podría ser la de utilizar zeolita BETA como aditivo de la zeolita Y; el uso de este aditivo generaría más ramificaciones por "overcracking" mientras que las reacciones de transferencia de hidrógeno originadas sobre la zeolita Y conducirían al aumento del i-Butano.

Si se tienen en cuenta las múltiples influencias que ejercen sobre las selectividades de productos los parámetros concernientes a variables de operación, comportamiento de los catalizadores e incluso el propio tipo de crudo suministrado, se puede rápidamente inferir que el problema del funcionamiento de las refinerías de cara a la obtención de las nuevas RFG no presenta soluciones sencillas y generales, y por lo tanto cada refinería deberá establecer su propia estrategia a través de soluciones globales e integradoras que tengan en cuenta no sólo las especificaciones de los productos sino también el máximo beneficio económico.

---

## ***6. CONCLUSIONES***

---

## 6. CONCLUSIONES.

Como consecuencia del estudio realizado sobre el craqueo de n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano utilizando catalizadores zeolíticos tipo Y, ZSM-5 y BETA mediante el dispositivo experimental diseñado, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. El ajuste de los datos de conversión inicial ( $X_0$ ), obtenidos en ausencia de desactivación, a los modelos cinéticos de craqueo monomolecular de pseudo-primer orden (Ec.[5.58]) y de Langmuir-Hinshelwood (Ec.[5.59]) no puede constituir por sí solo un criterio absoluto para discernir claramente cual de las dos cinéticas resulta más apropiada, si bien los resultados parecen apuntar hacia un bajo grado de significación del término de adsorción (B) correspondiente a la cinética de Langmuir-Hinshelwood.

$$-\left[ \varepsilon X_0 + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_0) \right] = k_t \tau \quad [5.58]$$

$$-\frac{\left[ (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_0) \right]}{X_0} = A \frac{\tau}{X_0} + (\varepsilon - B) \quad [5.59]$$

2. La mayor proporción de la pérdida de actividad que sufre el catalizador, como consecuencia de la deposición de coque durante el craqueo de n-parafinas, se produce en los primeros instantes en los que el catalizador se encuentra en contacto con el reactante. En este sentido, la información obtenida en los 20 primeros segundos de reacción resulta crucial en estudios de craqueo sobre catalizadores con rápida desactivación.

3. El ajuste de datos experimentales del grado de conversión instantáneo (X) en presencia de desactivación a modelos cinéticos de pseudo-primer orden (Ec.[5.60]) y de Langmuir-Hinshelwood (Ec.[5.61]) combinados con el modelo de desactivación independiente correspondiente a la teoría del Time On Stream (Ec.[5.41]), puede ofrecer parámetros cinéticos y de desactivación fuertemente distorsionados si no se dispone de datos experimentales obtenidos a tiempos cortos de reacción.

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_t \phi \tau \quad [5.60]$$

$$-\frac{\left[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right]}{X} = A \phi \frac{\tau}{X} + (\varepsilon - B) \quad [5.61]$$

$$\phi = (1 + Gt)^{-N} \quad [5.41]$$

4. La metodología tradicional de utilización de conversiones medias acumuladas ( $\bar{X}$ ) con carencia de datos a tiempos cortos de reacción presenta un grave inconveniente en el ajuste de modelos cinéticos y de desactivación como consecuencia de la aparición de un efecto de compensación entre los parámetros de actividad y desactivación. Este procedimiento puede ofrecer múltiples combinaciones de dichos parámetros para un mismo conjunto de datos experimentales, aún manteniendo un nivel de ajuste aceptable.

5. La utilización del modelo de desactivación independiente correspondiente a la teoría del Time On Stream (Ec.[5.41]), en el ajuste de los datos experimentales del grado de conversión instantáneo ( $X$ ) a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden (Ec.[5.60]) y de Langmuir-Hinshelwood (Ec.[5.61]), presenta a este último modelo como más ajustado a la realidad. Sin embargo, el análisis de los resultados indica que la mejora en el ajuste se genera básicamente por la incorporación de un parámetro adicional.

6. La dependencia de la actividad ( $\phi$ ) respecto al tiempo de contacto ( $\tau$ ) y al cociente entre éste y el grado de conversión ( $\tau/X$ ) mostrada en las Figuras 5.1.18-5.1.19 junto a la observación del tipo de perfil de coque generado en el lecho catalítico, constituyen importantes evidencias de que un modelo de desactivación independiente no puede explicar adecuadamente el comportamiento del catalizador.

7. El modelo de desactivación dependiente propuesto mediante la Ec.[5.62] combinado con el modelo cinético de pseudo-primero orden Ec.[5.30] proporciona excelentes ajustes de los datos experimentales del grado de conversión instantáneo ( $X$ ).

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = k_{md} \phi^m X \quad [5.62]$$

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = k_t \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \phi \quad [5.30]$$

8. El parámetro cinético  $k_t$  obtenido por ajuste mediante la combinación correspondiente al modelo cinético de pseudo-primer orden y el modelo de desactivación dependiente Ec.[5.62] se corresponde adecuadamente con los valores obtenidos en ausencia de desactivación utilizando conversiones iniciales ( $X_0$ ). Este hecho indica que el modelo de desactivación propuesto no distorsiona los parámetros cinéticos en contra de lo que sucede con la utilización de un modelo de desactivación independiente combinado con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

9. Las pequeñas mejoras obtenidas con la utilización del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Ec.[5.32]) combinado con el modelo de desactivación dependiente no justifican la utilización de un modelo cinético más complejo el cual presenta un parámetro adicional (B), y cuyos valores, lejos de los esperados según su sentido físico, parecen responder a un mero ajuste matemático en las exigencias del proceso de optimización.

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{A(1-X)/(1+\varepsilon X)}{1+B((1-X)/(1+\varepsilon X))} \phi \quad [5.32]$$

10. A partir de la evolución del grado de conversión instantáneo (X) en función del tiempo de reacción para el craqueo de n-Heptano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano se puede decir que la desactivación del catalizador disminuye en el orden zeolita Y > BETA >> ZSM-5.

11. La zeolita BETA presenta valores de  $k_{md}$  y  $m$  superiores a las zeolitas de tipo Y lo cual indica que en la zeolita BETA la influencia del bloqueo de poro producido por el coque sobre la actividad es mayor. Este efecto resulta aún más evidente en la zeolita ZSM-5 la cual, con poros de tipo medio y canales bidireccionales, presenta valores muy altos de los parámetros de desactivación justificando el comportamiento de un catalizador que pierde una parte muy pequeña de su actividad en los primeros instantes de la reacción y posteriormente se estabiliza.

12. La actividad catalítica por centro (TON) referida a los centros Brønsted de elevada fuerza ácida, determinados a partir de adsorción de piridina, sigue el orden BETA > USY-24.31 > ZSM-5 > USY-24.46.

**13.** La actividad catalítica por centro en el craqueo de n-Heptano sobre zeolitas Y es prácticamente independiente de su relación Si/Al. A medida que aumenta la longitud de la cadena de la parafina reactante el TON es mayor en la más desaluminizada (USY-24.31), la cual presenta una mayor proporción de mesoporos. Este hecho puede indicar que la actividad determinada con piridina no correlaciona adecuadamente la actividad de craqueo de moléculas relativamente grandes, las cuales debido a dificultades difusionales pueden reaccionar principalmente sobre la superficie del cristal

**14.** La actividad de craqueo aumenta con el número de átomos de carbono del hidrocarburo parafínico en todos los catalizadores, lo cual se ha relacionado con el número estadístico de posibilidades de craqueo de la molécula. Sin embargo la velocidad de craqueo por enlace craqueable, determinado para el mecanismo protolítico y el de  $\beta$ -escisión, no resulta independiente de la longitud de la cadena.

**15.** El rendimiento de un producto obtenido a TOS=0 para diferentes tiempos de contacto resulta una información suficiente para la determinación de la curva de selectividad en ausencia de desactivación (Optimum Performance Envelope, OPE), lo cual simplifica el procedimiento de su obtención respecto a los procedimientos tradicionales que operan con conversiones y rendimientos acumulados.

**16.** En el craqueo de n-parafinas el aumento del grado de conversión (X) a TOS constante provoca un aumento de las reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que se traduce en la disminución de la selectividad de olefinas y de la relación olefina/parafina para una misma fracción.

**17.** La relación ramificada/lineal en parafinas aumenta con el grado de conversión, reflejando la mayor tendencia que presentan las olefinas ramificadas frente a las lineales hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno y las reacciones de adsorción+transferencia de hidruro con la propia parafina reactante. Paradójicamente, este efecto no produce la disminución de la relación ramificada/lineal en olefinas, probablemente como consecuencia del aumento del "overcracking" de especies al aumentar el grado de conversión.

**18.** La selectividad de aromáticos se ve favorecida por el aumento del grado de conversión merced al incremento de las reacciones de transferencia de hidrógeno, si bien las fracciones aromáticas más pesadas ArC9 y ArC10, presentan una inestabilidad debida probablemente a la existencia de reacciones de transalquilación entre aromáticos o bien por su participación en la formación de coque a elevados niveles de conversión.

**19.** El aumento del TOS, o en definitiva la desactivación del catalizador, provoca la eliminación selectiva de los centros de mayor fuerza ácida responsables, principalmente, de las reacciones de craqueo, favoreciendo en contrapartida las reacciones de transferencia de hidrógeno que precisan de centros de menor fuerza ácida. Sin embargo, la influencia mostrada por esta variable sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno no llega a ser tan importante como la ejercida por el grado de conversión.

**20.** El aumento de la longitud de la n-parafina reactante posibilita el incremento del número de roturas sobre su cadena, lo que conduce a un incremento en la proporción de olefinas, pese a que este aumento quede parcialmente anulado por las propias reacciones de transferencia de hidrógeno. Por su parte, el aumento en la producción de olefinas facilita las reacciones de transferencia de hidrógeno provocando un aumento en la selectividad de aromáticos y una disminución en la selectividad de olefinas ramificadas que se traduce en el aumento de la selectividad de sus correspondientes parafinas ramificadas

**21.** Las reacciones de transferencia de hidrógeno en el craqueo de n-parafinas sobre los catalizadores estudiados siguen el orden USY > BETA > ZSM-5, el cual queda justificado en base a las necesidades espaciales que se precisan para llevar a cabo el proceso bimolecular de la transferencia de hidrógeno y las características estructurales de cada catalizador. Paradójicamente, la producción de aromáticos en la zeolita BETA resulta superior a la presentada por las zeolitas de tipo Y, efecto que podría ser explicado por la transformación de las fracciones aromáticas en coque facilitada por el mayor "Void Space" que presentan las zeolitas de tipo Y.

**22.** La relación olefina/parafina no debe tomarse como una medida de la importancia del craqueo bimolecular a través de reacciones de transferencia de hidruro frente al craqueo protolítico monomolecular dado que dicha relación se encuentra afectada por las reacciones de transferencia de hidrógeno que producen la saturación de olefinas. Una alternativa

más adecuada se basa en la determinación de las selectividades de aquellos productos que procedan única o casi exclusivamente del craqueo protolítico monomolecular como son hidrógeno, metano y etano. De esta forma la relación craqueo protolítico/transferencia de hidruro en el craqueo de la n-parafina reactante sigue el orden ZSM-5 > BETA > USY 24.31 > USY 24.46.

**23.** A medida que aumenta la relación Si/Al de las zeolitas de tipo Y se reducen las reacciones de transferencia de hidrógeno provocando el aumento de las relaciones olefina/parafina y la relación ramificada/lineal olefina, y la disminución de la relación ramificada/lineal parafina así como la selectividad hacia aromáticos.

**24.** En vistas a la reformulación de la gasolina, el aumento de propileno y butenos, así como en la relación i-buteno/n-butenos puede lograrse trabajando con: TOS más bajos, zeolitas Y más desaluminizadas, y utilizando zeolitas ZSM-5 y BETA como aditivos del catalizador.

Finalmente, a la vista de la importancia de la información obtenida a tiempos de reacción muy cortos, cabría recomendar la inversión de tiempo y esfuerzo en el diseño de sistemas de reacción alternativos a los utilizados tradicionalmente, que resulten más apropiados si se pretenden utilizar los resultados de craqueo para discutir los fundamentos y predecir el comportamiento del craqueo de hidrocarburos en las unidades de FCC.

---

## ***7. APENDICES***

---

## 7. APENDICES.

### 7.1 AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES. DETERMINACION DE PARAMETROS.

#### 7.1.1 METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS.

Este método obtiene los valores de las constantes de la ecuación elegida que minimizan la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores observados ( $Y$ ) de aquellos estimados ( $\hat{Y}$ ) por la ecuación propuesta. La función objetivo a minimizar viene representada por la Ec.[7.1].

$$\Gamma = \sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad [7.1]$$

#### 7.1.2 REGRESION SIMPLE.

##### 7.1.2.1 Regresión lineal. Recta de mínimos cuadrados.

La recta de aproximación por mínimos cuadrados del conjunto de puntos  $(X_1, Y_1)$ ,  $(X_2, Y_2)$ , ...,  $(X_N, Y_N)$  viene dada por la ecuación:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad [7.2]$$

En el caso particular en el que se fuerce a la recta a pasar por el origen de coordenadas la ecuación de la recta viene descrita mediante:

$$Y = a_1 X \quad [7.3]$$

donde los coeficientes  $a_j$  se obtienen obligando al cumplimiento de la condición de mínimo de la Ec.[7.1] a través de la Ec.[7.4] planteada para cada parámetro:

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = 0 \quad [7.4]$$

En el caso particular de la recta descrita por la Ec.[7.2], los parámetros resultantes son:

$$a_0 = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{N(\sum X^2) - (\sum X)^2} \quad [7.5]$$

$$a_1 = \frac{N(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{N(\sum X^2) - (\sum X)^2} \quad [7.6]$$

Y para el caso particular de la recta que pasa por el origen (Ec.[7.3]) el parámetro resultante es:

$$a_1 = \frac{(\sum XY)}{(\sum X^2)} \quad [7.7]$$

La medida en que la curva o recta de regresión obtenida describe de forma adecuada la relación entre las variables, suele determinarse a través del coeficiente de correlación ( $r$ ) definido mediante la Ec.[7.8]:

$$r = \pm \sqrt{1 - \frac{\sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i^N (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad [7.8]$$

donde:

$\hat{Y}_i$	Valor estimado.
$Y_i$	Valor observado.
$\bar{Y}$	Valor medio ( $\sum Y_i/N$ ).

### 7.1.2.2 Intervalos de confianza de los coeficientes.

Los intervalos de confianza de los coeficientes de una ecuación de regresión, correspondientes a la población, se pueden estimar a partir de los valores muestrales, utilizando para ello el test estadístico *t de Student* con el nivel de significación  $\alpha$  deseado y  $V$  grados de libertad:

$$t_{(1-\alpha/2)} = \frac{a_j - A_j}{S_{a_j}} \quad ; \quad v = N - P \quad [7.9]$$

donde:

$\alpha$	Nivel de significación del contraste.
$a_j$	Coefficientes de la ecuación de regresión muestral.
$A_j$	Coef. de la ecuación de regresión referido a la población.
$S^2_{a_j}$	Varianza del coeficiente $a_j$ .
$N$	Número de datos (Puntos experimentales).
$P$	Número de parámetros.
$V$	Grados de libertad.

A partir de la Ec.[7.9], se pueden escribir las Ecs.[7.10] y [7.11], que nos delimitan los intervalos de confianza de los parámetros  $a_0$  y  $a_1$  respectivamente, en función del parámetro estadístico *t-Student*:

$$a_1 - t_{(1-\alpha/2)} S_{a_1} \leq A_1 < a_1 + t_{(1-\alpha/2)} S_{a_1} \quad [7.10]$$

$$a_0 - t_{(1-\alpha/2)} S_{a_0} \leq A_0 < a_0 + t_{(1-\alpha/2)} S_{a_0} \quad [7.11]$$

ecuaciones en las que:

$$S^2_{a_0} = S^2_{Y,X} \left[ \frac{1}{N} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_i^N (X_i - \bar{X})^2} \right] \quad [7.12]$$

$$S_{a_1}^2 = \frac{S_{Y,X}^2}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \quad [7.13]$$

$$S_{Y,X}^2 = \frac{\sum_i^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - P} \quad [7.14]$$

donde:

$S_{Y,X}$  Error típico o standard de la estima de Y sobre X.

Así mismo el parámetro estadístico t-Student puede utilizarse para obtener los límites de confianza de los valores poblacionales predichos :

$$\hat{Y}_i - t_{(1 - \alpha/2)} S_D \leq Y_P < \hat{Y}_i + t_{(1 - \alpha/2)} S_D \quad [7.15]$$

$$S_D^2 = S_{Y,X}^2 \left[ 1 + \frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [7.16]$$

En la presente investigación se ha trabajado con un nivel de significación  $\alpha$  de 0.05 equivalente a un 95 % de confianza ( $t_{0.975}$ ), valor que se suele tomar habitualmente como aceptable. Con este valor de  $\alpha$  y fijados los grados de libertad se pueden encontrar en tablas estadísticas el valor del parámetro estadístico t de Student correspondiente para determinar los intervalos de confianza tal como se ha detallado arriba.

Un análisis exhaustivo sobre el tema puede seguirse con la consulta del libro de Himmelblau (Himmelblau, 1970).

### 7.1.3 REGRESION NO LINEAL.

#### ALGORITMO DE OPTIMIZACION DE MARQUARDT.

Este algoritmo propuesto por Marquardt (1963) permite obtener los coeficientes de una ecuación multivariable (Ec.[7.17]) por regresión no lineal (Kuester & Mize, 1973; Press & col., 1987).

$$\hat{Y}_i = F[x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iK}; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_M] \quad [7.17]$$

donde:

$\hat{Y}_i$	Variable dependiente estimada para el dato i-ésimo ( $i=1, \dots, N$ ).
$x_{ij}$	Variable independiente j-ésima para el dato i-ésimo ( $j=1, \dots, K$ ).
$\beta_s$	Parámetro s-ésimo ( $s=1, \dots, M$ ).

El procedimiento propuesto es una extensión del método de Gauss-Newton que permite la convergencia aún cuando los valores iniciales de los parámetros desconocidos ( $\beta_s$ ) estuvieran alejados de los óptimos. En este método se utiliza una función objetivo de mínimos cuadrados que modifica las ecuaciones normales de Gauss-Newton por la adición de un factor  $\lambda$ :

$$[\beta^t \cdot \beta + \lambda \cdot I] \cdot \Delta \beta_0 = \beta^t \cdot (Y - R) \quad [7.18]$$

donde:

I	Matriz identidad.
$\beta$	Matriz de los parámetros calculados.
$\beta_0$	Matriz de los parámetros iniciales.
Y	Matriz de los datos experimentales.
R	Matriz de los datos calculados.

Así el valor de  $\lambda$  añadido a cada término de la diagonal principal de la matriz  $\beta^t \cdot \beta$  varía en cada una de las iteraciones de este método de ajuste, de tal modo que cuando  $\lambda$  se hace igual a cero la técnica se reduce a la de Gauss-Newton. Con este procedimiento los valores iniciales de  $\lambda$  son generalmente grandes y tenderán hacia cero a medida que nos aproximemos al óptimo. Las normas para calcular  $\lambda$  son discutidas en el artículo original de Marquardt (1963).

#### 7.1.4. PARAMETRO ESTADISTICO $\Psi$ DE EXNER.

A fin de constatar la adecuación de las ecuaciones propuestas a los datos experimentales en los ajustes de regresión no lineal, se ha utilizado el parámetro estadístico  $\Psi$  de Exner. Este parámetro presenta la ventaja de tener en cuenta el número total de datos y el número de parámetros de ajuste utilizados.

$$\Psi_{\text{Exner}} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i^N (Y_i - \bar{Y})^2} \cdot \left(\frac{N}{N-P}\right)} \quad [7.19]$$

Según Exner (1966) el nivel de ajuste entre los resultados experimentales y la función propuesta es el siguiente:

$\Psi$	0,02	0,1	0,25	0,5
Ajuste	Muy bueno	Bueno	Débil	Límite

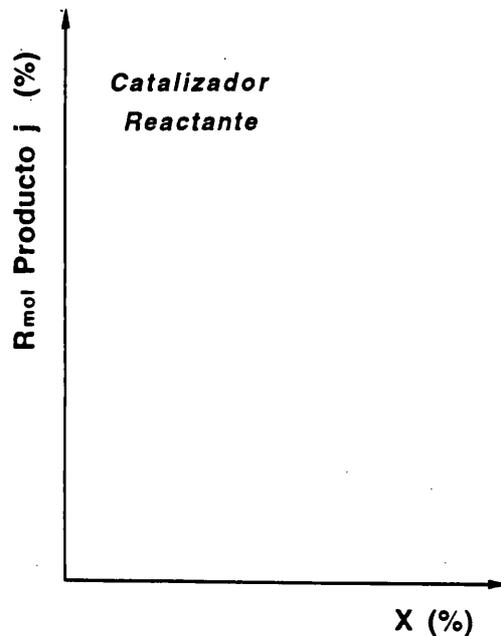


## 7.2. CURVAS DE SELECTIVIDAD.

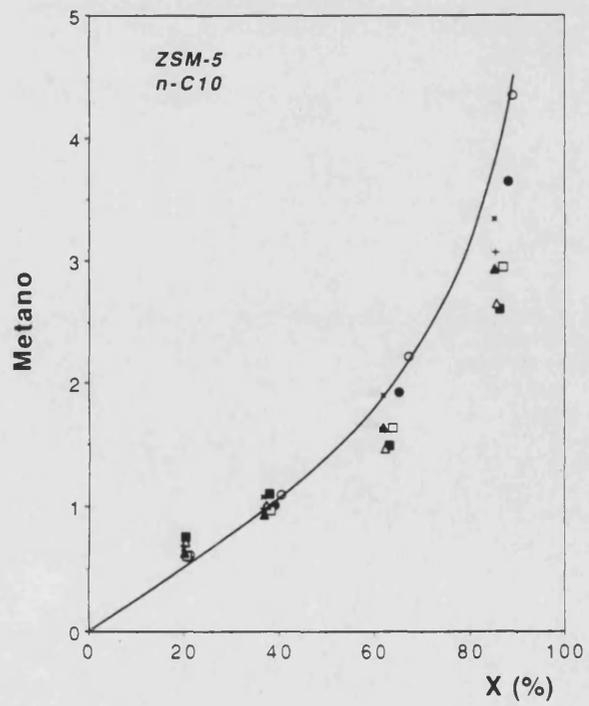
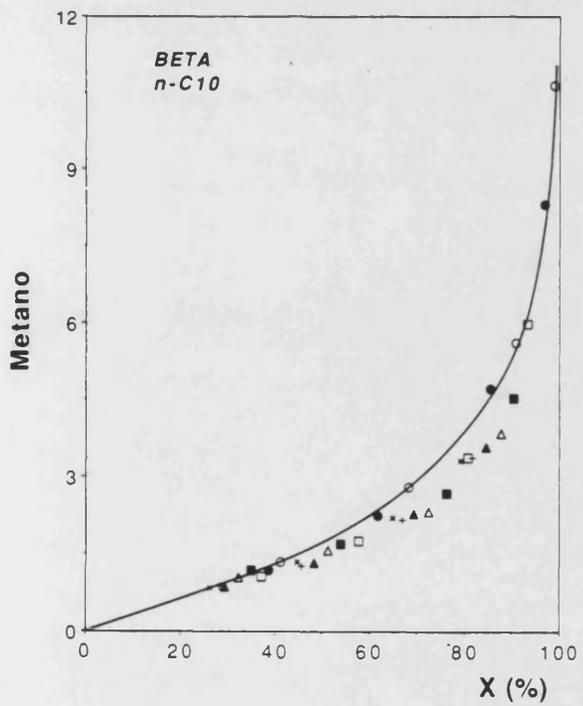
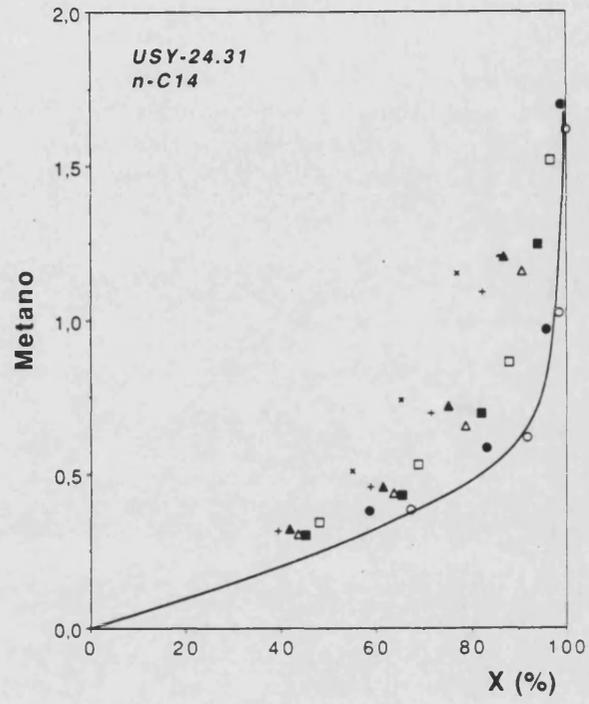
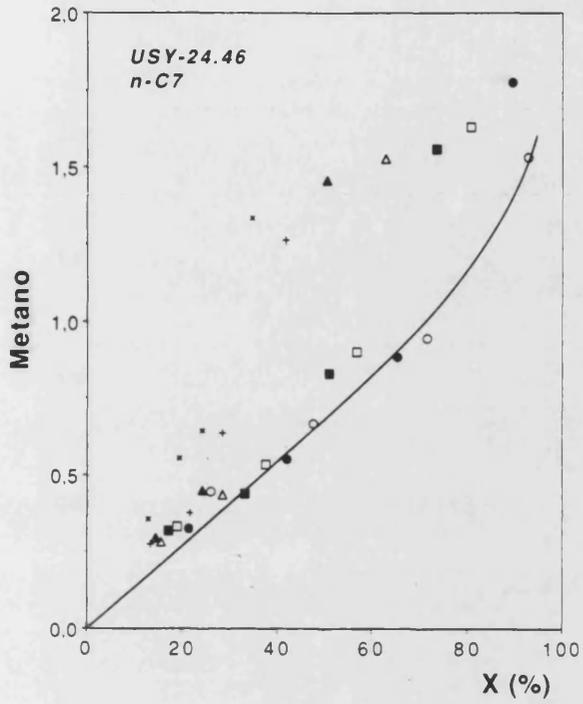
En este Apéndice aparecen algunas de las representaciones realizadas en esta investigación de los rendimientos de productos en el craqueo de los diferentes reactantes (n-Heptano  $nC_7$ , n-Decano  $nC_{10}$ , n-Dodecano  $nC_{12}$ , n-Tetradecano  $nC_{14}$ ) sobre los distintos catalizadores (USY-24.46, USY-24.31, BETA, ZSM-5).

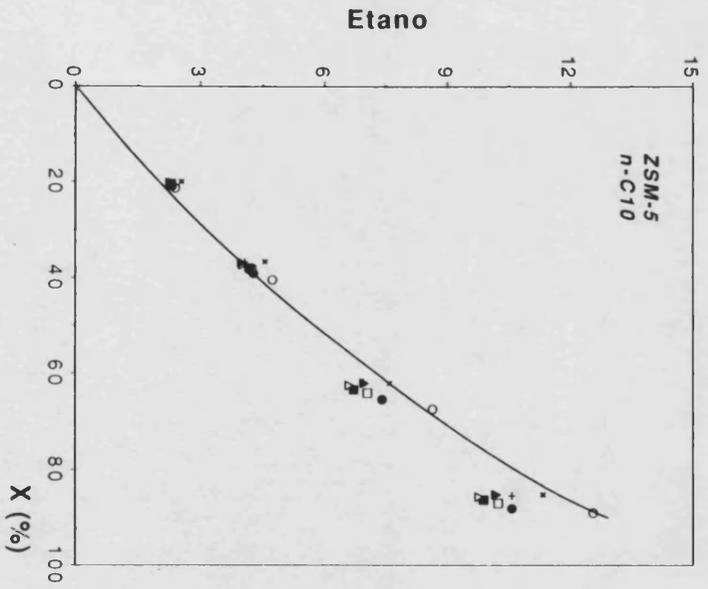
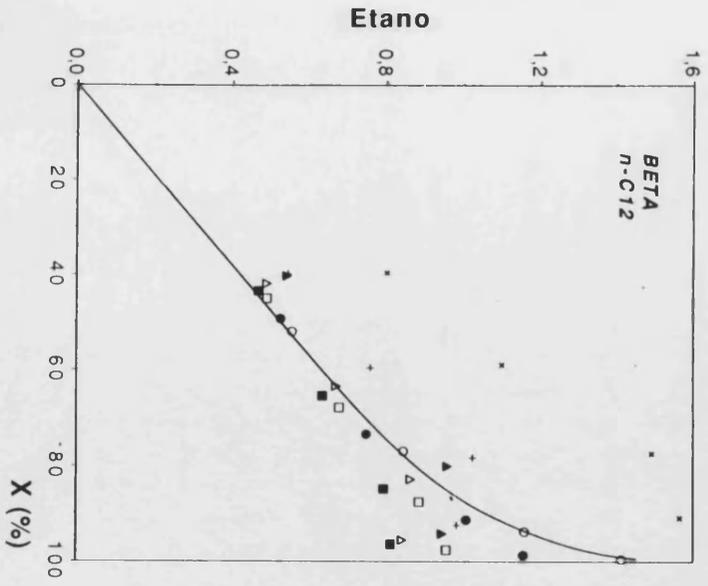
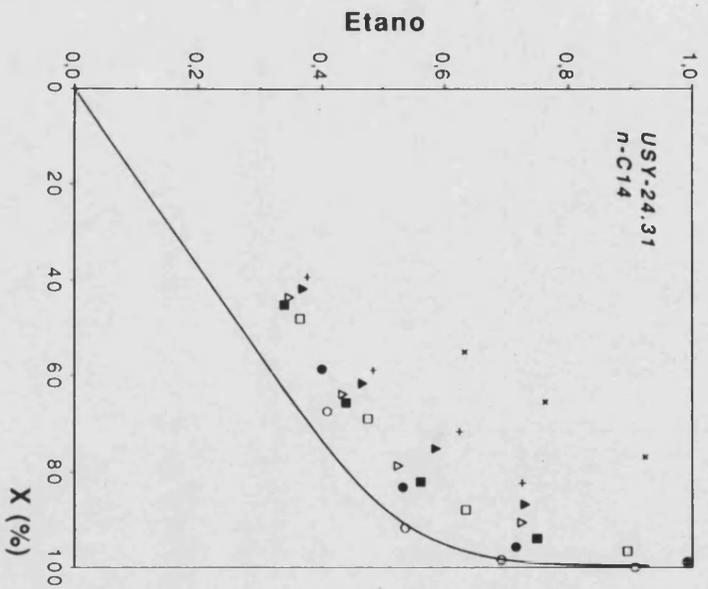
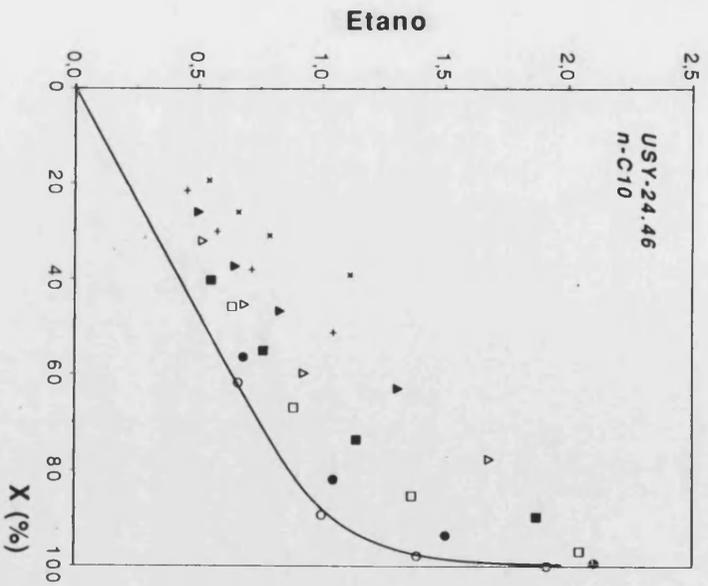
El resto de gráficas, que no se presentan aquí con el fin de no dilatar en exceso la presente memoria y que han sido utilizadas en el desarrollo de la investigación, se encuentran en poder del autor y depositadas en la Biblioteca del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València para cualquier consulta.

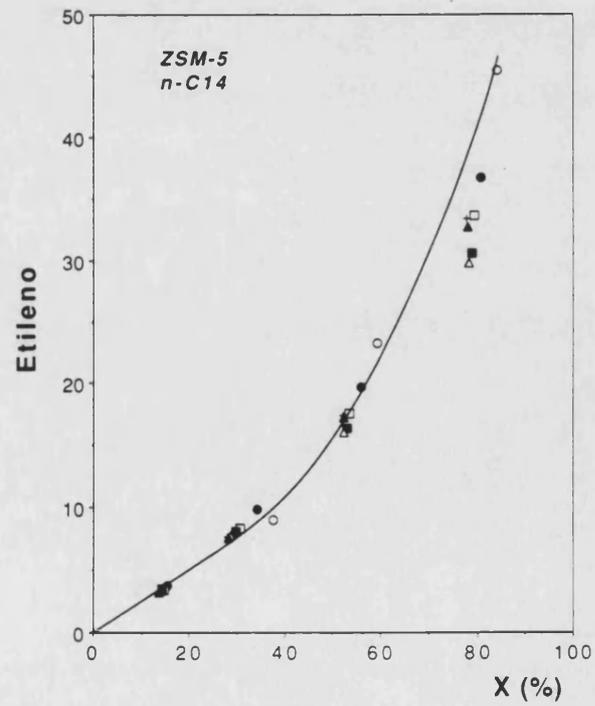
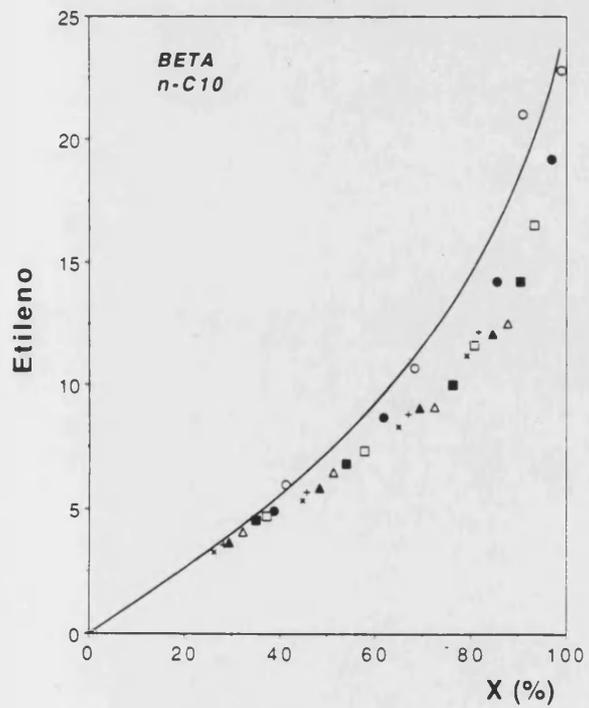
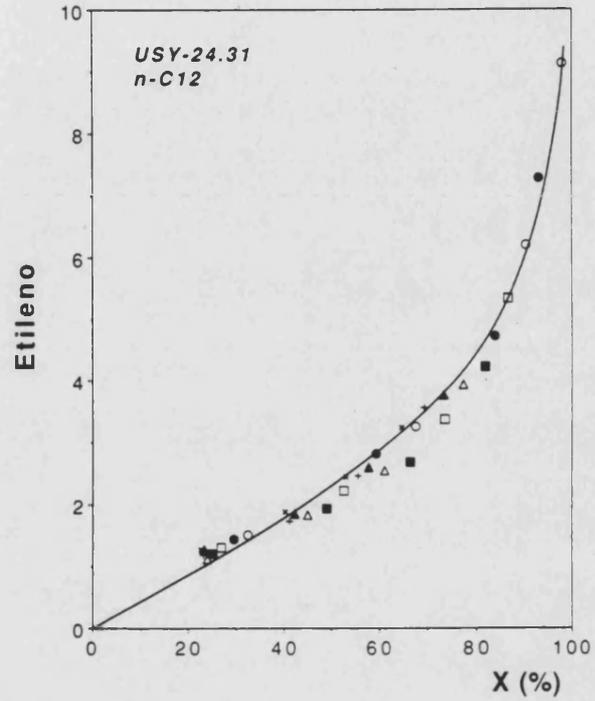
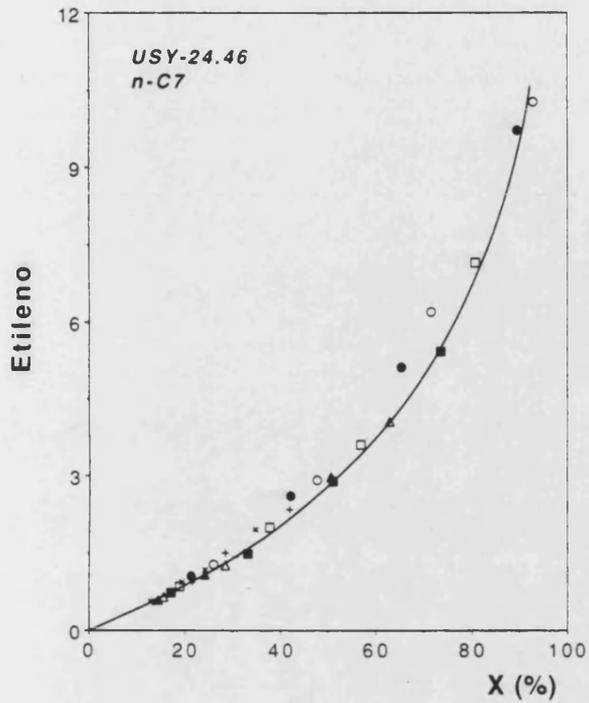
Las ordenadas de estas gráficas representan el rendimiento molar ( $R_{molj}$ ) expresado en % del producto  $j$  en cuestión (moles producto obtenido / 100 moles reactante alimentado), mientras que la abcisa representa el grado de conversión instantáneo ( $X$ ) expresado también en % (moles de reactante reaccionado / 100 moles reactante alimentado). En dichas gráficas, las líneas de trazo continuo corresponden a las curvas de TOS=0 (OPE).

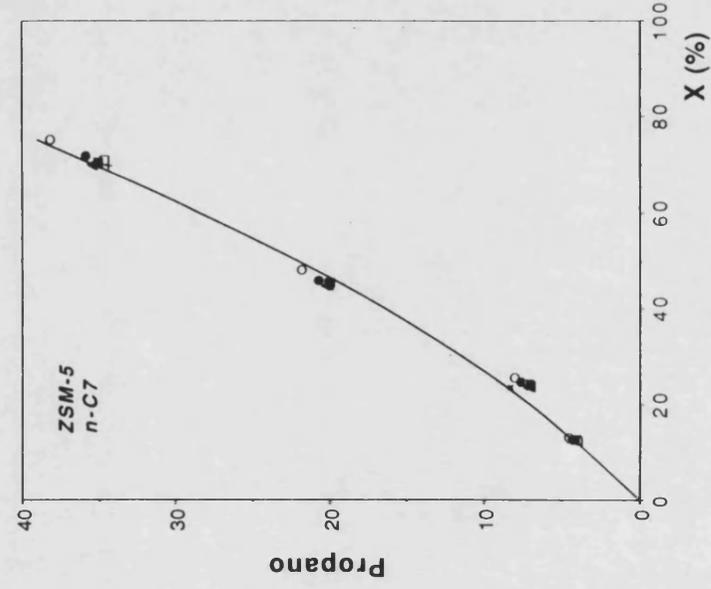
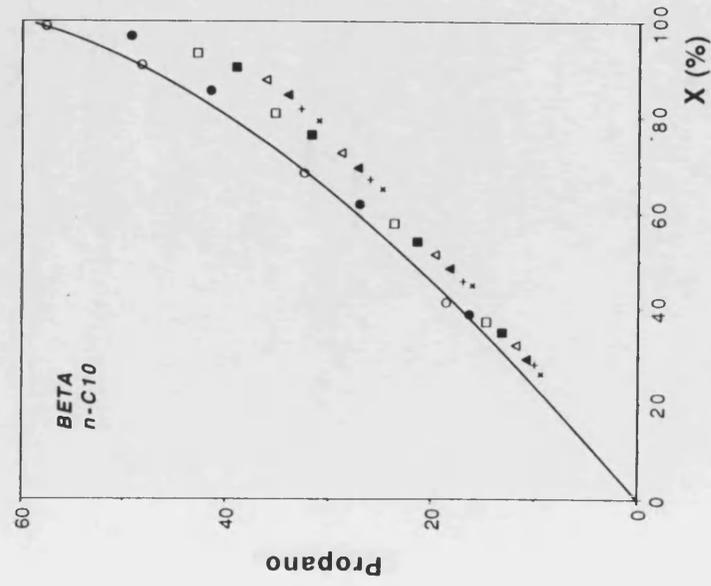
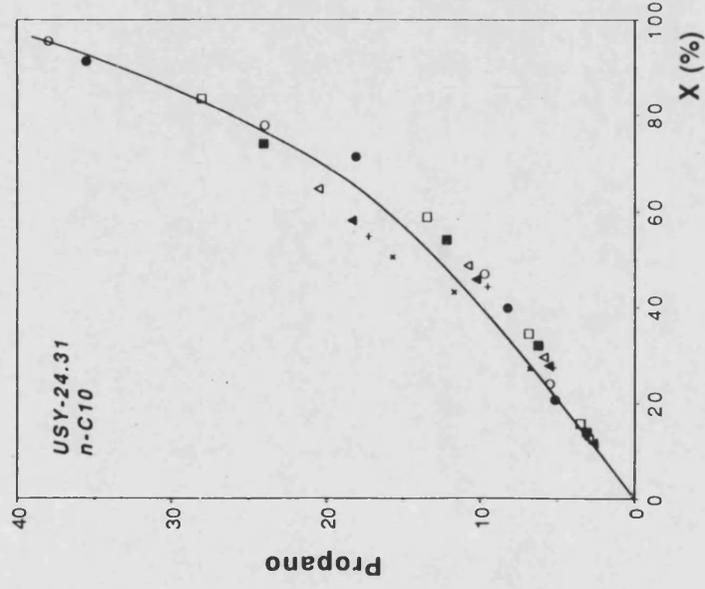
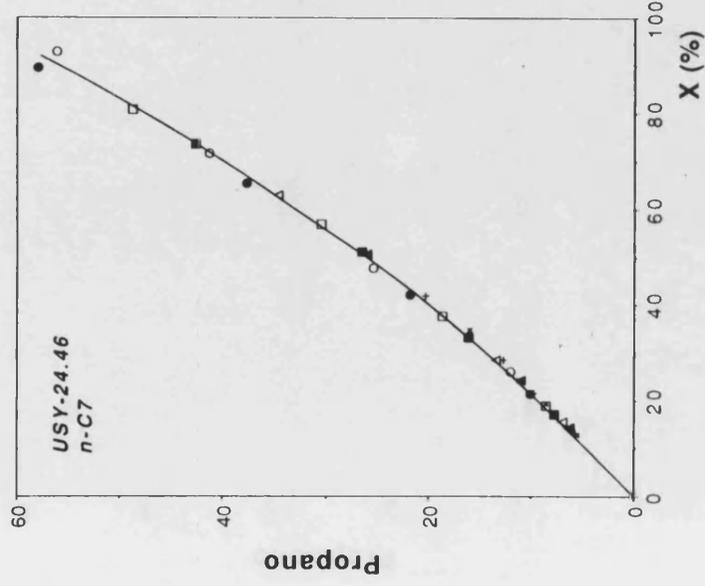


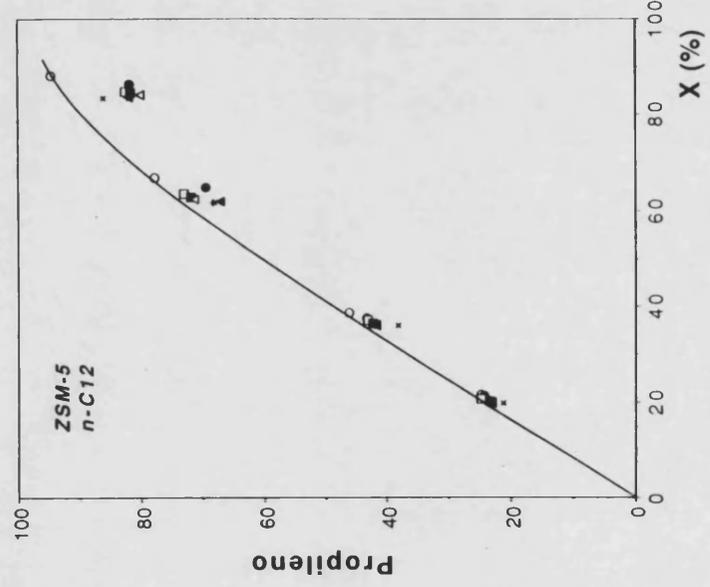
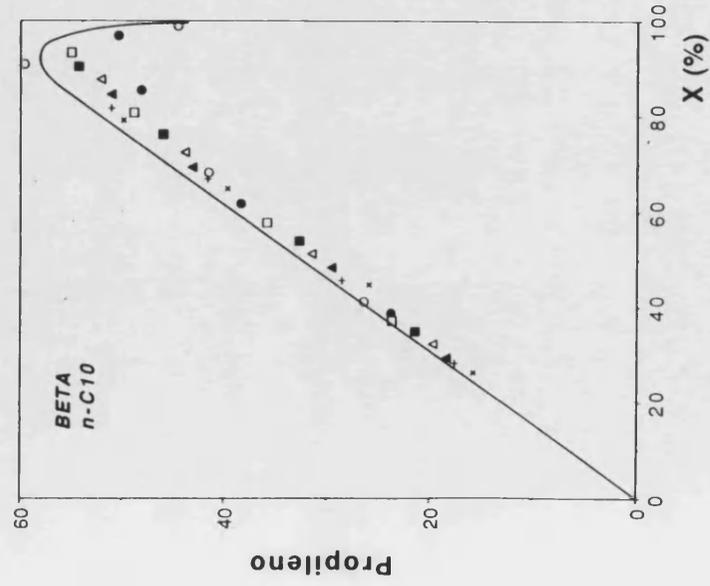
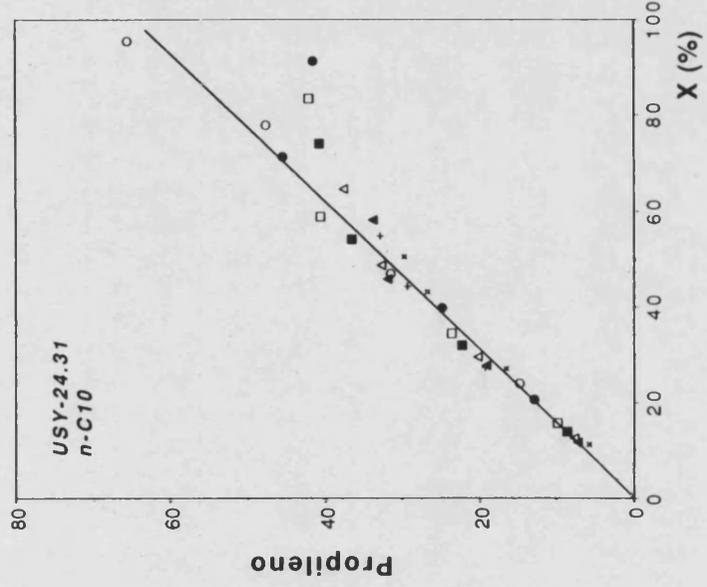
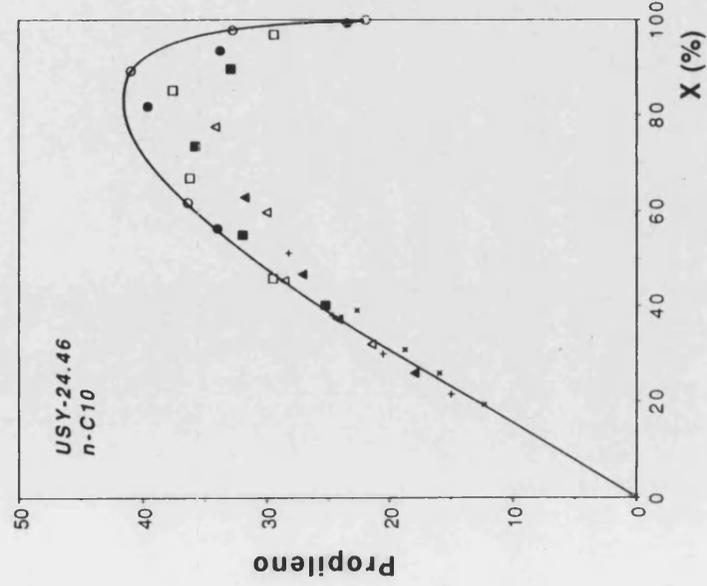
TOS [s] → ○ 0, ● 6, □ 18, ■ 39, △ 90, ▲ 180, + 330, × 600.

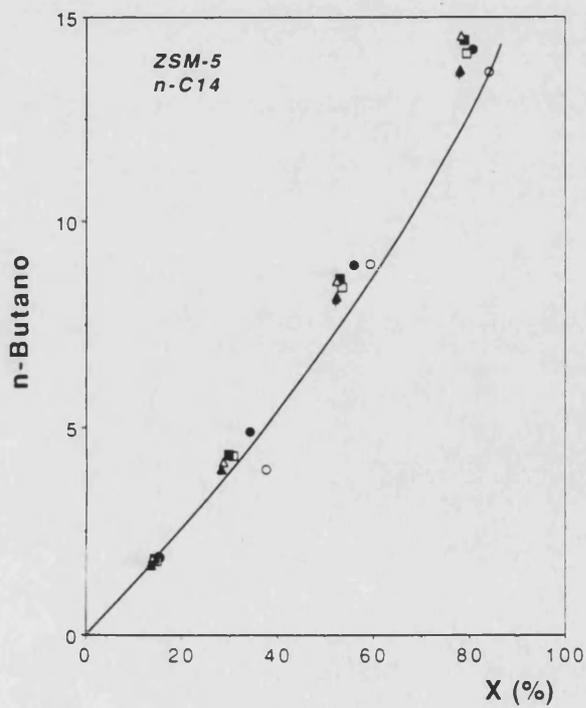
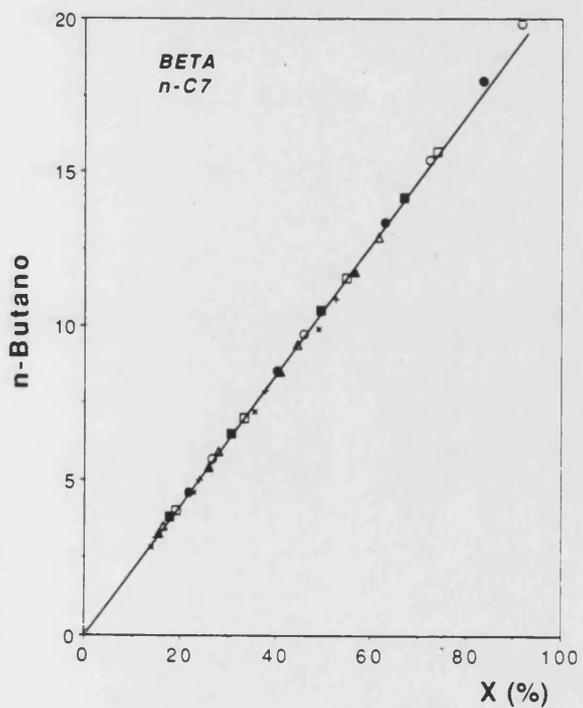
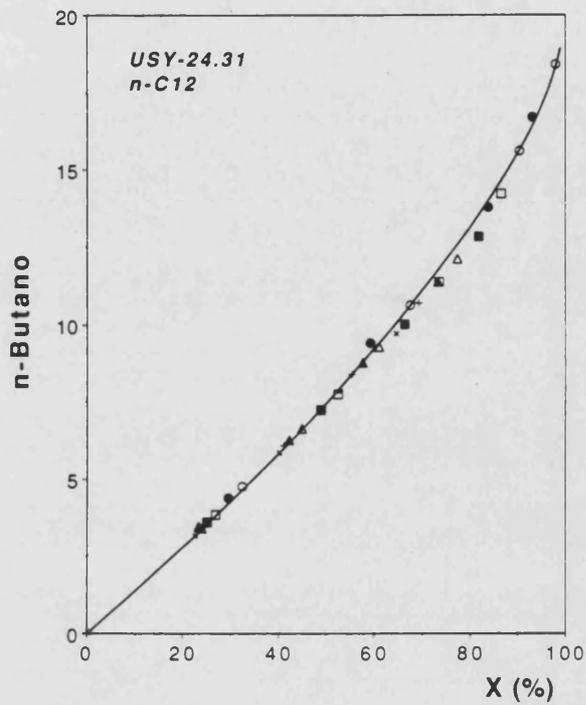
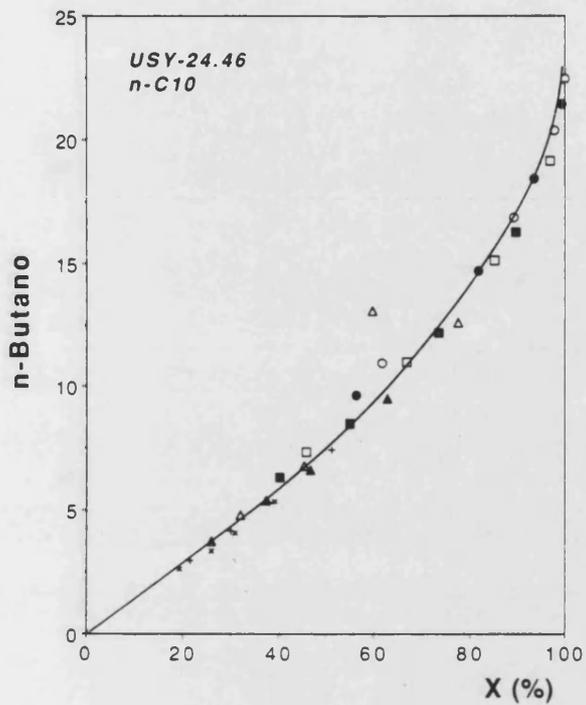


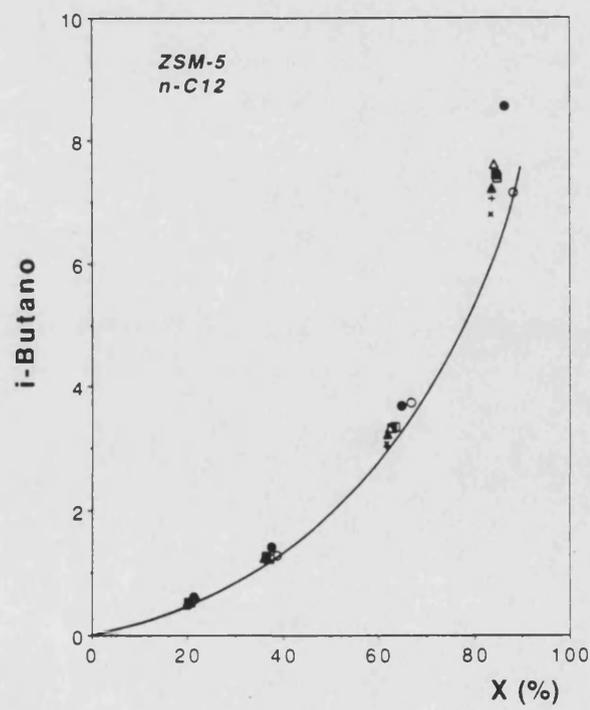
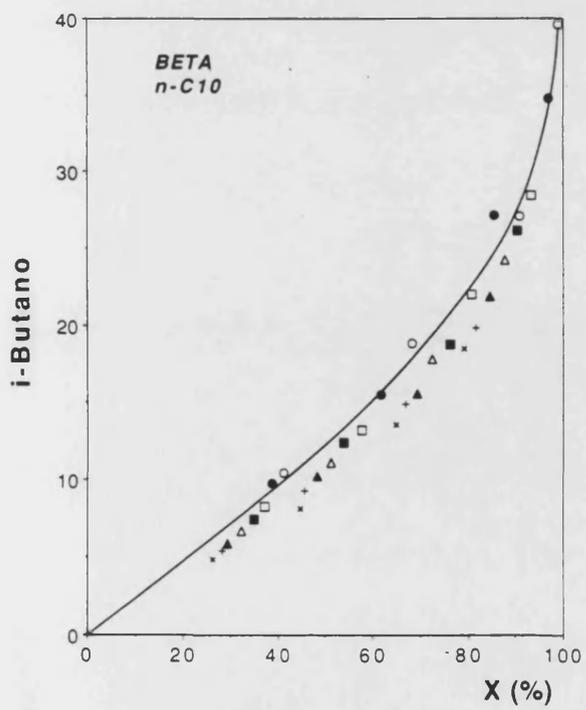
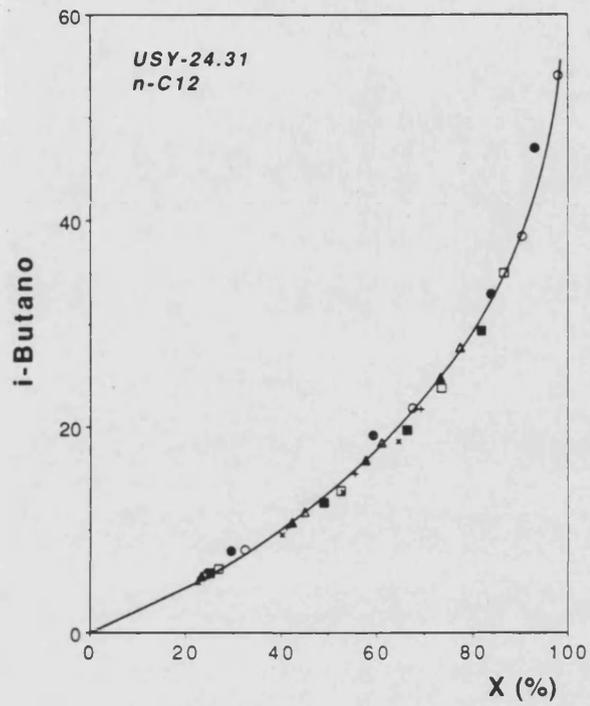
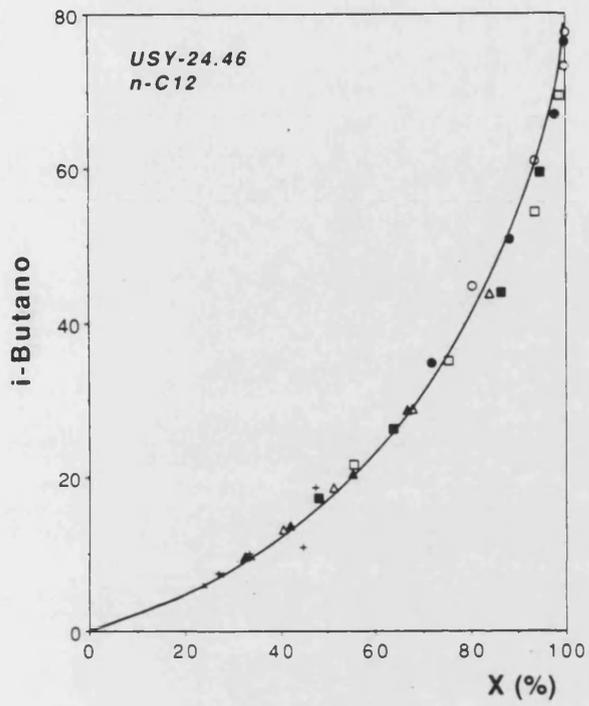


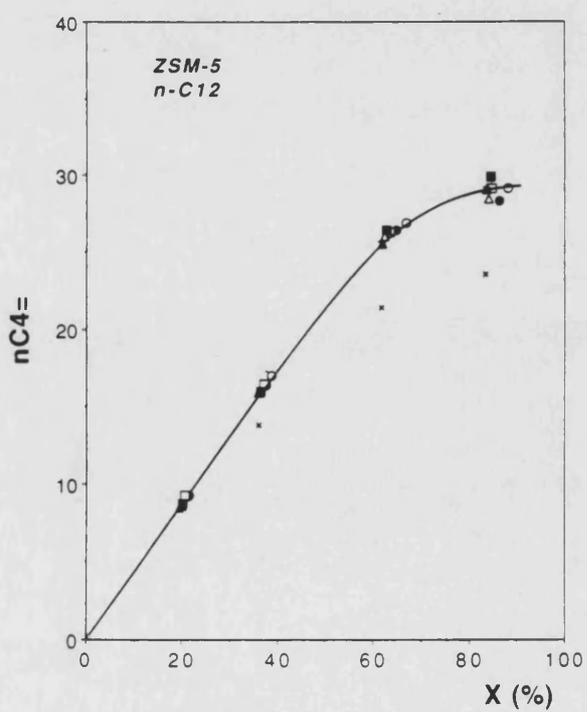
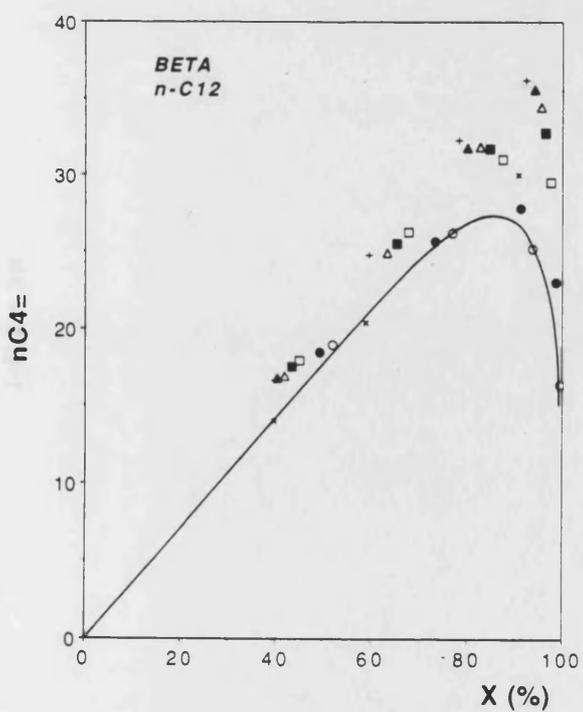
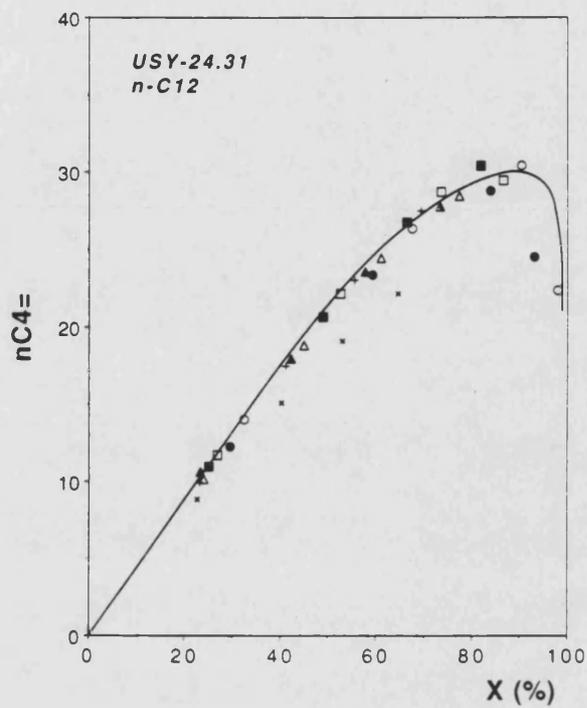
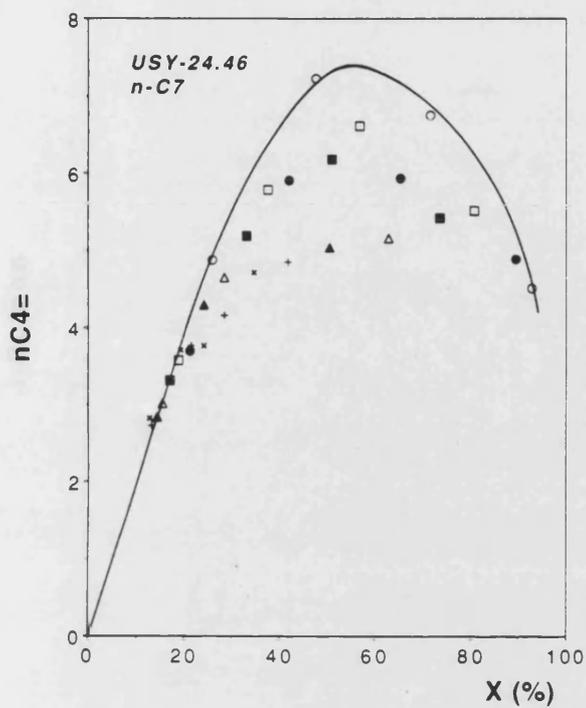


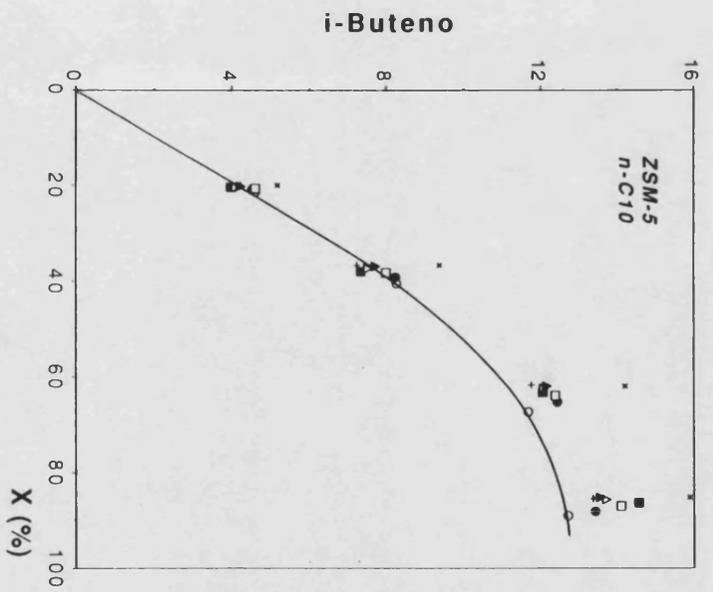
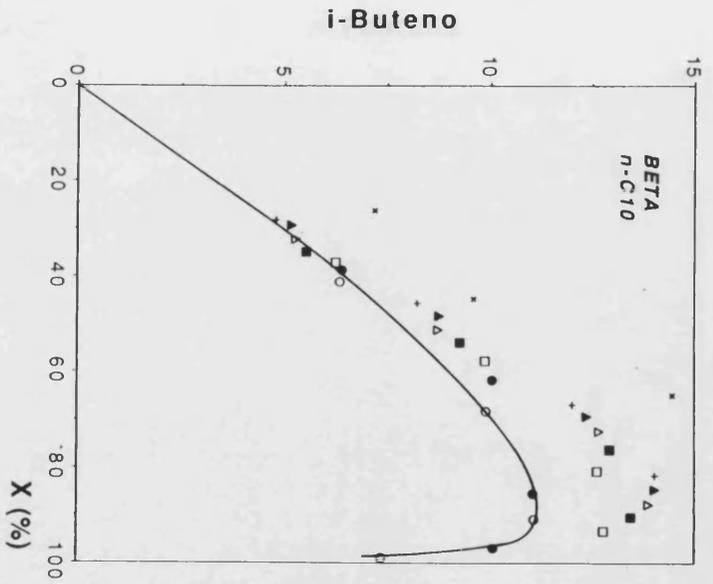
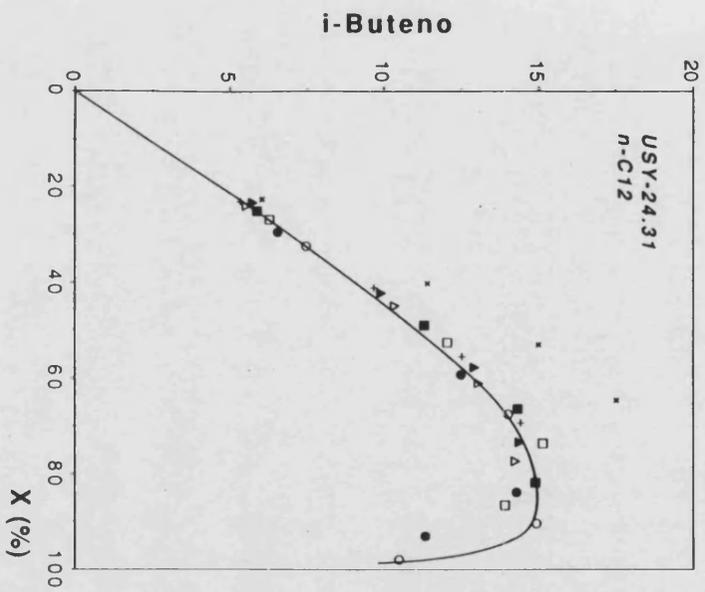
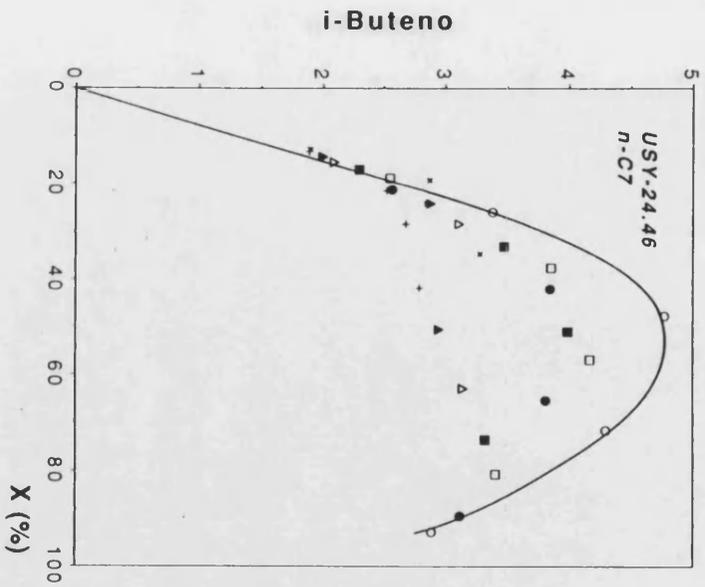


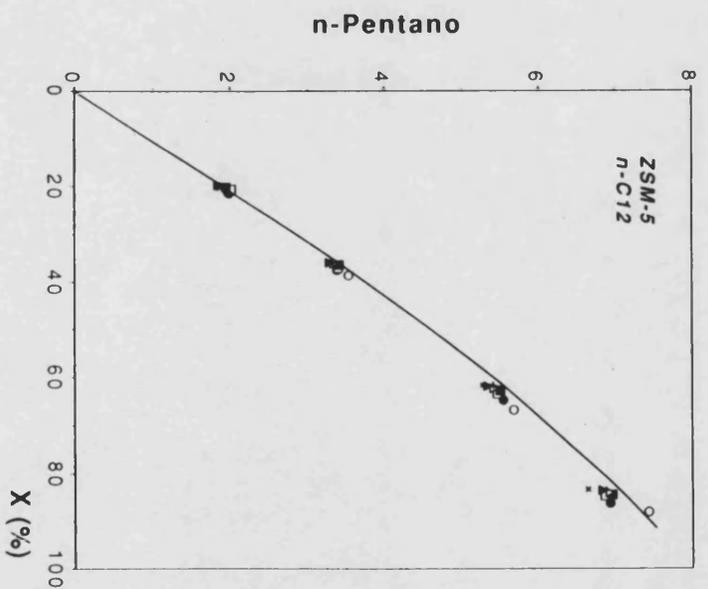
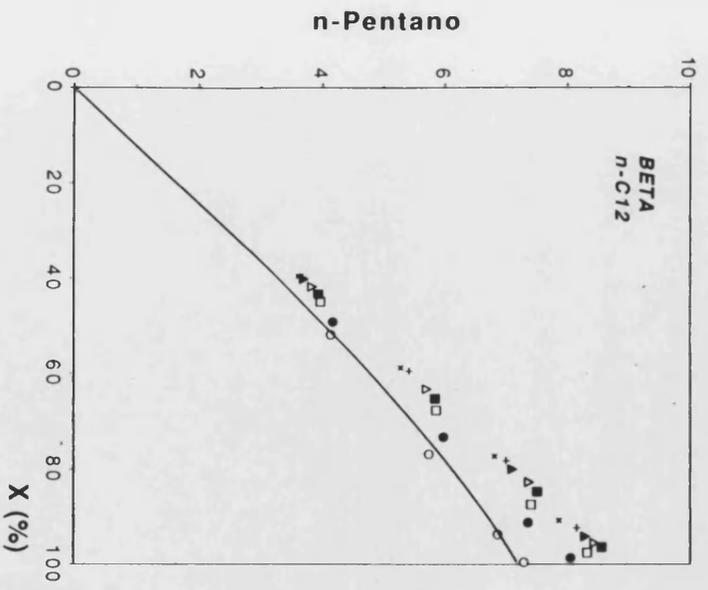
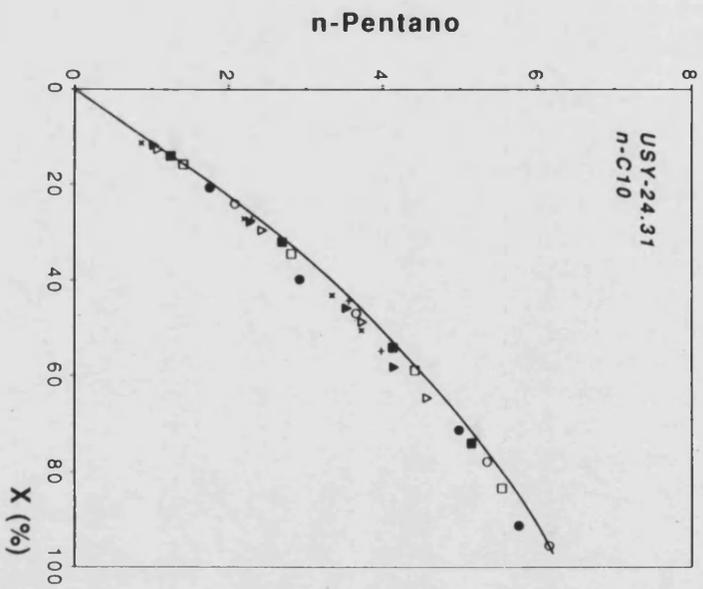
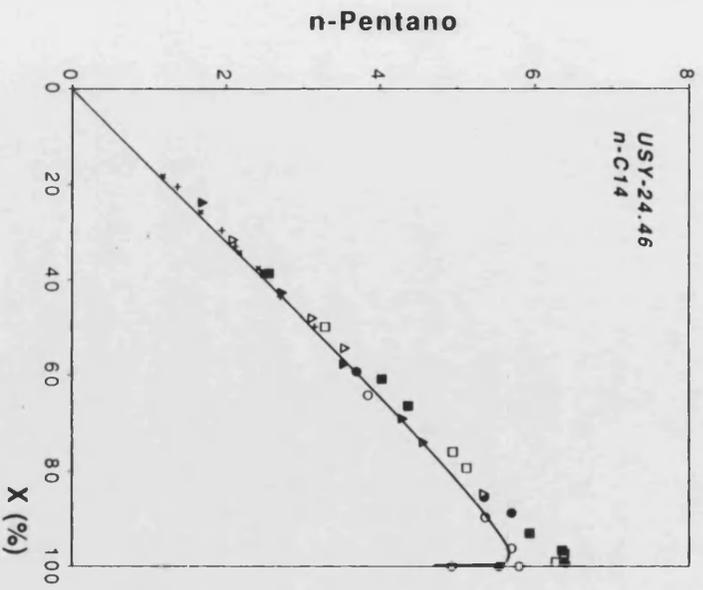


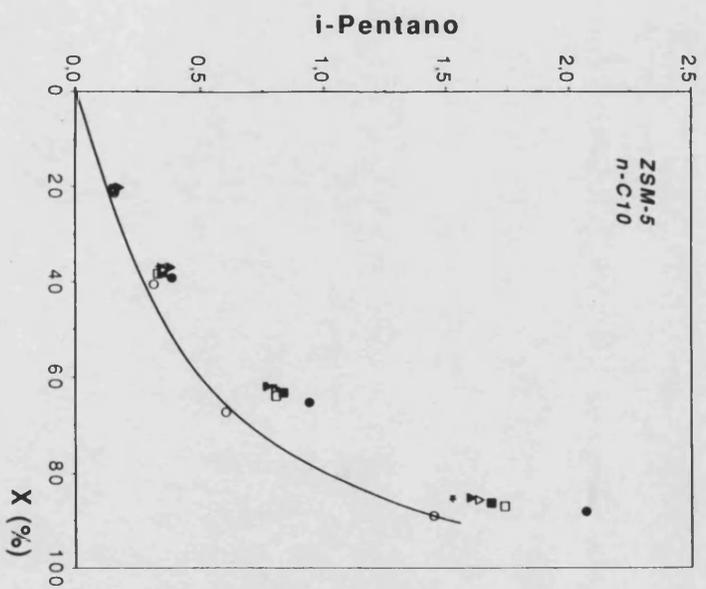
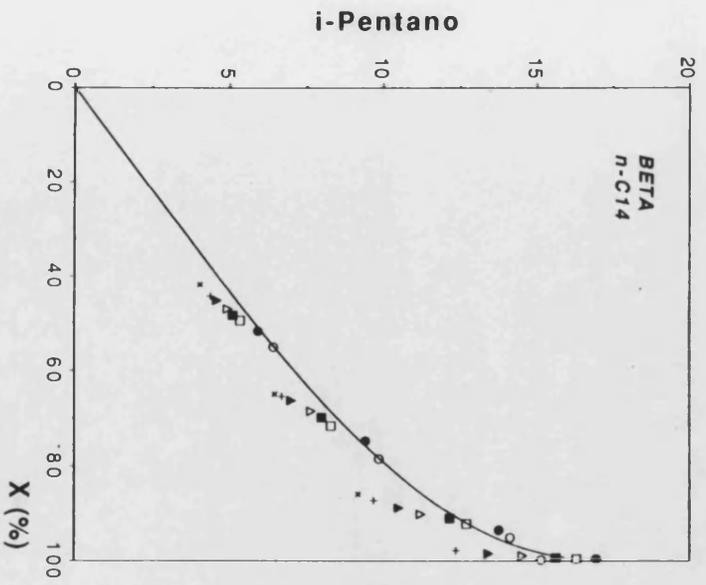
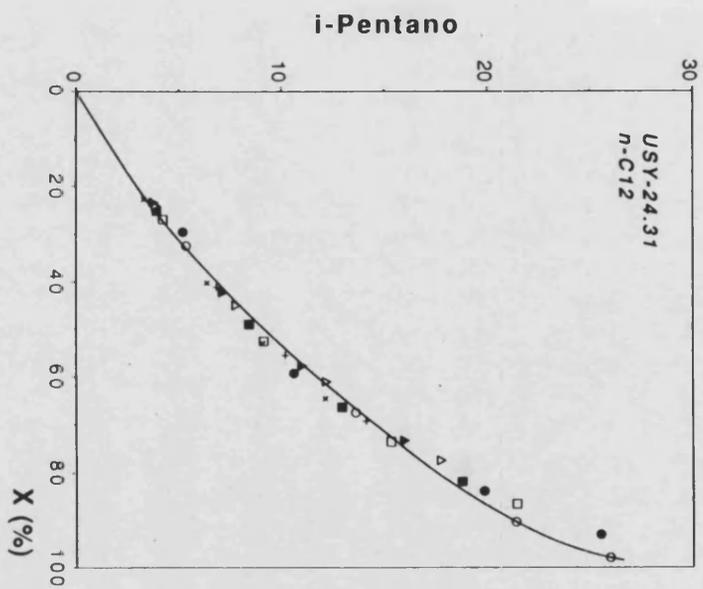
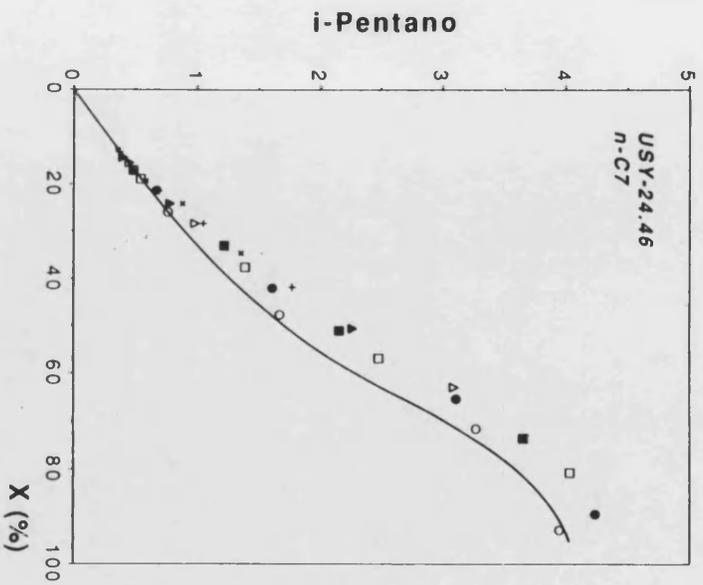


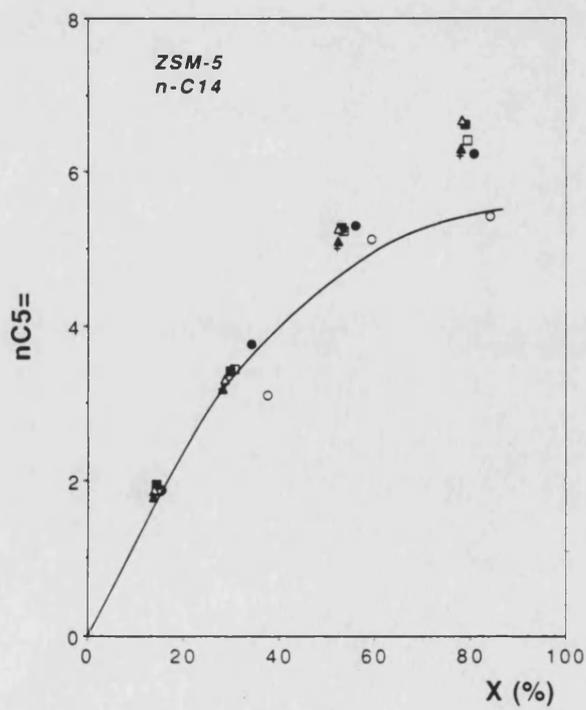
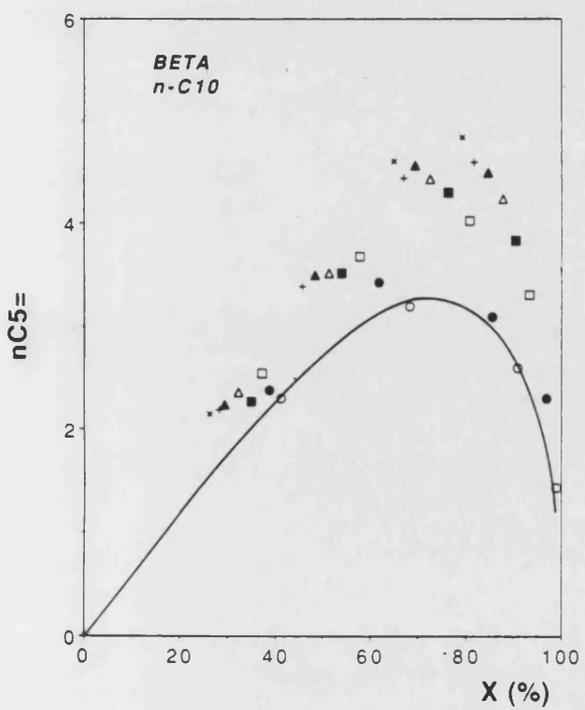
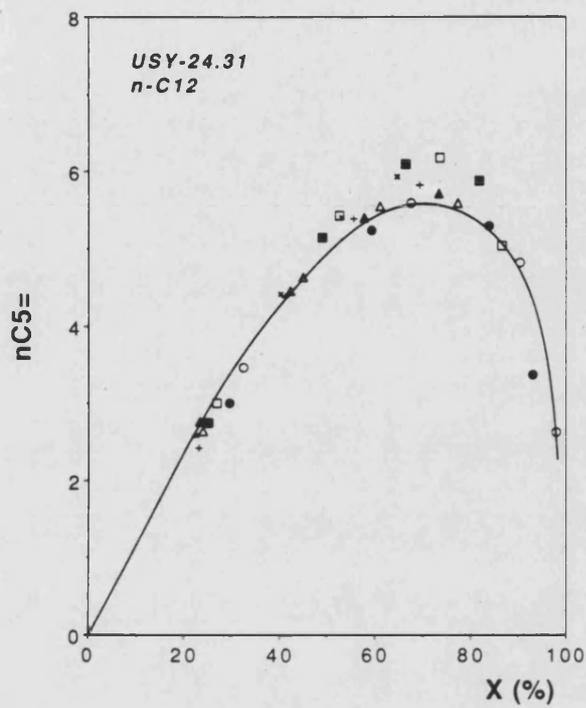
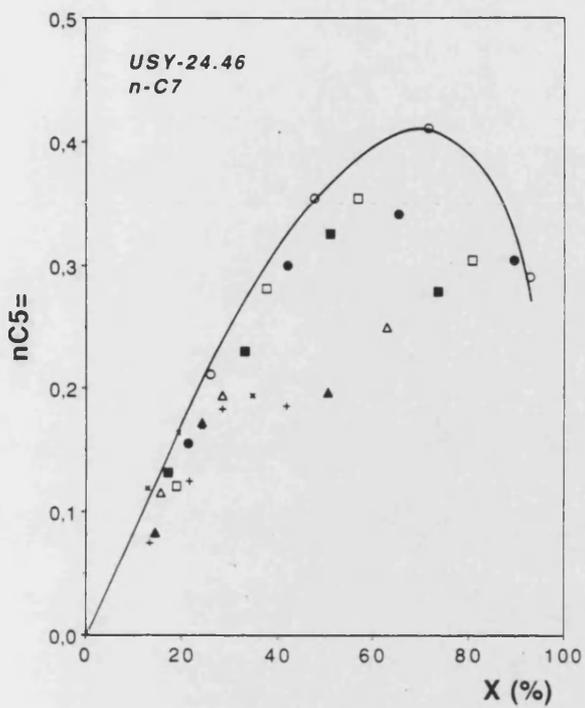


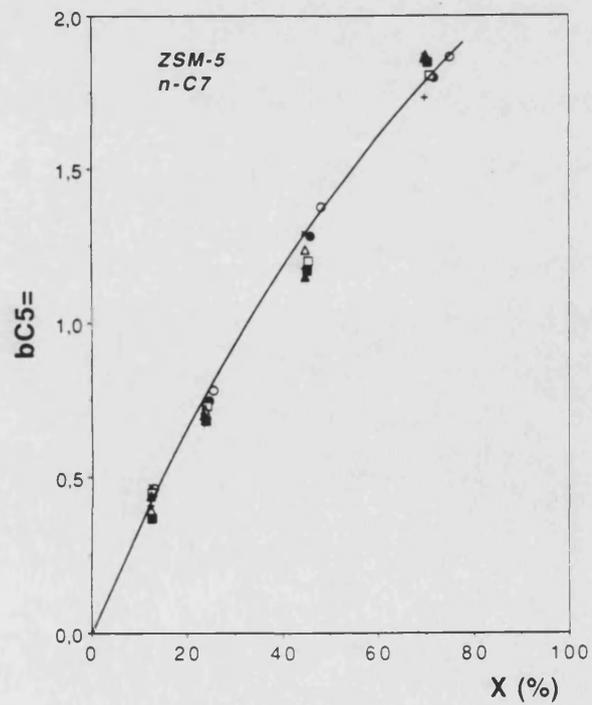
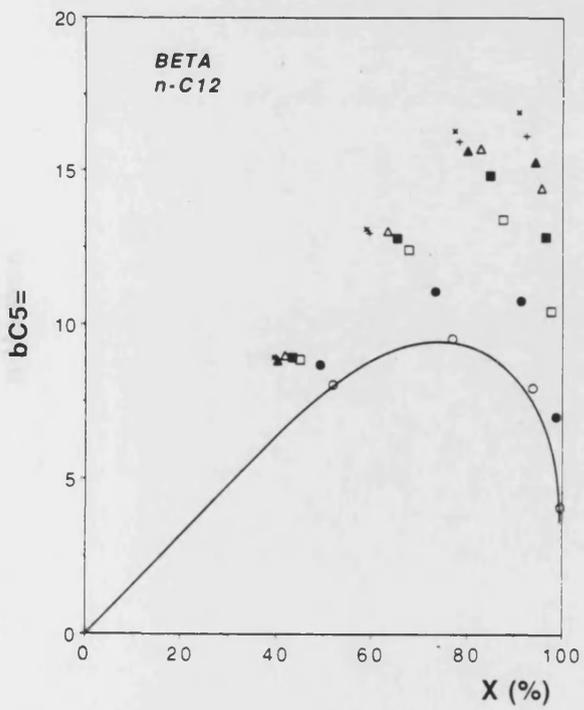
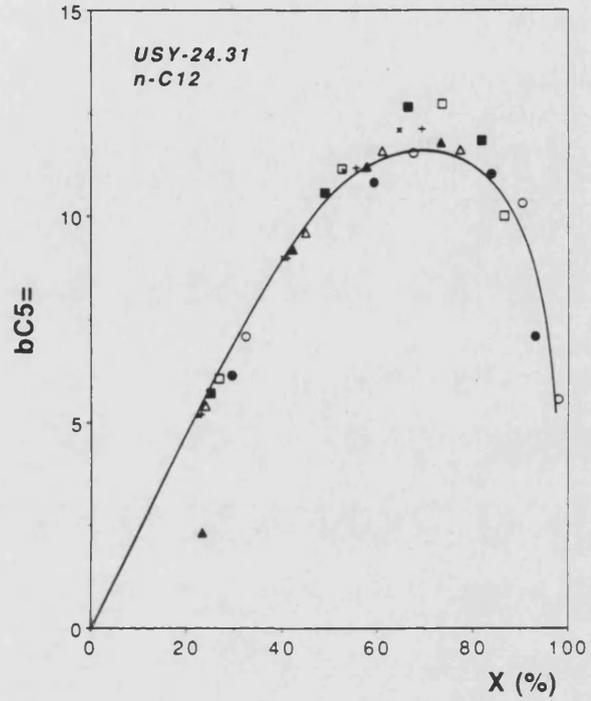
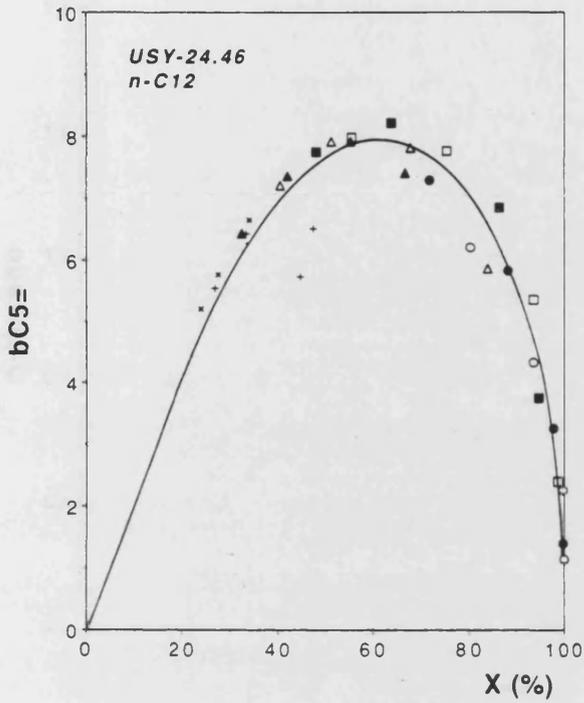


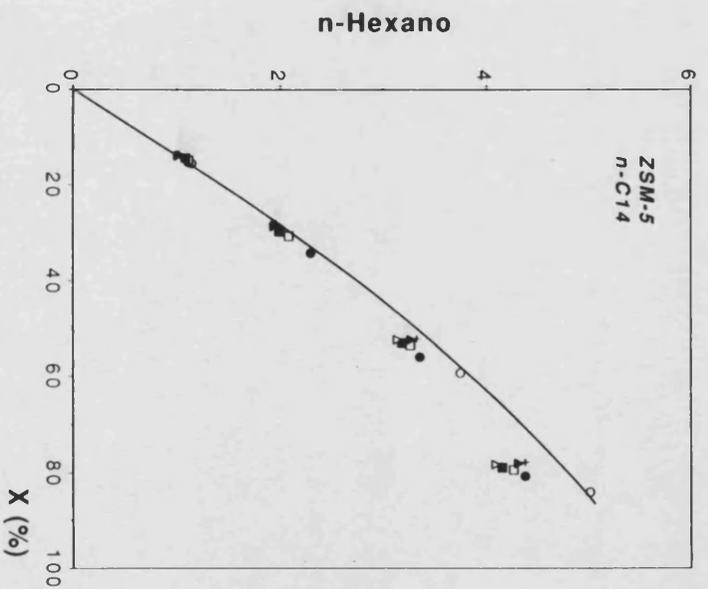
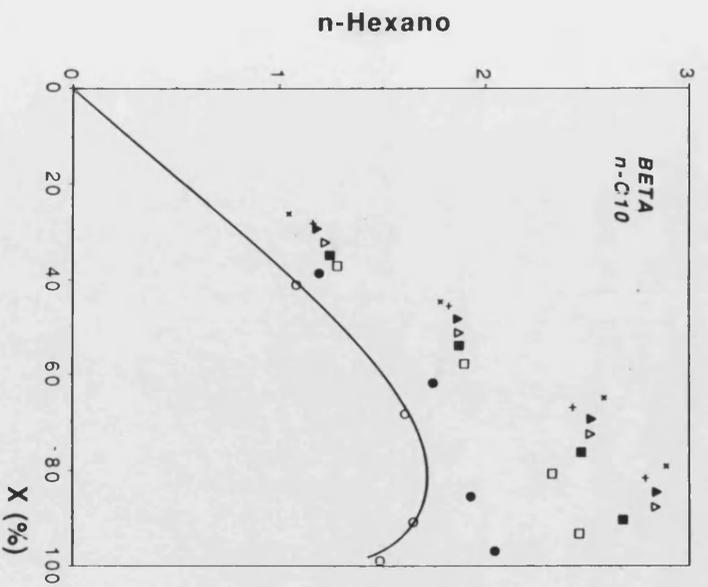
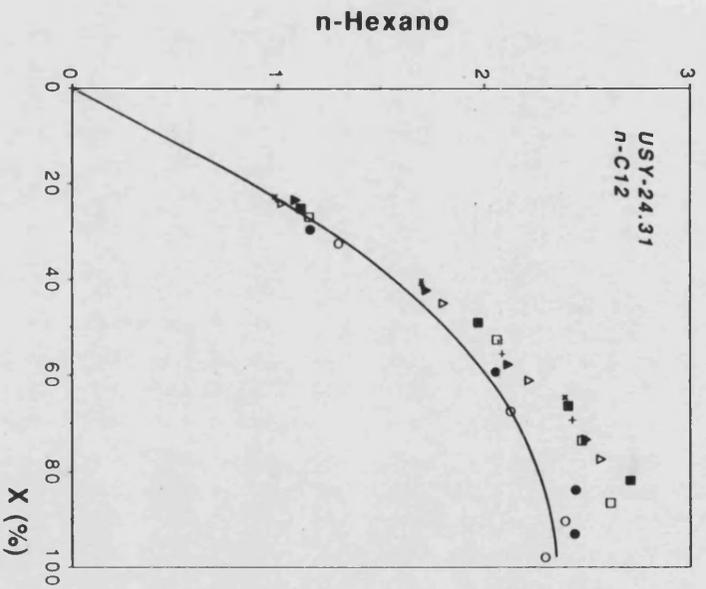
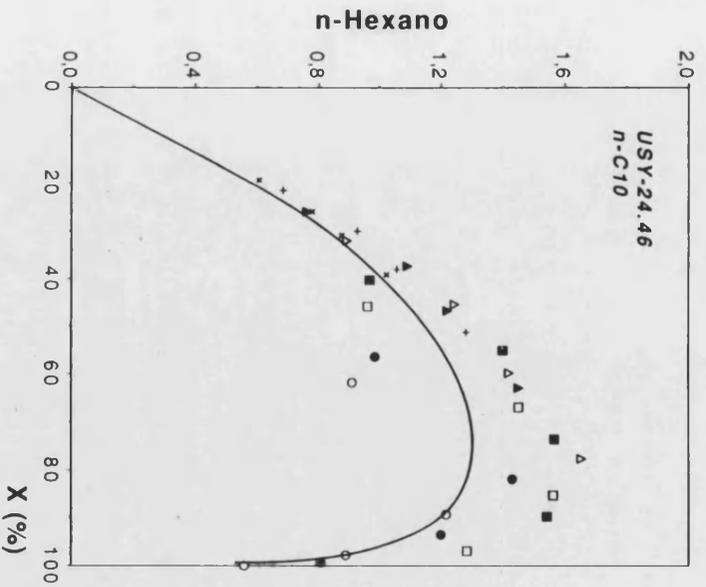


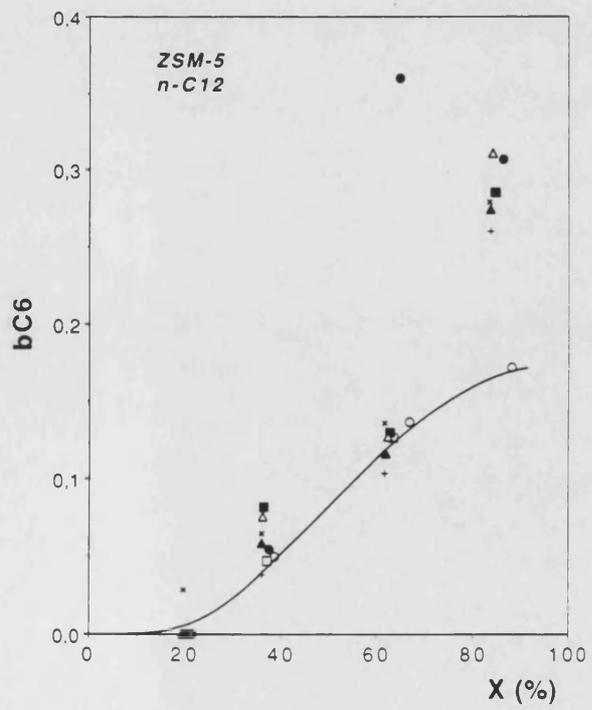
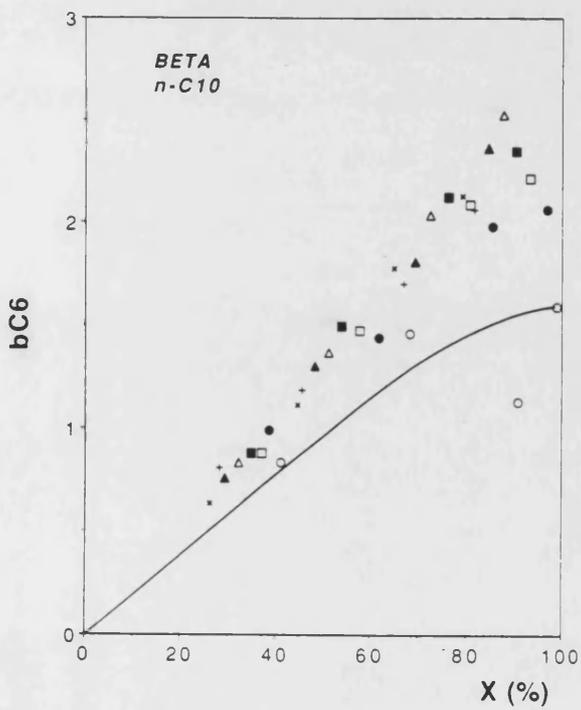
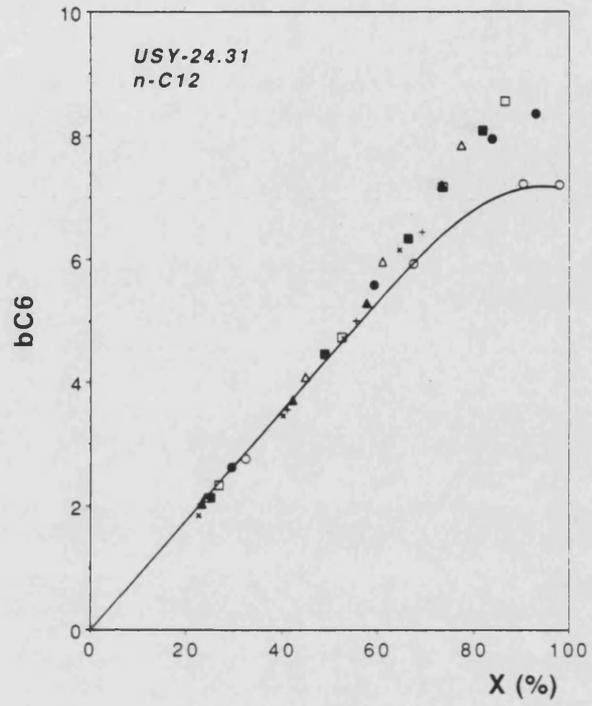
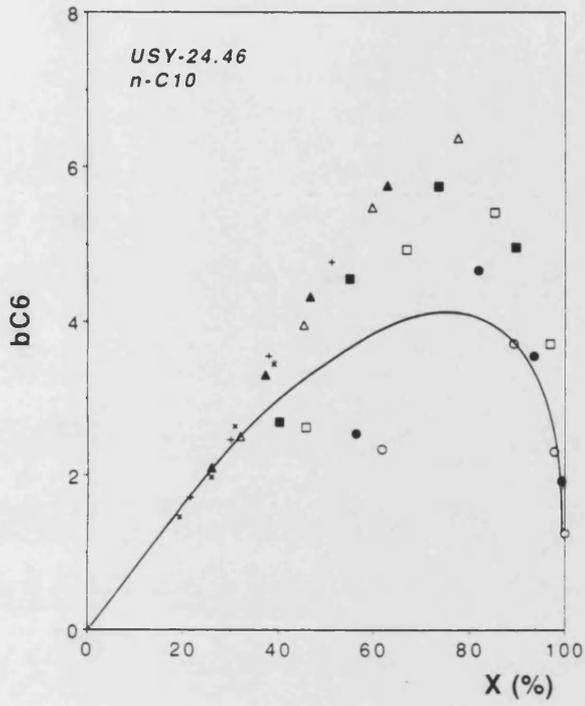


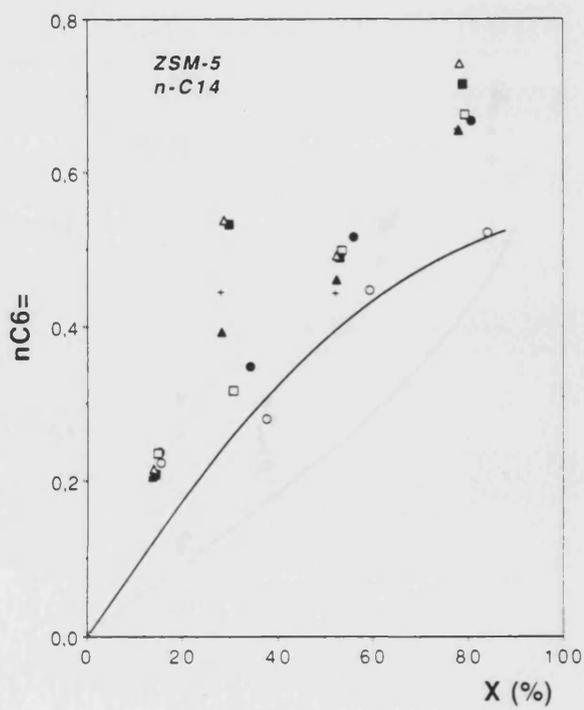
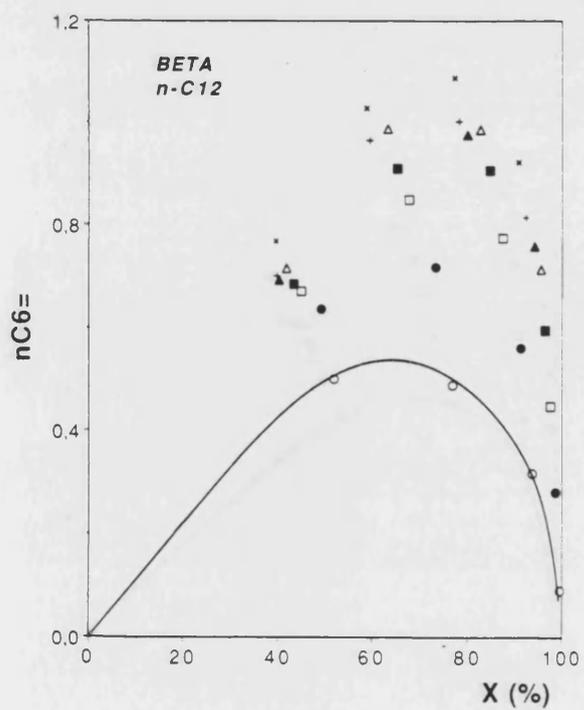
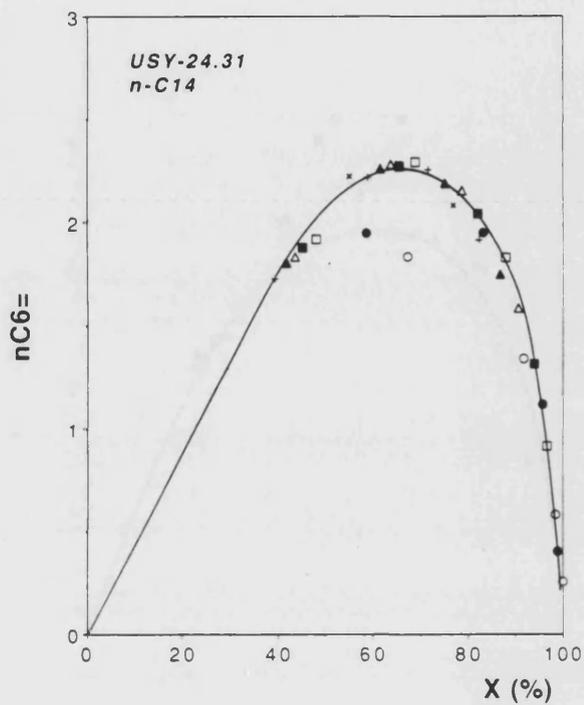
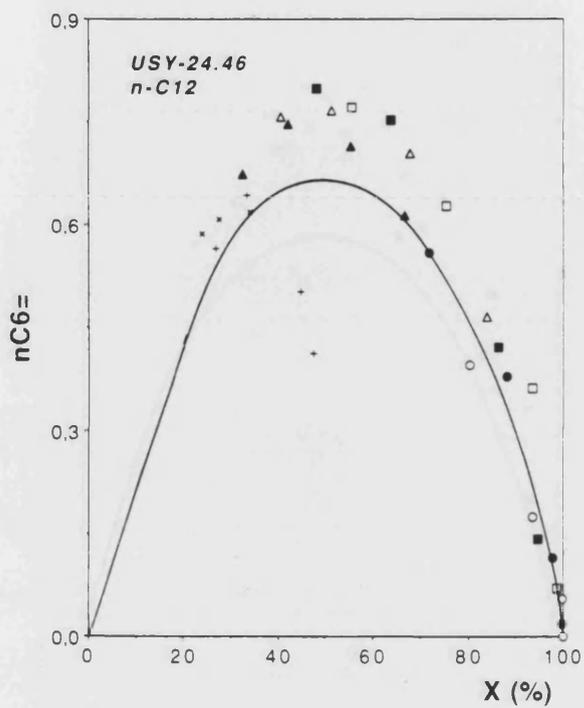


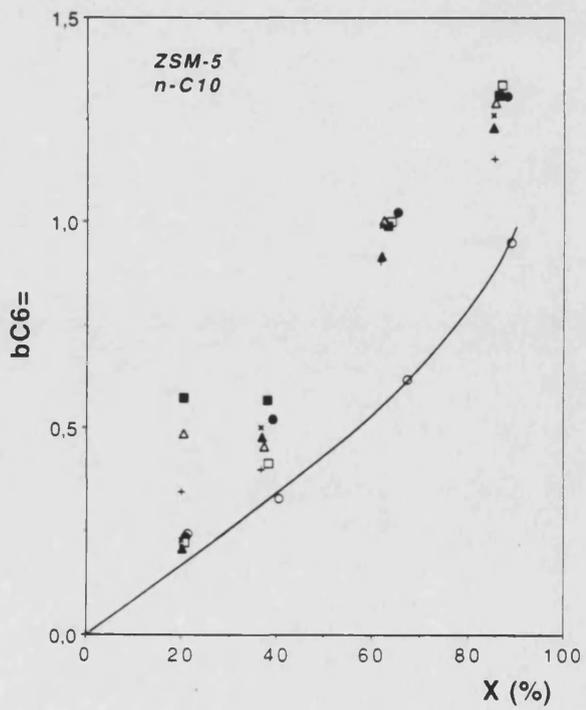
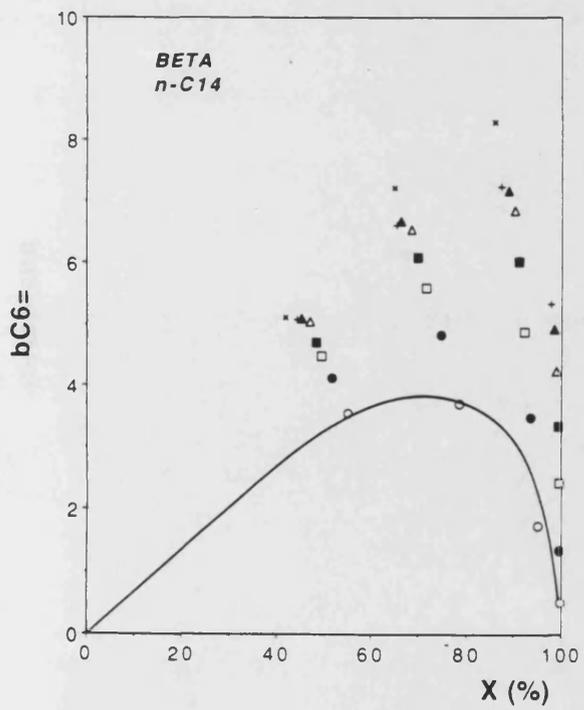
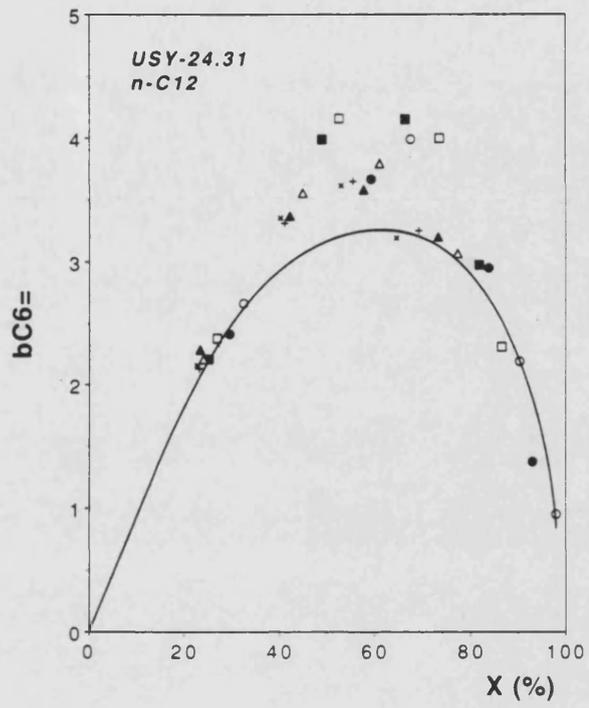
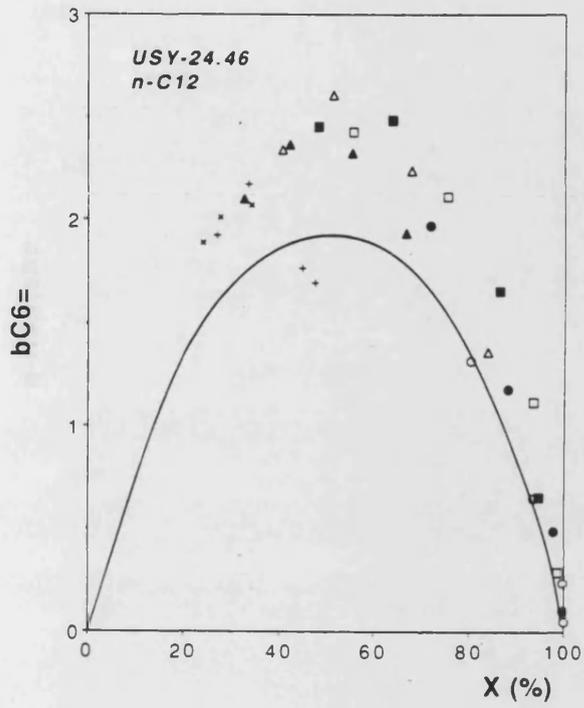


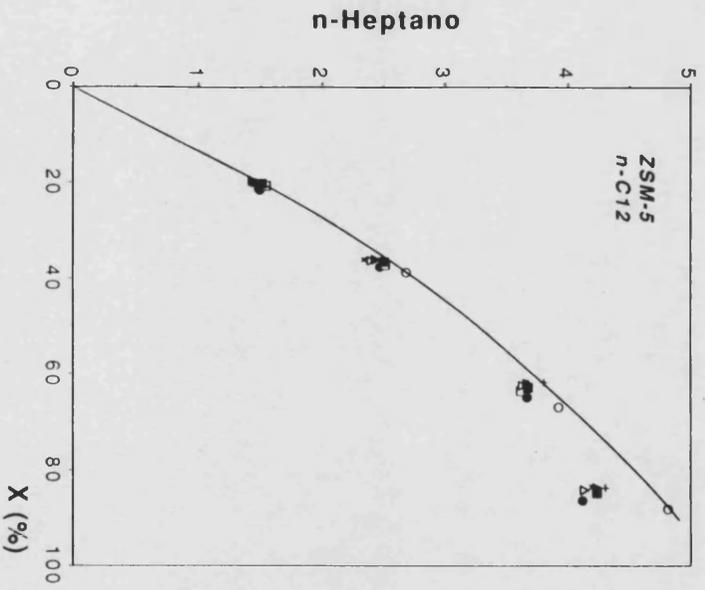
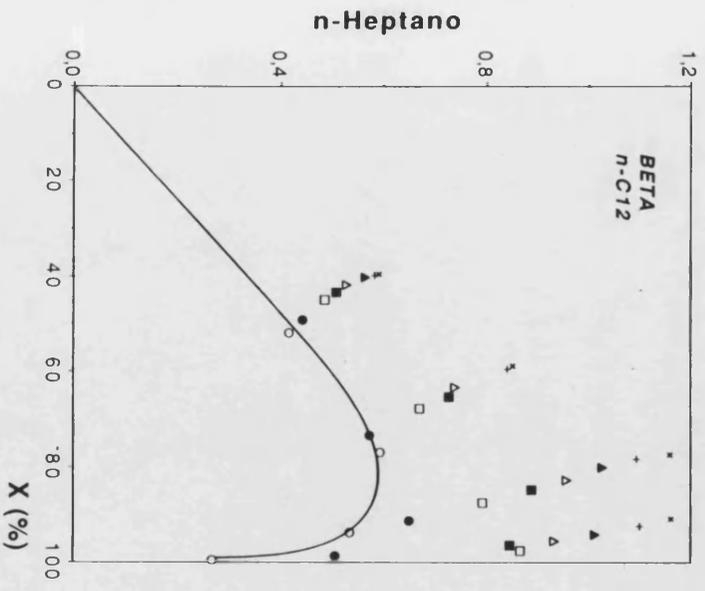
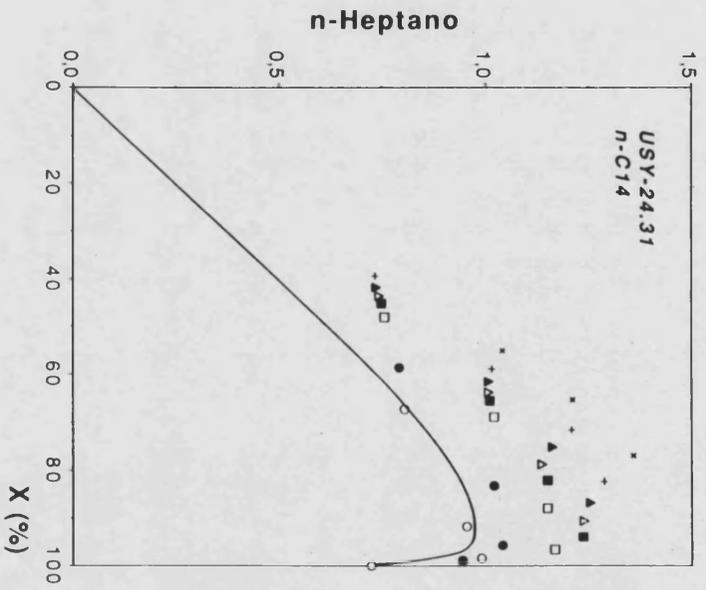
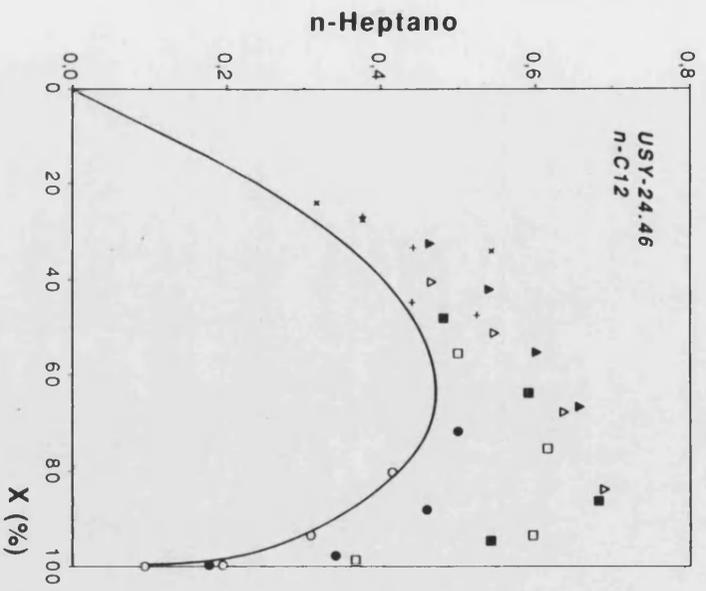


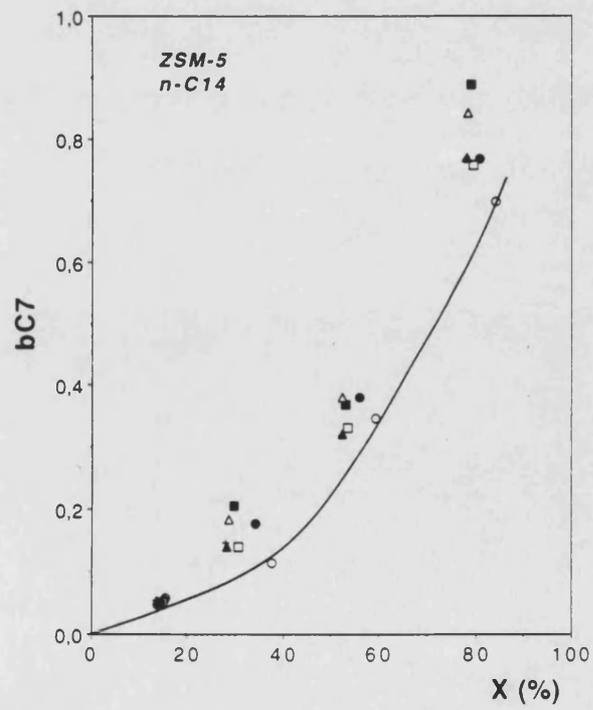
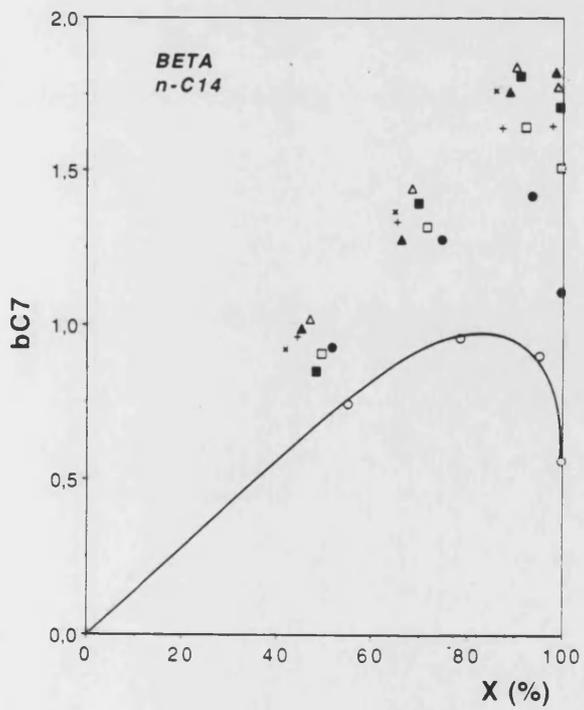
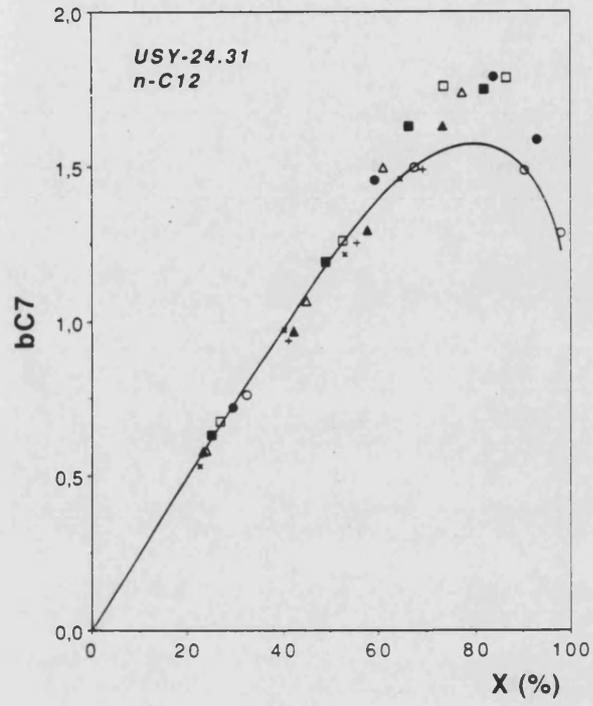
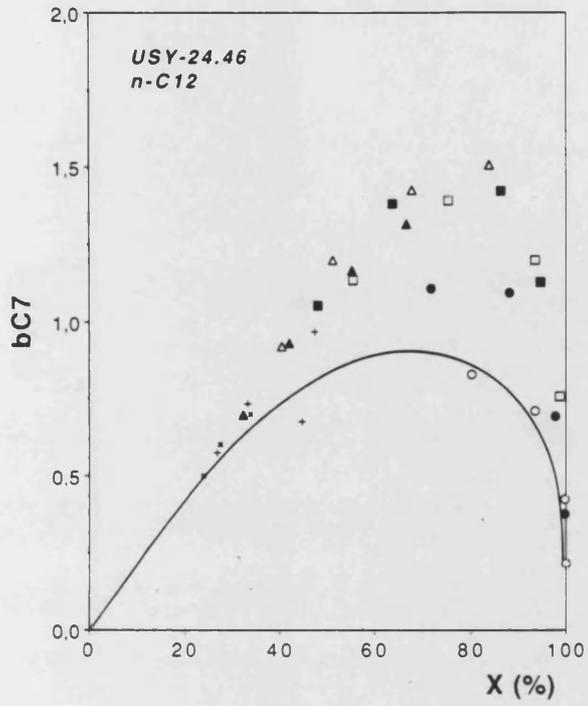


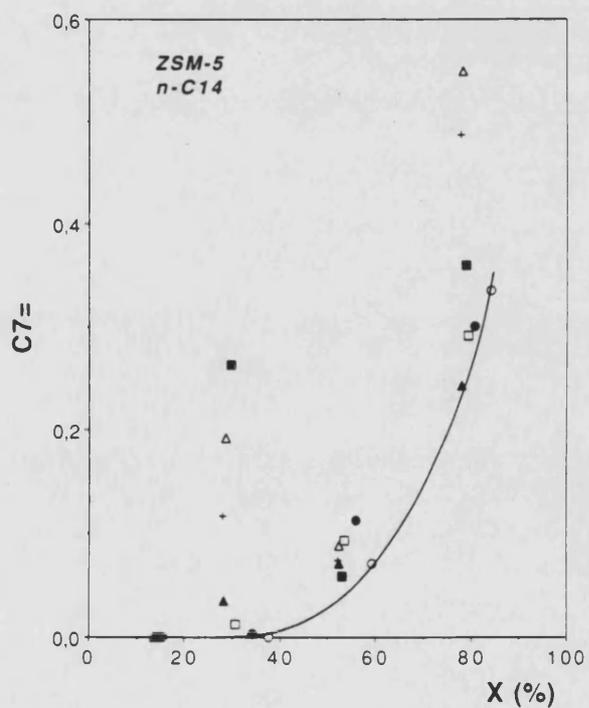
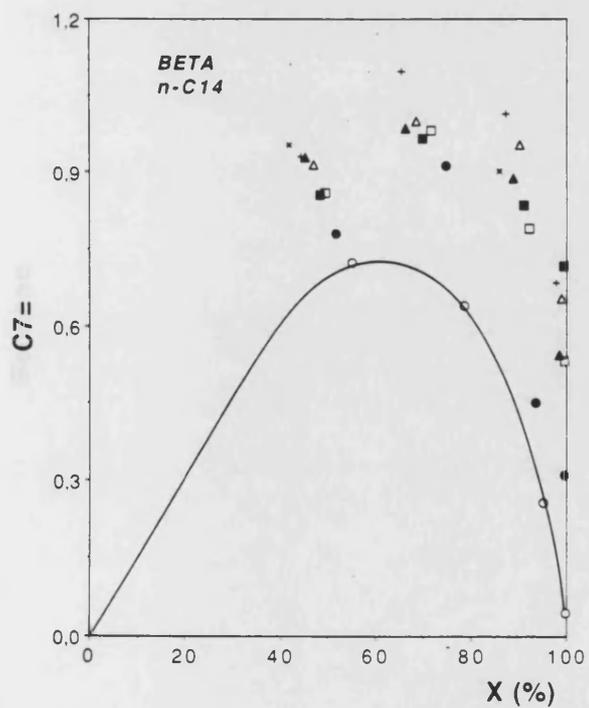
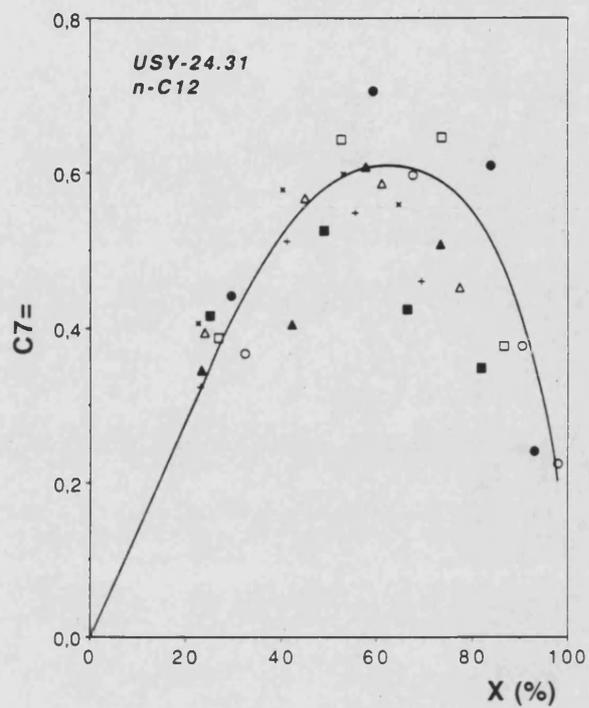
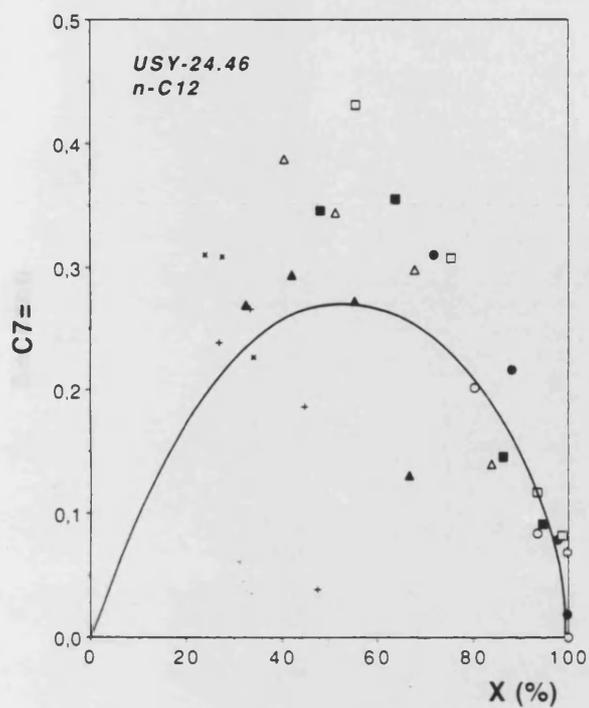


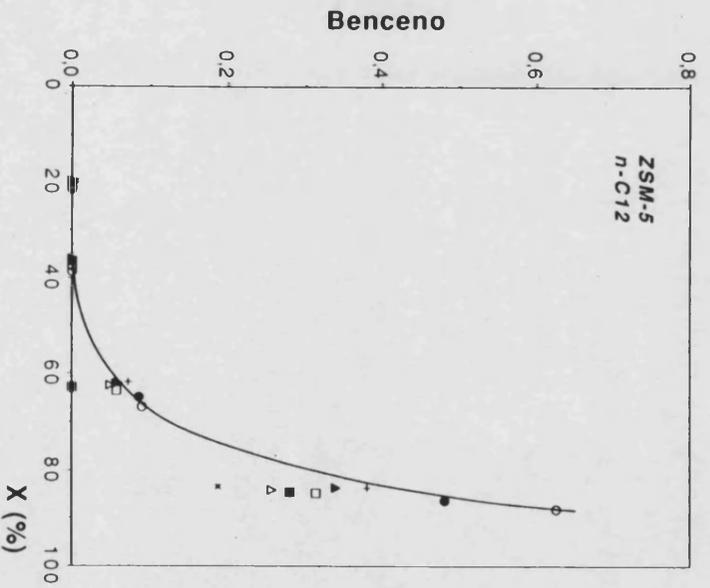
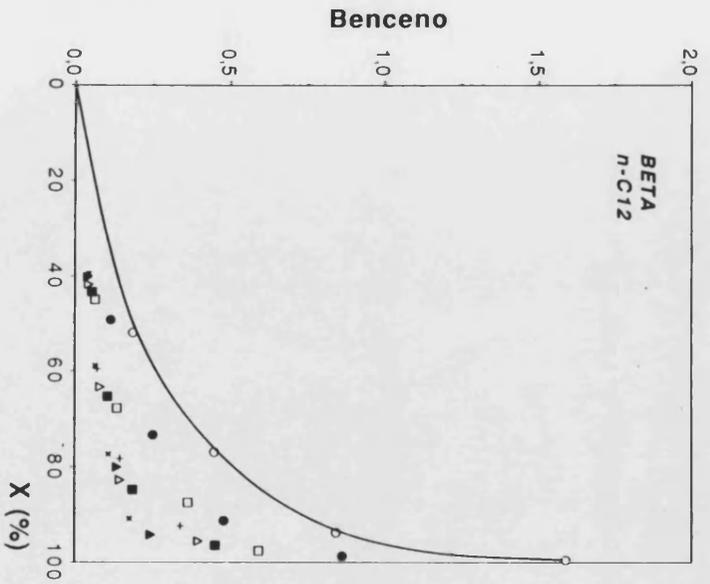
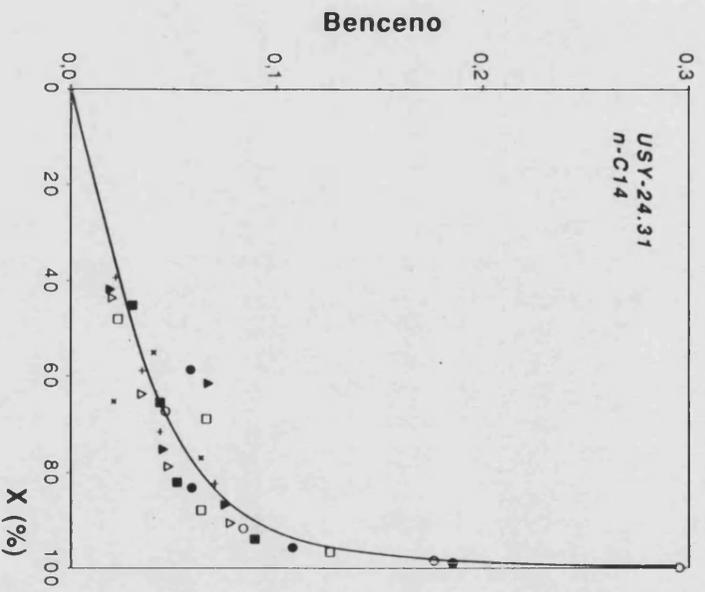
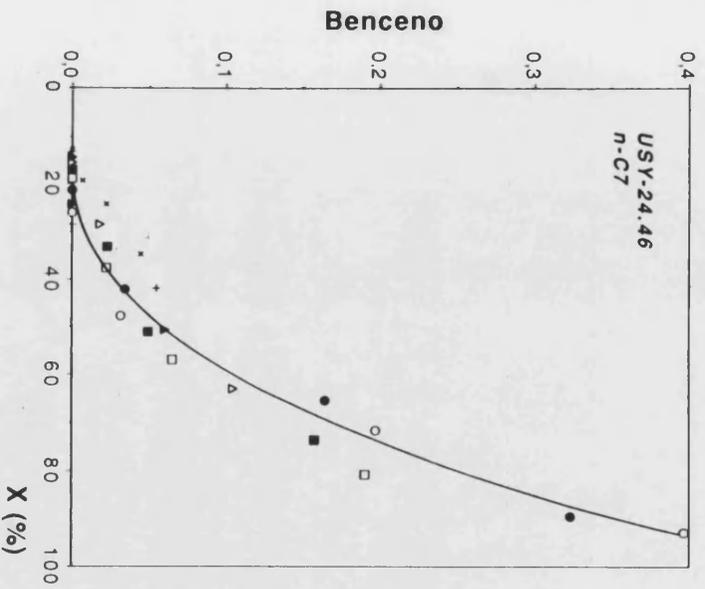


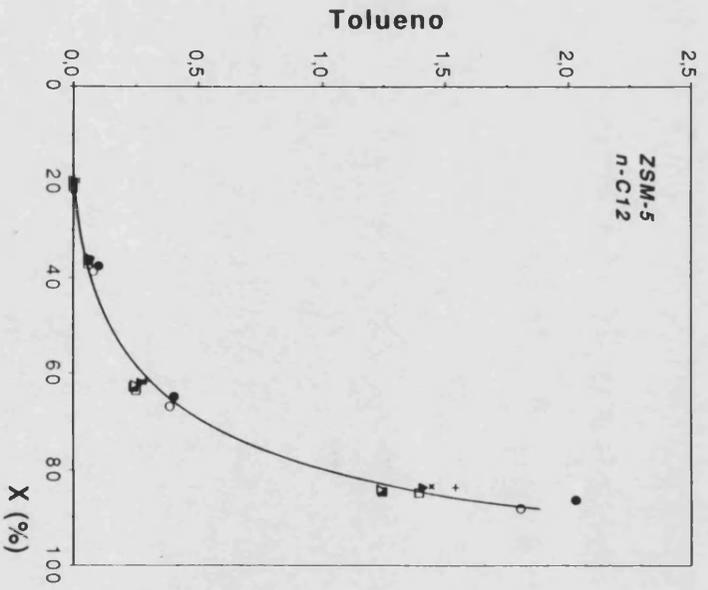
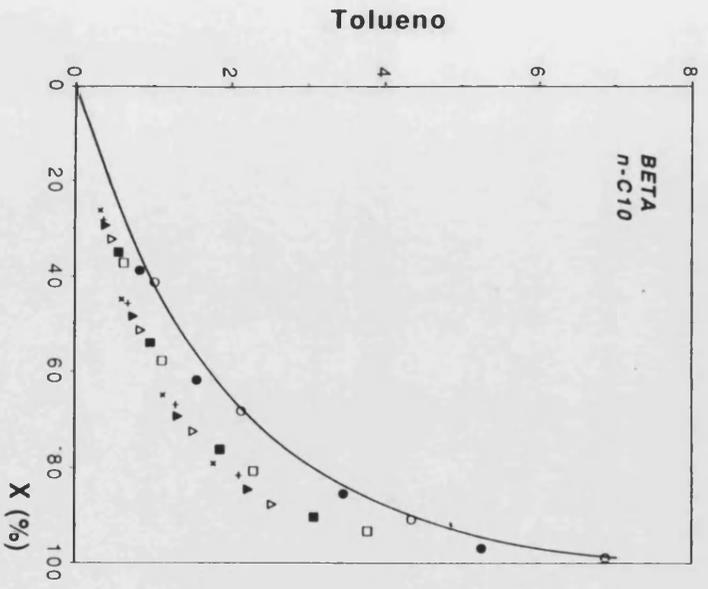
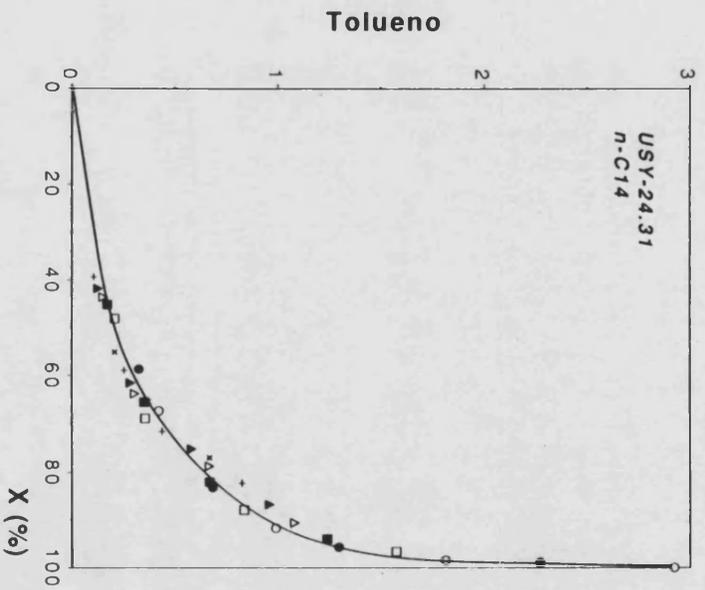
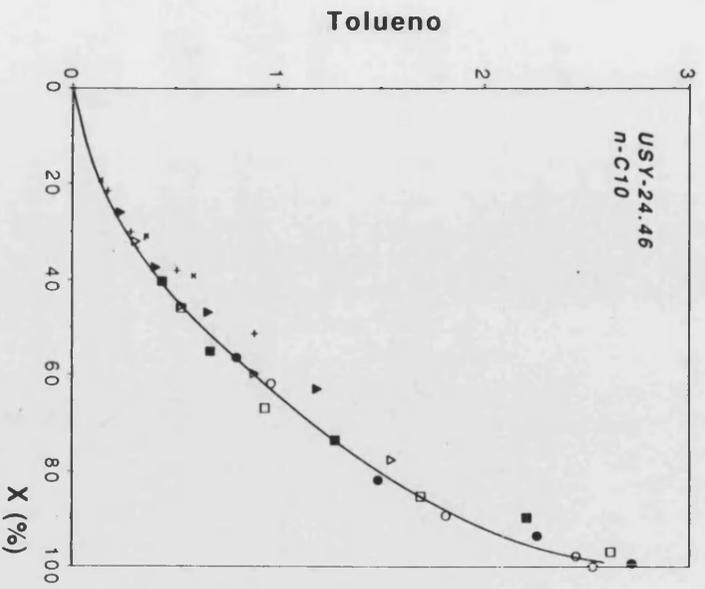


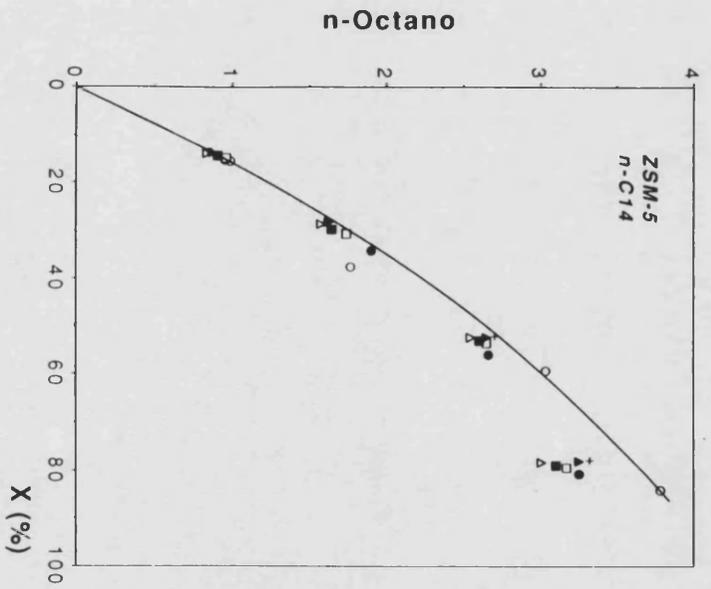
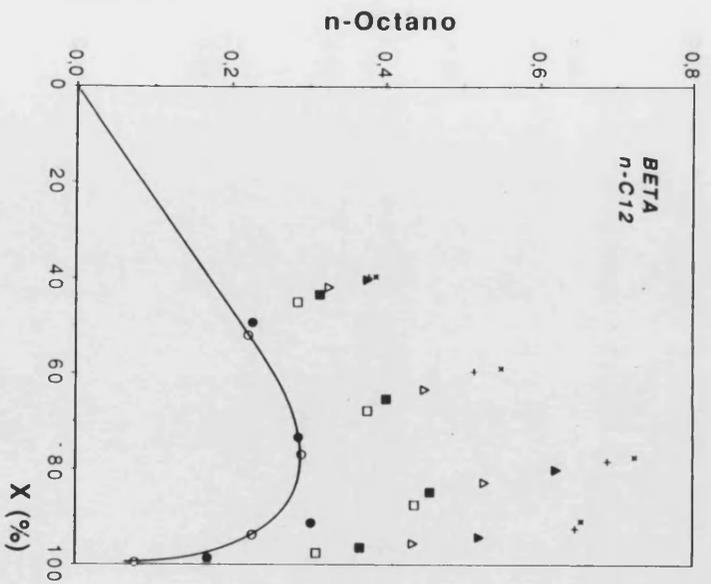
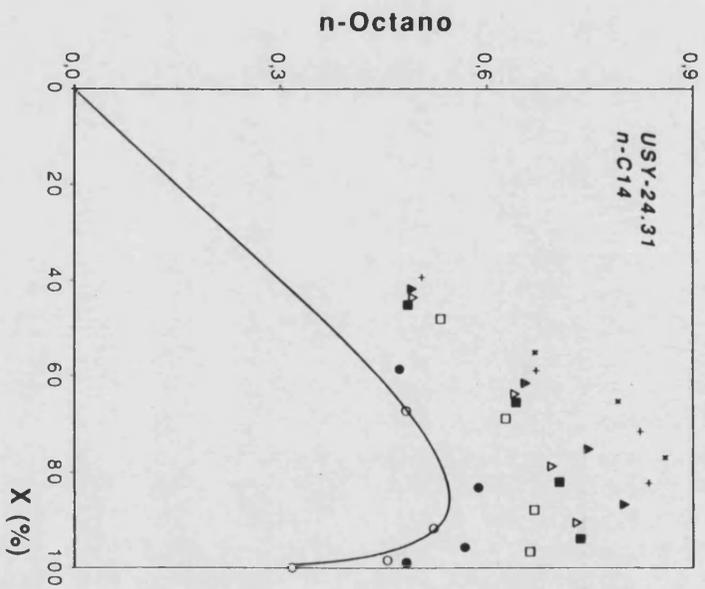
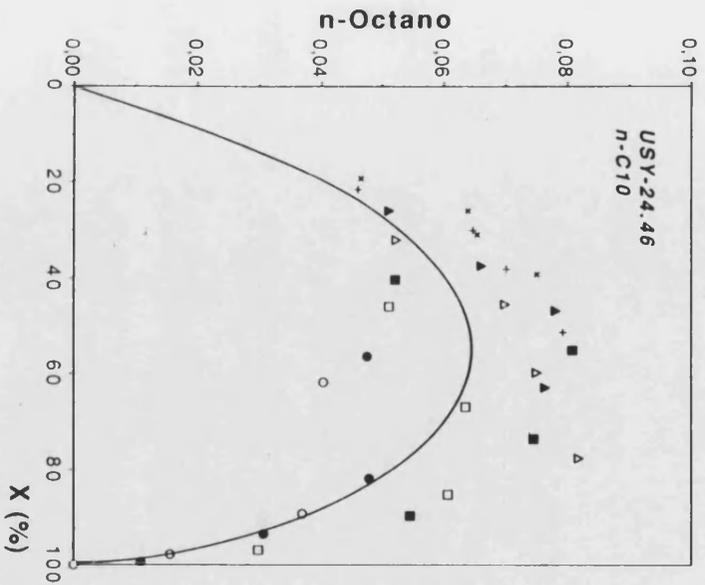


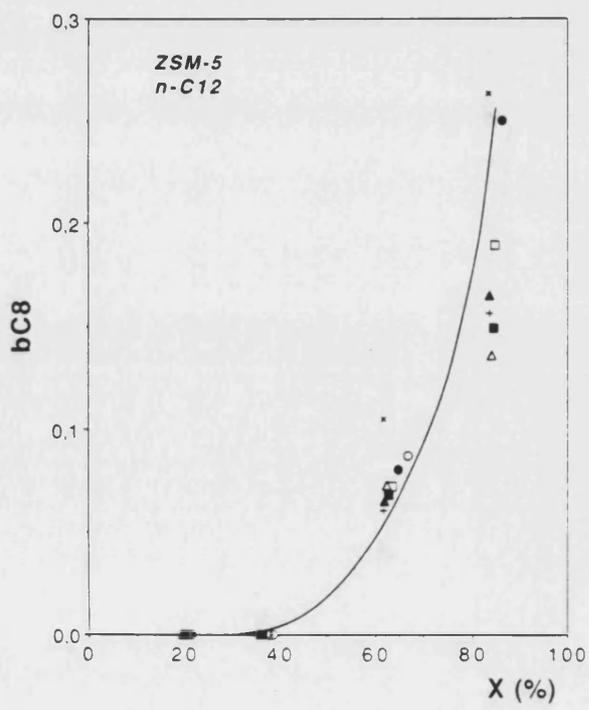
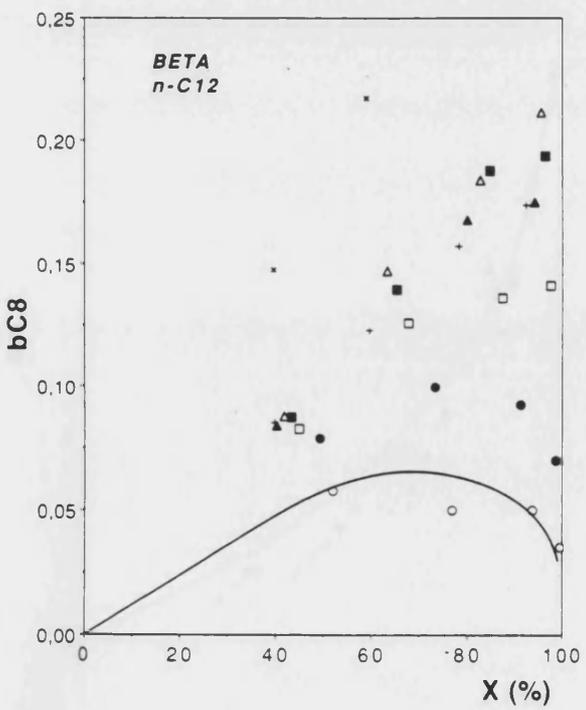
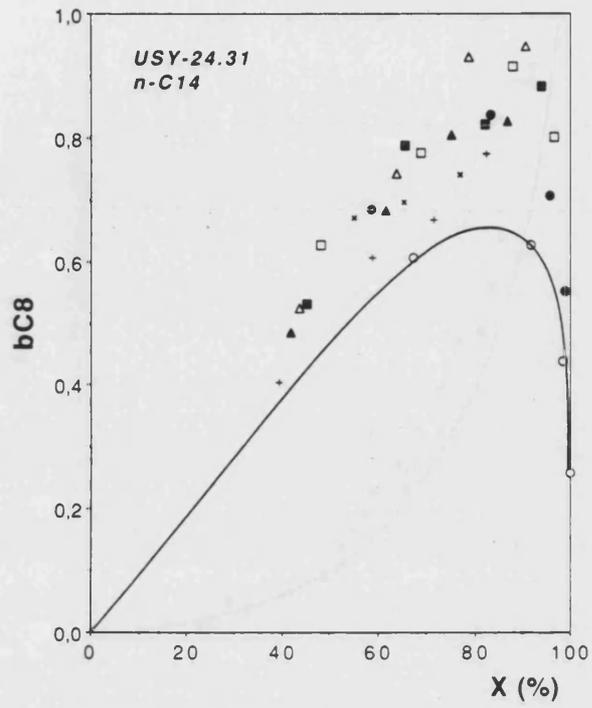
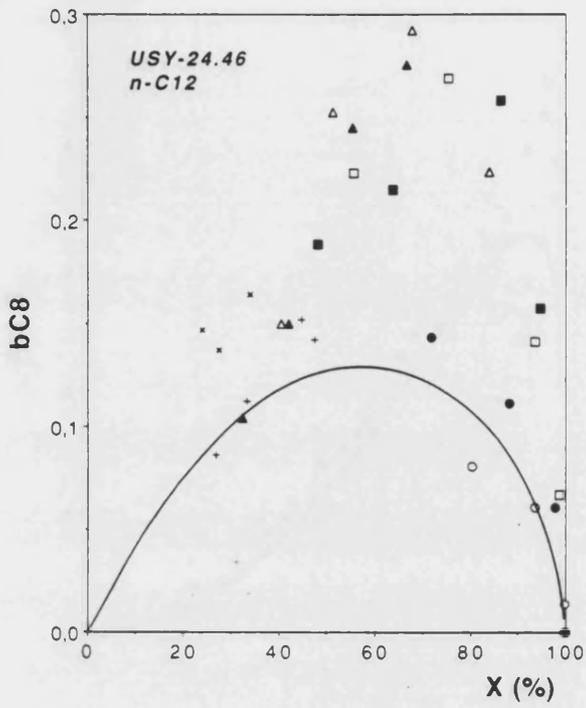


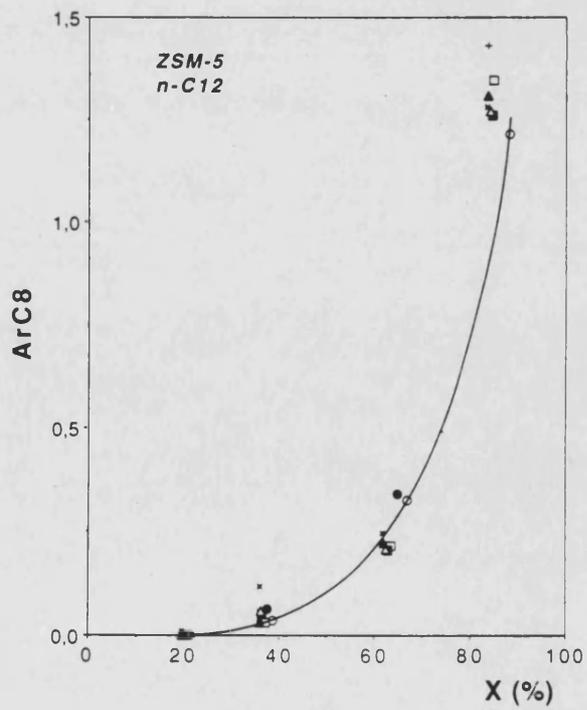
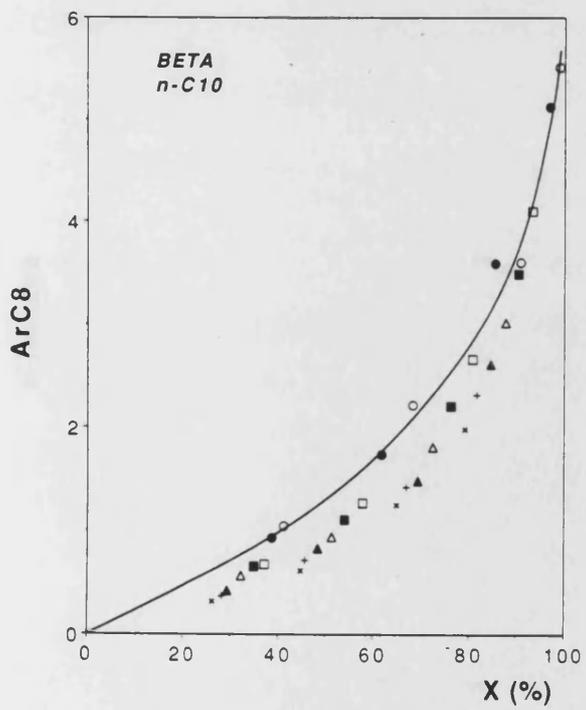
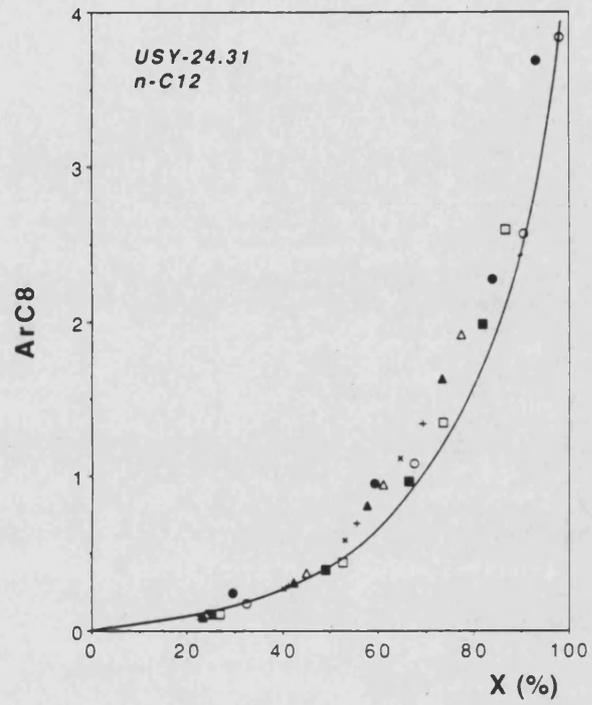
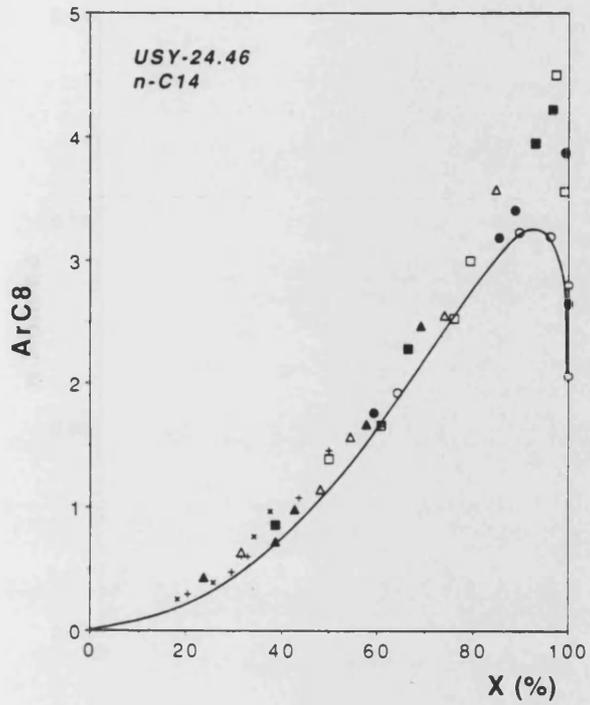


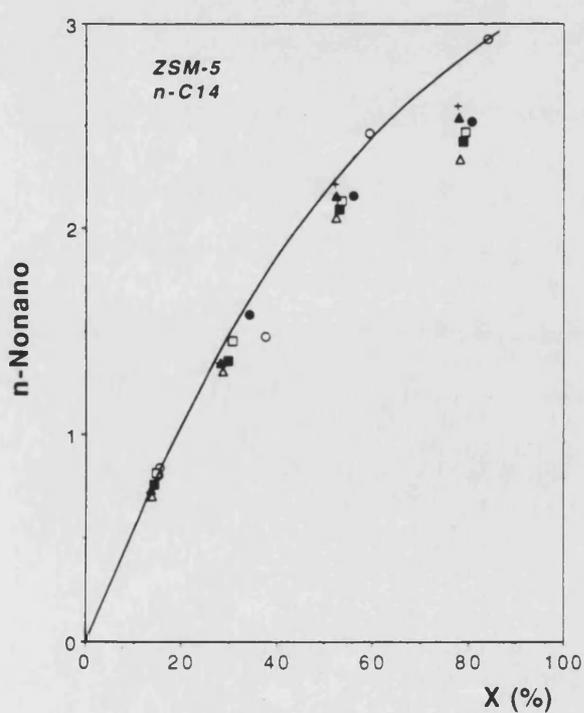
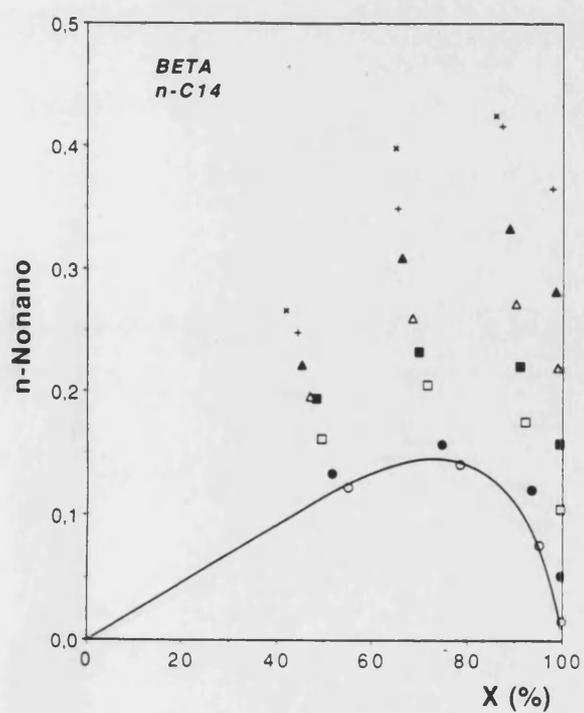
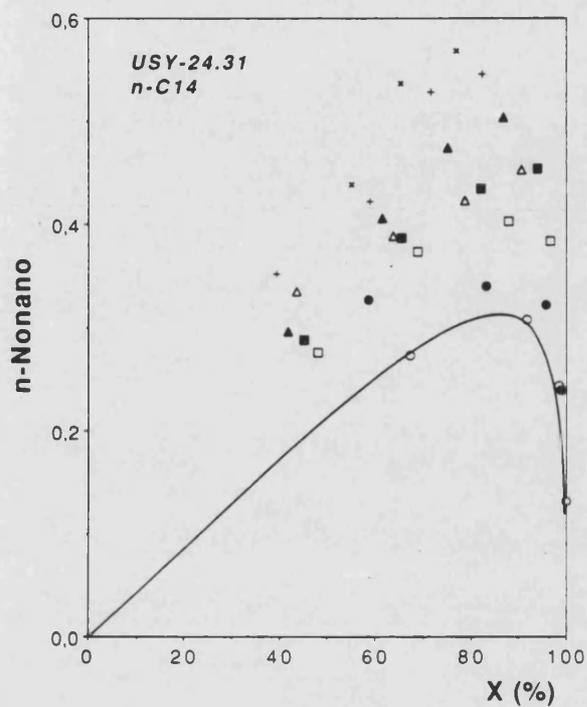
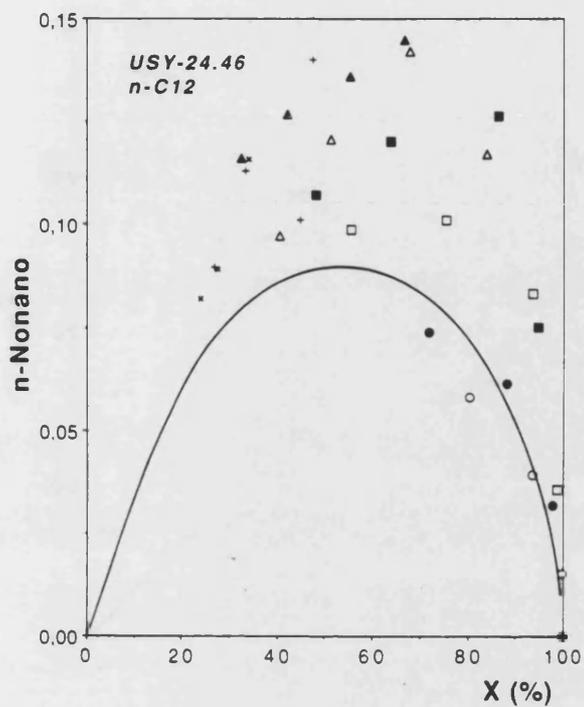


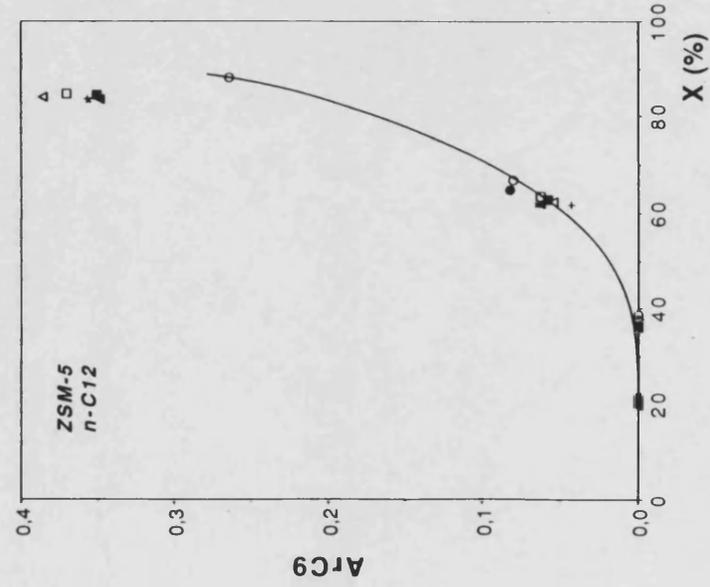
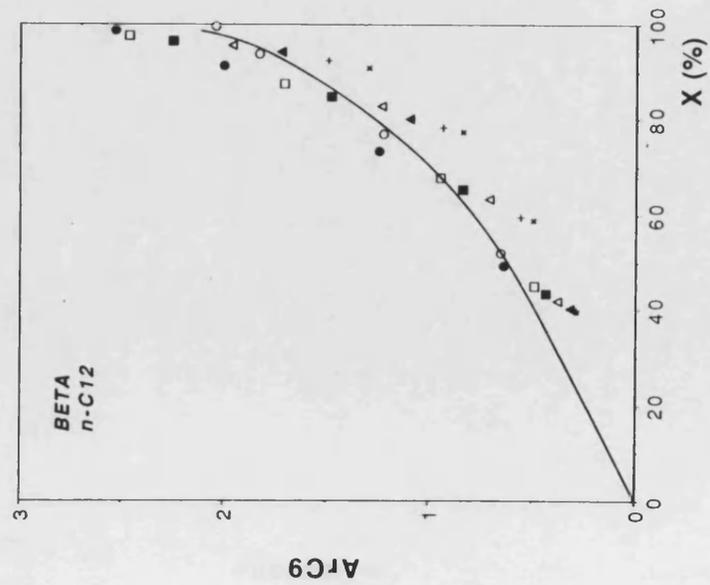
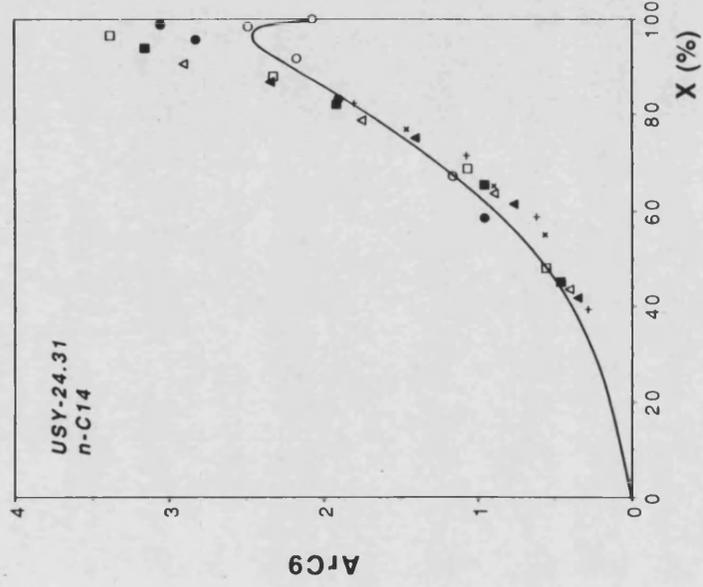
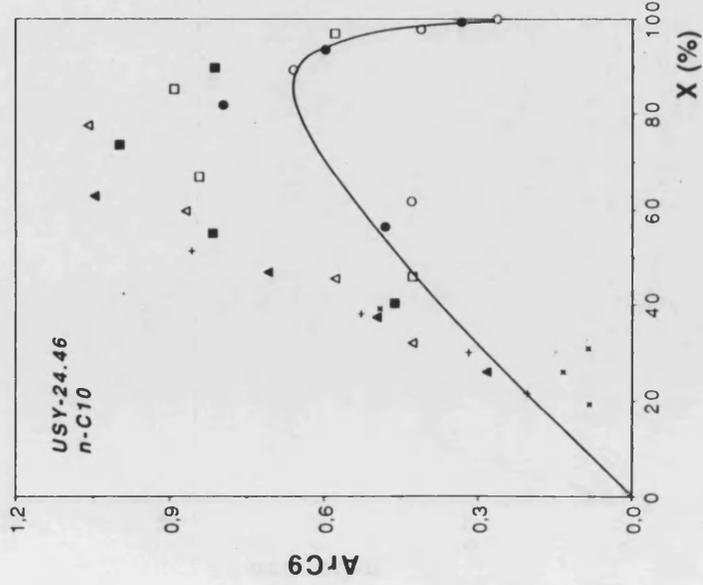


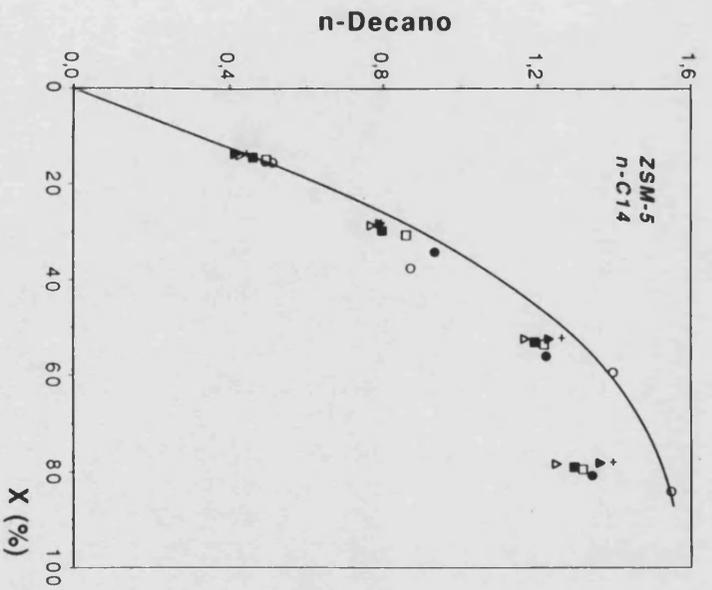
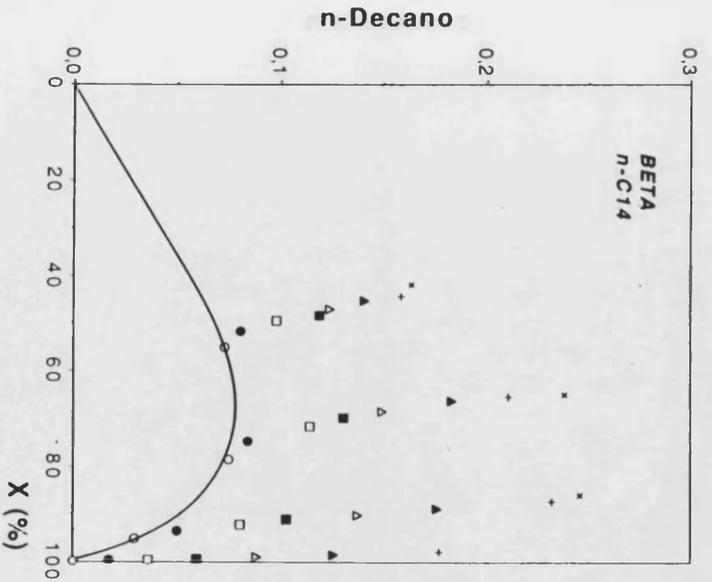
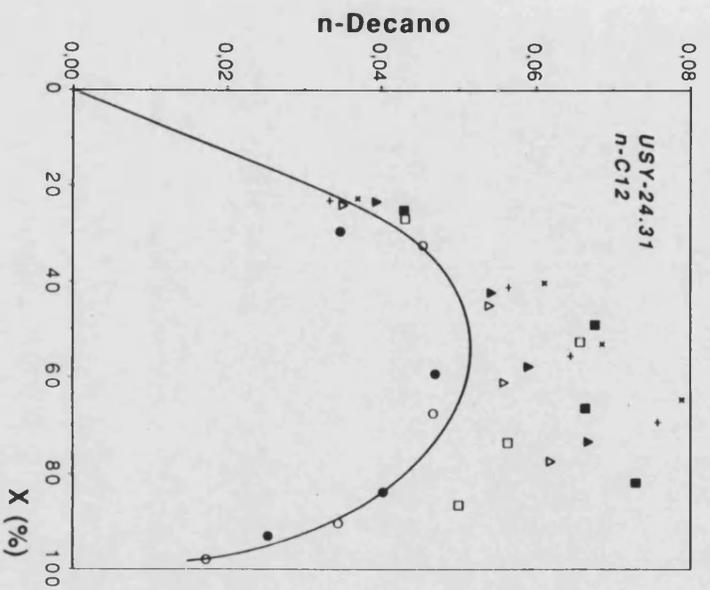
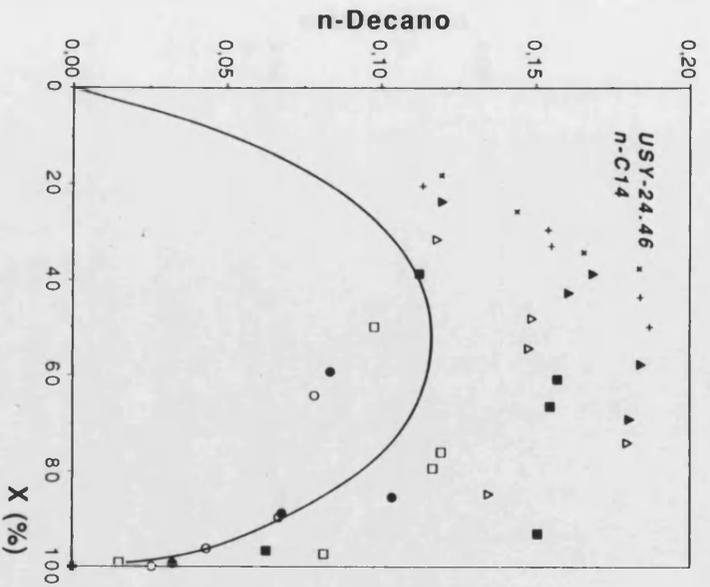


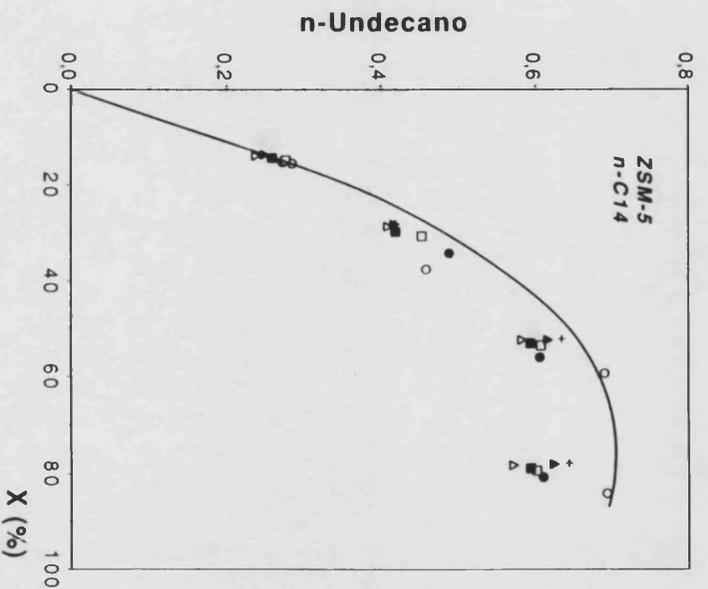
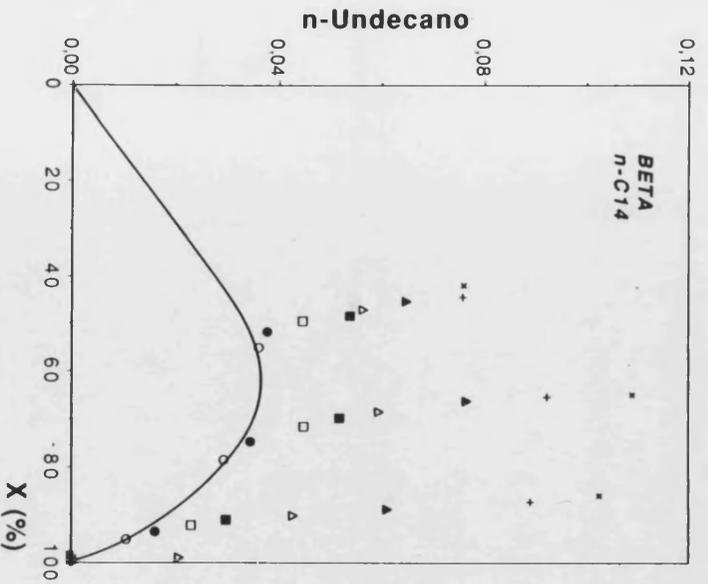
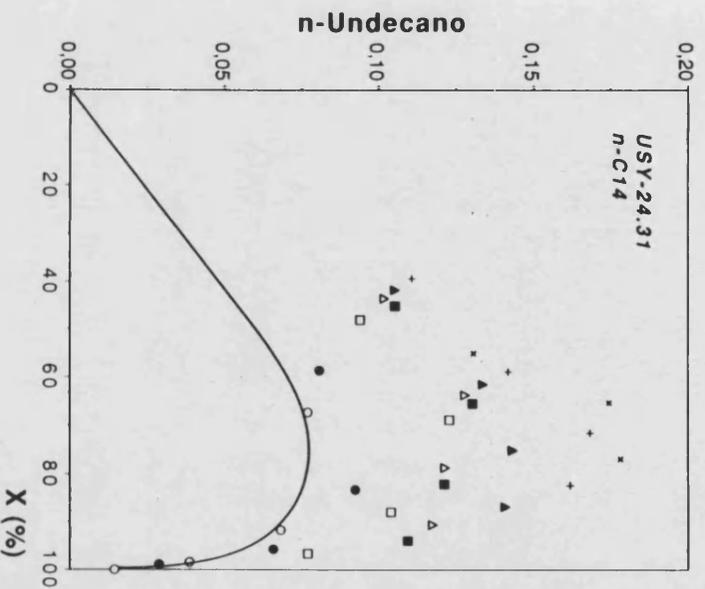
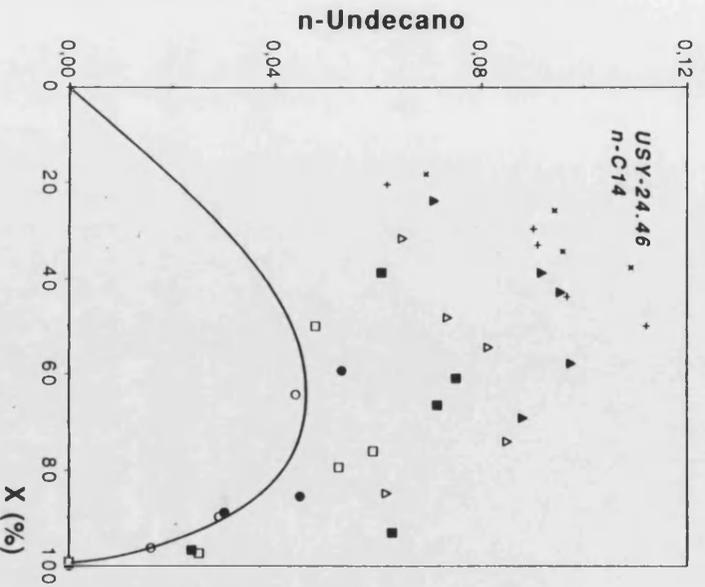












---

## **8. NOMENCLATURA**

---

## 8. NOMENCLATURA.

### Símbolos y abreviaturas:

A	Parámetro cinético definido mediante la Ec.[5.33] ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
A	Area cromatográfica determinada mediante el FID.
A'	Area cromatográfica determinada mediante el TCD.
AFS	Hexafluorosilicato amónico.
Al <sub>f</sub> w	Aluminio estructural.
API	American Petroleum Institute.
Ar	Producto aromático.
B	Parámetro cinético definido mediante la Ec.[5.34].
BET	Area superficial BET (Brunauer, Emmett & Teller) ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).
b/n	Relación producto ramificado/producto lineal (branched/normal).
C	Concentración ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).
CAA	Clean Air Act.
Cat/Oil	Relación masa de catalizador / masa de reactante alimentado.
CI	Indice de constricción.
COC	Coque sobre el catalizador (Coke On Catalyst).
E	Producto con comportamiento estable.
EFAL	Aluminio extra-red.
EPA	Environmental Protection Agency.
EPR	Espectroscopía de resonancia de spin electrónico.
ETBE	Etilterbutiléter
F	Caudal molar ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking).
FID	Detector de ionización de llama.
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
G	Parámetro de desactivación definido mediante la Ec.[5.42] ( $\text{s}^{-1}$ ).
GC	Cromatografía gaseosa.
HDS	Hidrodeshulfuración.
HOC	Unidad de craqueo de fracción pesada (Heavy Oil Cracker).

I	Producto con comportamiento inestable.
IR	Espectroscopía infrarroja.
ITD	Detector de trampa de iones.
K	Constante de equilibrio de adsorción.
k	Constante cinética de velocidad ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
$k_{\text{md}}$	Constante global de desactivación ( $\text{s}^{-1}$ ).
$k_t$	Constante cinética de velocidad global aparente ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
LPG	Gas licuado del petróleo.
m	Caudal másico ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
m	Orden global de desactivación.
M	Peso molecular.
MTBE	Metilterbutiléter.
N	Parámetro de desactivación definido mediante la Ec.[5.43].
N	Número de datos experimentales.
NC	Número de átomos de carbono del n-alcano reactante.
NCF	Número de átomos de carbono de una determinada fracción.
$N_c$	Número de átomos de carbono de una determinada molécula.
$N_H$	Número de átomos de hidrógeno de una determinada molécula.
O/P	Relación Olefina/Parafina.
OPE	Curva de selectividad en ausencia de desactivación (Optimum Performance Envelope).
P	Presión ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ).
P	Producto de tipo primario.
P	Número de parámetros en una función de ajuste.
PCP	Ciclopropano protonado.
$Q_L$	Caudal volumétrico de alimentación de hidrocarburo líquido ( $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ).
$Q_v$	Caudal volumétrico total de gas ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).
R	Rendimiento de un producto.
R	Diferencia entre valor experimental y estimado (Residuo).
RFG	Gasolina reformulada.
RS	Relación de selectividades.
RVP	Presión de vapor Reid.
r	Velocidad de reacción ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).
r	Coefficiente de correlación.

S	Producto de tipo secundario.
S	Selectividad de un producto.
Sel.C	Selectividad atómica de carbono.
Sel.H	Selectividad atómica de hidrógeno.
SR	Sensibilidad relativa de un componente en el FID.
T	Temperatura (K).
TAME	Teramilmetiléter.
TCD	Detector de conductividad térmica.
TEA	Tetraetilamonio.
TEL	Tetraetilplomo.
TH <sup>-</sup>	Transferencia de hidruro.
TH <sub>2</sub>	Transferencia de hidrógeno.
TML	Tetrametilplomo.
TON	Actividad por centro (Turnover Number).
TOS	Tiempo de reacción (Time On Stream) (s).
TPA	Tetrapropilamonio.
t <sub>r</sub>	Tiempos de retención cromatográfica (min).
VHSV	Velocidad espacial volumétrica (Volumetric Hourly Space Velocity) (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> ).
W	Masa de catalizador (kg).
WF	Factor peso de un componente en el TCD.
WHSV	Velocidad espacial másica (Weight Hourly Space Velocity) (s <sup>-1</sup> ).
x	Fracción molar.
X	Grado de conversión instantáneo.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.
XRD	Difracción de Rayos X.
XRF	Fluorescencia de Rayos X.

### Letras griegas:

$\alpha$	Nivel de significación del contraste en el estadístico t-Student.
$\alpha$	Constante de desactivación.
$\beta_s$	Parámetros de las ecuaciones de ajuste.

$\delta$	Incremento molar / mol reactante reaccionado.
$\varepsilon$	Coefficiente de expansión volumétrico.
$\phi$	Actividad del catalizador.
$\Gamma$	Función objetivo definida mediante la Ec.[7.1].
$\lambda$	Factor de aceleración en el algoritmo de Marquardt.
$\nu$	Coefficiente estequiométrico.
$\nu$	Grados de libertad.
$\rho$	Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
$\tau$	Tiempo másico (Tiempo de contacto) ( $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
$\omega$	Fracción másica.
$\Psi$	Parámetro estadístico de Exner.

**Subíndices:**

0	Tiempo inicial ó entrada al reactor.
A	Reactante.
C	Corregido.
f	Final.
i	Reacción i-ésima.
j	Componente j-ésimo.
K	Reactante.
más	Másico.
mol	Molar.
P	Producto.
REF	Referencia.
t	Total.

**Supraíndices:**

0	Valor inicial.
-	Valor medio.
^	Valor estimado.

---

## **9. BIBLIOGRAFIA**

---

---

## 9. BIBLIOGRAFIA.

Abbot, J.; Head, I.D.

*J. Catal.*, **125**, 187 (1990).

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.

*J. Catal.*, **104**, 80 (1987).

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.

*J. Catal.*, **109**, 274 (1988).

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.

*J. Catal.*, **115**, 1 (1989) a.

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.

*J. Catal.*, **115**, 521 (1989) b.

Agudo, A.L.; Asensio, A.; Corma, A.

*Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 50 (1982).

Aldridge, L.P.; McLaughlin, J.R.; Pope, C.G.

*J. Catal.*, **30**, 409 (1973).

American Petroleum Institute.

*API Inform. Bull.* N.º 11, Philadelphia (1958).

Anderson, R.A.

*ACS Symp. Ser.*, **40**, 637 (1977).

Anufriev, D.M.; Kuznetsov, P.N.; Ione, K.G.

*React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**, 297 (1978).

Applebi, W.G.; Gibson, J.W.; Good, G.M.

*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **5**, 193 (1962).

Argauer, R.J.; Landolt, G.R.

*US Patent* 3 702 886 (1972).

Ashton, A.G.; Batmanian, S.; Clark, D.M.; Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Hinchcliffe, A.; Machado, F.J.

*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **20**, 101 (1985).

Baker, R.W.

*US Patent* 3 986 946 (1976).

- Barrer, R.M.  
*J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 130 (1945).
- Barrer, R.M.  
*J. Chem. Soc.*, **2158** (1948).
- Barrer, R.M.  
*Adv. Chem. Ser.*, **102**, 1 (1971).
- Barrer, R.M.; Denny, P.J.  
*J. Chem. Soc.*, **971** (1961).
- Barrer, R.M.; Manki, M.B.  
*Can. J. Chem.*, **42**, 1481 (1964).
- Barthomeuf, D.; Mirodatos, C.  
*ACS Petrol. Div.*, **34**, 714 (1989).
- Beaumont, R.; Barthomeuf, D.  
*J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
- Beaumont, R.; Barthomeuf, D.  
*J. Catal.*, **30**, 288 (1973) a.
- Beaumont, R.; Barthomeuf, D.  
*J. Catal.*, **27**, 45 (1973) b.
- Beeckman, J.W.; Froment, G.F.  
*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**(3), 245 (1979).
- Beeckman, J.W.; Froment, G.F.  
*Chem. Eng. Sci.*, **35**, 805 (1980).
- Best, D.A.; Wojciechowski, B.W.  
*J. Catal.*, **47**, 11 (1977).
- Beyer, H.K.; Belenykaja, I.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 203 (1980).
- Beyer, H.K.; Belenykaja, I.; Hange, F.; Tielen, M.; Grobet, P.; Jacobs, P.A.  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **81**, 2889 (1985).
- Biswas, J.; Do, D.D.  
*Chem. Eng. Journal*, **36**, 175 (1987).
- Biswas, J.; Maxwell, I.E.  
*Appl. Catal.*, **63**, 197 (1990) a.

- Biswas, J.; Maxwell, I.E.  
*Appl. Catal.*, **58**, 1 (1990) b.
- Blackmond, D.G.; Goodwin, J.G.; Lester, J.E.  
*J. Catal.*, **78**, 34 (1982).
- Bland, W.F.; Davidson, R.L.  
"Petroleum Processing Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York (1967).
- Blanding, F.H.  
*Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1186 (1953).
- Blazek, J.J.  
*Davison Catalagram*, **36**, 3 (1971).
- Blue, R.W.; Engle, C.J.  
*Ind. Eng. Chem.*, **43**, 494 (1951).
- Bolton, A.P.  
*J. Catal.*, **22**, 9 (1971).
- Bolton, A.P.  
"Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph **171**, 714 (1976) a.
- Bolton, A.P.  
"Experimental Methods in Catalytic Research" Vol.II, Academic Press Inc., New York (1976) b.
- Bolton, A.P.; Bujalski, R.L.  
*J. Catal.*, **23**, 331 (1971).
- Bonacci, J.C.; Patterson, J.R.  
*US Patent* 4 292 167 (1981).
- Bonetto, L.; Cambor, M.A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J.  
*Appl. Catal.*, **82**, 37 (1992).
- Borodzinski, A.; Corma, A.; Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 219 (1980).
- Bosacek, V.; Frend, D.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 231 (1988).
- Bourgeat-Lami, E.; Massiani, P.; Di Renzo, F.; Espiau, P.; Fajula, F.; Des Courieres, T.  
*Appl. Catal.*, **72**, 139 (1992).

- Bradshaw, R.W.; Davidson, B.  
*Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1519 (1969).
- Breck, D.W.  
*US Patent* 3 130 007 (1964).
- Breck, D.W.  
"Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley & Sons Inc., New York (1974).
- Breck, D.W.  
*Proc. Conf. Properties and Applications of Zeolites*, Soc. Chem. Ind. London (1979).
- Breck, D.W.; Acara, N.A.  
*US Patent* 3 216 789 (1965).
- Breck, D.W.; Eversole, W.G.; Milton, R.M.; Reed, T.B.; Thomas, T.L.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- Breck, D.W.; Blass, H.; Skeels, G.W.  
*US Patent* 4 503 023 (1985).
- Breck, D.W.; Flanigen, E.M.  
"Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. London, **47** (1968).
- Breck, D.W.; Skeels, G.W.  
*Proc. 6th. Int. Congr. Catal.*, Vol.2, 645, London (1976).
- Broughton, D.B.  
*Chem. Eng. Progr.*, **73**, 49 (1977).
- Brouwer, D.M.; Hogeveen, H.  
*Prog. Phys. Org. Chem.*, **9**, 179 (1972).
- Brouwer, D.M.; Oelderik, J.M.  
*Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, **87**, 721 (1968).
- Brouwer, D.M.; Van Doorn, J.A.  
*Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, **88**, 573 (1969).
- Butt, J.B.  
*Adv. Chem. Ser.*, **109**, 259 (1972).
- Butt, J.B.; Wachter, C.K.; Billimoria, R.M.  
*Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1321 (1978).
- Cambor, M.A.; Corma, A.; Martínez, A.; Mocholí, F.A.; Pérez-Pariente, J.  
*Appl. Catal.*, **55**, 65 (1989).

- Campbell, D.R.; Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 224 (1970).
- Campbell, D.R.; Wojciechowski, B.W.  
*J. Catal.*, **23**, 307 (1971).
- Carnahan, B.; Luther, H.A.; Wilkes, J.O.  
*"Applied Numerical Methods"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1969).
- Chang, C.D.  
*US Patent 4 273 753* (1981).
- Chang, C.D.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**(1), 1 (1983).
- Chang, C.D.; Silvestri, A.J.  
*J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
- Cheetham, A.K.; Eddy, M.M.; Thomas, J.M.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, 1337 (1984).
- Chen, N.Y.; Goring, R.L.; Irland, H.R.; Stein, T.R.  
*Oil Gas J.*, **75**(23), 165 (1977).
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E.; Dwyer, F.G.  
*"Shape Selective Catalysis in Industrial Applications"*, Marcel Dekker Inc., New York (1989).
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E.  
*J. Catal.*, **52**, 453 (1978).
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 185 (1986).
- Chen, N.Y.; Haag, W.O.  
*"Hydrogen Effects in Catalysis"*, Marcel Dekker Inc., New York (1988).
- Chen, N.Y.; Huang, T.J.H.  
*US Patent 4 672 049* (1986).
- Chen, N.Y.; Weisz, P.B.  
*Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, **63**, 86 (1967).
- Cheng, W.C.; Peters, A.W.  
*"The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation"*, Technip, 105 (1990).

- Cheng, W.C.; Rajagopalan, K.  
*J. Catal.*, **119**, 354 (1989).
- Chu, P.  
*US Patent* 3 709 979 (1973).
- Corbett, R.A.  
*Oil Gas J.*, Nov. 18, 127 (1985).
- Corbett, R.A.  
*Oil Gas J. Special*, June 18, 33 (1990).
- Corella, J.; Asúa, J.M.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **21**, 55 (1982).
- Corella, J.; Bilbao, R.; Artigas, A.  
*Ing. Química*, **87**, Noviembre, Madrid (1981).
- Corella, J.; Menéndez, M.  
*Chem. Eng. Sci.*, **41**(7), 1817 (1986).
- Corma, A.; Cid, R.; López-Agudo, A.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **57**, 638 (1979).
- Corma, A.; López-Agudo, A.; Nebot, I.; Tomás, F.  
*J. Catal.*, **77**, 159 (1982).
- Corma, A.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.  
*J. Mol. Catal.*, **19**, 9 (1983).
- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 404 (1984) a.
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*Appl. Catal.*, **12**, 105 (1984) b.
- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.  
*J. Catal.*, **92**, 284 (1985) a.
- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.  
*J. Catal.*, **93**, 30 (1985) b.
- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*Appl. Catal.*, **16**, 59 (1985) c.
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 231 (1986) a.

- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*Appl. Catal.*, **23**, 255 (1986) b.
- Corma, A.; Herrero, E.; Martínez, A.; Prieto, J.  
*Prepr. ACS Petrol. Div.*, **32**, 639 (1987) a.
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V.  
*J. Catal.*, **107**, 288 (1987) b.
- Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A.; Orchillés, A.V.  
*ACS Symp. Ser.*, **368**, 542 (1988) a.
- Corma, A.; Fornés, V.; Melo, F.; Pérez-Pariente, J.  
*ACS Symp. Ser.*, **375**, 49 (1988) b.
- Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V.  
*J. Catal.*, **145**, 171 (1994).
- Corma, A.; Orchillés, A.V.  
*J. Catal.*, **115**, 551 (1989).
- Corma, A.; Wojciechowski, B.W.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**(1), 1 (1982).
- Corrigan, T.E.  
*Chem. Eng. Fundam. Refresher* (1955).
- Cronstedt, A.F.  
*Akad. Handl. Stockolm*, **18**, 120 (1756).
- Csicsery, S.M.  
"Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph **171**, 680 (1976).
- Csicsery, S.M.  
*Zeolites*, **4**, 202 (1984).
- Csicsery, S.M.  
*Pure and Appl. Chem.*, **58**(6), 841 (1986).
- Csicsery, S.M.; Laszlo, P.  
"Preparative Chemistry Using Supported Reagents", Academic Press Inc., New York (1987).
- Davies, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garcés, J.; Crowder, C.  
*Nature*, **331**, 698 (1988).

- Dejaifve, P.; Vedrine, J.C.; Bolis, V.; Derouane, E.G.  
*J. Catal.*, **63**, 331 (1980).
- Derouane, E.G.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 5 (1980).
- Derouane, E.G.  
*"Intercalation Chemistry"*, Academic Press Inc., New York (1982).
- Derouane, E.G.  
*"Zeolite Science and Technology"*, NATO ASI Series E80, Martinus Nijhoff Pub., The Hague, 347 (1984).
- Derouane, E.G.; Gilson, J.P.; Gabelica, Z.; Mousty-Desbuquoit, C.; Verbist, J.  
*J. Catal.*, **71**, 447 (1981).
- Derouane, E.G.; Gabelica, Z.  
*J. Catal.*, **65**, 486 (1980).
- Dessau, R.M.  
*ACS Symp. Ser.*, **135**, 123 (1980).
- Dietz, W.A.  
*J. of Gas Chrom.*, **68** (1967).
- Do, D.D.; Greenfield, P.F.  
*Chem. Eng. J.*, **27**, 99 (1983).
- Dumez, F.J.; Froment, G.F.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **15**(2), 291 (1976).
- Dwyer, F.G.; Jenkins, E.E.  
*US Patent* 3 941 871 (1976).
- Eberly, P.E.; Kimberlie, C.N.; Miller, W.H.; Drushel, H.V.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **5**, 193 (1966).
- Eisenbach, D.; Gallei, E.  
*J. Catal.*, **56**, 377 (1979).
- Eley, D.D.; Rideal, E.K.  
*Proc. Roy. Soc., A* **178**, 429, London (1941).
- Elliot, K.M.; Eastwood, S.C.  
*Oil Gas J.*, **60**(23), 142 (1962).

- Elliott Jr, C.H.  
*US Patent 3 867 308 (1975).*
- Elliott Jr, C.H.  
*US Patent 4 022 714 (1977).*
- Elliott Jr, C.H.  
*US Patent 4 107 088 (1978).*
- Esso Chemical.  
*Winter Diesel Fuel Quality Survey, Abingdon Esso (1989).*
- Exner, O.  
*Chem. Com., 31, 3222 (1966).*
- Fejes, P.; Kiricsi, I.; Hannus, I.; Kiss, A.; Schobel, G.  
*React. Kinet. Catal. Lett., 14(4), 481 (1980).*
- Fejes, P.; Hannus, I.; Kiricsi, I.  
*Zeolites, 4, 73 (1984).*
- Fichtner-Schmittler, H.; Lohse, U.; Engelhardt, G.; Patzelova, V.  
*Cryst. Res. Technol., K1, 19 (1984).*
- Flanigen, E.M.  
*Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples, 760 (1980).*
- Flanigen, E.M.  
*Stud. Surf. Sci. Catal., 58, 13 (1991).*
- Flanigen, E.M.; Bennett, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.V.  
*Nature, 271, 512 (1978).*
- Fleisch, T.H.; Zajac, G.W.; Meyers, B.L.; Ray, G.J.; Miller, J.T.  
*Proc. 9th Int. Cong. Catal., Vol.I, Chem. Inst. Cda., Ottawa, 483 (1988).*
- Frilette, V.J.; Haag, W.O.; Lago, R.M.  
*J. Catal., 67, 218 (1981).*
- Froment, G.F.  
*Proc. 6th Int. Congr. Catal., 10 (1976).*
- Froment, G.F.  
*Stud. Surf. Sci. Catal., 6, 1, (1980).*

- Froment, G.F.; Bischoff, K.B.  
*Chem. Eng. Sci.*, **16**, 189 (1961).
- Gallezot, P.; Beaumont, R.; Barthomeuf, D.  
*J. Phys. Chem.*, **78**, 1550 (1974).
- Gallezot, P.; Leclercq, C.; Guisnet, M; Magnoux, P.  
*J. Catal.*, **114**, 1 (1988).
- Gao, Z.; Tang, Y.  
*Zeolites*, **8**, 232 (1988).
- Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A.  
*Zeolites*, **8**, 268 (1988).
- Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A.  
*Zeolites*, **9**, 84 (1989).
- Gary, J.H.; Handwerk, G.E.  
*"Petroleum Refining Technology and Economics"*, Marcel Dekker Inc., New York (1984).
- Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C.A.  
*"Chemistry of Catalytic Processes"*, McGraw-Hill, New York (1979).
- Gayer, F.M.  
*Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1122 (1933).
- Ghosh, A.K.; Kydd, R.A.  
*J. Catal.*, **100**, 185 (1986).
- Giannetto, G.  
*"Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales"*, EDIT, Caracas (1990).
- Giannetto, G.; Sansare, S.; Guisnet, M.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1302 (1986).
- Gilson, J.P.; Edwards, G.C.; Peters, A.W.; Rajagopalan, K.; Wormsbecher, R.F.; Roberie, T.G.; Shatlock, M.P.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 91 (1987).
- Goodall, R.D.  
*Davison Catalogram*, **8** (1961).
- Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M.  
*Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1168 (1945).

- Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M.  
*Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573 (1949).
- Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M.  
*Ind. Eng. Chem.*, **49**, 742 (1957).
- Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.  
*Ind. Eng. Chem.*, **37**, 983; *ibid*, **37**, 1038 (1945) a.
- Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.  
*Ind. Eng. Chem.*, **37**, 514 (1945) b.
- Grim, R.E.  
*"Clay Mineralogy"*, McGraw-Hill Book Co., New York (1968).
- Groten, W.A.  
*Doctoral Thesis*, Queen's University, Kingston (1991).
- Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W.; Hunter, B.K.  
*J. Catal.*, **125**, 311 (1990).
- Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W.  
*J. Catal.*, **122**, 362 (1990).
- Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W.  
*J. Catal.*, **140**, 262 (1993).
- Guisnet, M.; Magnoux, P.; Canaff, R.C.  
*NATO ASI Ser., Ser. C*, **165**, 131 (1986).
- Guisnet, M.; Magnoux, P.  
*Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- Haag, W.O.  
*"Heterogeneous Catalysis"*, Texas A&M University Press (1984).
- Haag, W.O.; Dessau, R.M.  
*Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlin, Vol.2, 305 (1984).
- Haensel, V.  
*Adv. Catal.*, **3**, 179 (1951).
- Haldeman, R.G.; Botty, M.C.  
*J. Phys. Chem.*, **63**, 489 (1959).
- Hansford, R.C.  
*Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947).

- Hansford, R.C.  
*Adv. Chem. Ser.*, **222**, 247 (1983).
- Hansford, R.C.; Waldo, P.G.; Drake, L.C.; Honig, R.E.  
*Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1108 (1952).
- Harding, R.H.; Gatte, R.R.; Pereira, C.J.  
*J. Catal.*, **140**, 41 (1993).
- Hatcher Jr., W.J.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**(1), 10 (1985).
- Haynes, H.W.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**(2), 273 (1978).
- Hedge, S.G.; Kumar, R.; Ratnasamy, P.  
*Zeolites*, **9**, 231 (1989).
- Heinemann, H.  
*Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2098 (1951).
- Heinemann, H.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23** (1,2), 315 (1985).
- Herington, E.F.G.; Rideal, E.K.  
*Proc. R. Soc.*, **A 184**, 434, London (1945).
- Higgins, J.B.; LaPierre, R.B.; Schlenker, J.L.; Rohrman, A.C.; Wood, J.D.; Kerr, G.T.; Rohrbaugh, W.J.  
*Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- Hightower, J.W.; Emmett, P.H.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 939 (1965).
- Hill, C.G. Jr.  
*"An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1977).
- Himmelblau, D.M.  
*"Process Analysis by Statistical Methods"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1970).
- Hiraoka, K; Kebarle, P.  
*J. Chem. Phys.*, **63**, 394 (1975) a.
- Hiraoka, K; Kebarle, P.  
*Can. J. Chem.*, **53**, 970 (1975) b.

- Hiraoka, K; Kebarle, P.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6119 (1976).
- Hölderich, W.F.; van Bekkum, H.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 631 (1991).
- Hughes, T.R.; White, H.M.  
*J. Phys. Chem.*, **71**, 2192 (1967).
- Iler, R.K.  
*"The Chemistry of Silica"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1979).
- Ino, T.; Shioiri, T.  
*UK Patent Appl.* GB 2 138 313A (1984).
- Jacobs, P.A.  
*"Carboniogenic Activity of Zeolites"*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam (1977).
- Jacobs, P.A.; Martens, J.A.; Weitkamp, J.; Beyer, H.K.  
*Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 354 (1982).
- Jacobs, P.A.; Martens, J.A.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 45 (1987).
- Jacobs, P.A.; Martens, J.A.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 445 (1991).
- Jacobs, P.A.; Uytterhoeven, J.  
*J. Catal.*, **26**, 175 (1972).
- Jacobs, P.A.; Von Balmoos, R.  
*J. Phys. Chem.*, **86**, 3050 (1982).
- Jacquinet, E.; Mendes, A.; Reatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F.R.; Caliro, J.  
*Appl. Catal.*, **60**, 101 (1990).
- Janardhan, P.B.; Rajeswari, S.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 1 (1977).
- John, T.M.; Pachovsky, R.A.; Wojciechowski, B.W.  
*Adv. Chem. Ser.*, **133**, 422 (1974).
- John, T.M.; Wojciechowski, B.W.  
*J. Catal.*, **37**, 240 (1975).
- John, T.M.; Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 584 (1976).

- Johnson, J.E.; Petersen, F.M.  
*Chem. Tech.*, May 29, 6 (1991).
- Jones, M.C.K.; Hardy, R.L.  
*Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2615 (1952).
- Kazansky, V.B.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **18**, 61 (1984).
- Keading, W.W.; Young, L.B.; Prapas, A.G.  
*Chem. Tech.*, **12**, 556 (1982).
- Keir, D.; Lee, E.F.P.; Rees, L.V.C.  
*Zeolites*, **8**, 3 (1988).
- Kerr, G.T.  
*J. Phys. Chem.*, **71**, 4155 (1967).
- Kerr, G.T.  
*J. Phys. Chem.*, **72**, 2594 (1968).
- Kerr, G.T.  
*J. Catal.*, **15**, 200 (1969) a.
- Kerr, G.T.  
*J. Phys. Chem.*, **73**, 2780 (1969) b.
- Kerr, G.T.  
*Adv. Chem. Ser.*, **121**, 219 (1973).
- Kerr, G.T.  
*J. Catal.*, **77**, 307 (1982).
- Kerr, G.T.  
*Zeolites*, **9**, 351 (1989).
- Kerr, G.T.; Miale, J.M.; Mikovsky, R.J.  
*US Patent* 3 493 519 (1970).
- Kerr, G.T.; Chester, A.W.; Olson, D.H.  
*Acta Phys. Chem.*, **24**, 169 (1978).
- Kerr, G.T.; Shipman, G.F.  
*J. Phys. Chem.*, **72**, 3071 (1968).
- Kiovski, J.  
*J. Catal.*, **52**, 25 (1978).

- Klingman, K.J.; Lee, H.H.  
*AIChE J.*, **32**(2), 309 (1986).
- Klinowski, J.; Fyfe, C.A.; Gobi, G.C.  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **81**, 3003 (1985).
- Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson D.H.; Meier, W.M.  
*Nature*, **272**, 438 (1978).
- Kokotailo, G.T.; Meier, W.M.  
*"Properties and Applications of Zeolites"*, Soc. Chem. Ind. London (1980).
- Krannila, H.; Haag, W.O.; Gates, B.C.  
*J. Catal.*, **135**, 115 (1992).
- Kuester, J.L.; Mize, J.H.  
*"Optimization Techniques with Fortran"*, McGraw-Hill Book Co., New York (1973).
- Lago, R.M.; Haag, W.O.; Mikowsky, R.J.; Olson, D.H.; Hellring, S.D.; Schmitt, K.D.; Kerr, G.T.  
*Proc. 7th Int. Zeolite Conf.*, Kodansha-Elsevier, 677 (1986).
- Lange, J.P.; Gutsze, A.; Karge, H.G.  
*J. Catal.*, **114**, 136 (1988).
- Langner, B.E.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **20**, 326 (1981).
- Langner, B.E.; Meyer, S.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **6**, 91 (1980).
- LaPierre, R.B.; Partridge, R.D.; Chen, N.Y.; Wong, S.S.  
*US Patent 4 419 220* (1983).
- LaPierre, R.B.; Partridge, R.D.  
*Eur. Pat. Appl.* EP 94 827 (1983).
- Lemos, F.; Ramoa Ribeiro, F.; Kern, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.  
*Appl. Catal.*, **29**, 43 (1987).
- Levenspiel, O.  
*J. Catal.*, **25**, 265 (1972) a.
- Levenspiel, O.  
*"Chemical Reaction Engineering"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1972) b.
- Levinter, M.E.; Panchekov, G.M.; Tanatarov, M.A.  
*Khim. Technol.*, **3**, 9 (1966).

- Liang, S.M.C.; Cay, I.D.  
*J. Catal.*, **66**, 294 (1980).
- Lindemann, R.; Zondel, G.  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 788 (1977).
- Lipkowitz, K.B.; Larter, R.M.; Boyd, D.B.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 85 (1980).
- Lippens, B.C.; Steggerda, J.J.  
*"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts"*, Academic Press Inc.,  
New York (1970).
- Liu, X.; Xu, R.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1837 (1989).
- Llenado, R.A.  
*Proc. 6th Int. Zeolite Conf., Butterworths*, 940 (1984).
- Loeffler, E.; Penker, Ch.; Jerschke, H.G.  
*Catal. Today*, **3**, 415 (1988).
- Lok, B.M.; Gortsema, F.P.; Messina, C.A.; Rastelli, H.; Ized, T.P.J.  
*ACS Symp. Series.*, **218**, 41 (1983).
- Lok, B.M.; Messina, C.A.; Patton, R.L.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984) a.
- Lok, B.M.; Messina, C.A.; Patton, R.L.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M.  
*US Patent 4 440 871* (1984) b.
- Lok, B.M.; Marcus, B.R.; Vail, L.D.; Flanigen, E.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T.  
*EP 159,624* (1985).
- Lok, B.M.; Ized, T.P.J.  
*Zeolites*, **2**, 66 (1982).
- Lombardo, E.A.; Pierantozzi, R.; Hall, W.K.  
*J. Catal.*, **110**, 171 (1988).
- Lowenstein, W.  
*Amer. Mineral.*, **39**, 92 (1942).
- Luk'yanov, D.B.; Shtral, V.I.; Khadzhiev, S.N.  
*J. Catal.*, **146**, 87 (1994).

- Maat, H.V.; Moscou, L.  
*Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Amsterdam, Vol.2, 1277 (1964).
- Magee, J.S.; Blazek, J.J.  
"Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, 615 (1976).
- Magnoux, P.; Canaff, R.C.; Fouche, V.; Gnep, N.S.; Guisnet, M.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34, 317 (1987).
- Maher, P.K.; Hunter, F.D.; Scherzer, J.  
*Adv. chem. Ser.*, 101, 266 (1971).
- Maher, P.J.; Wachter, W.A.  
*J. Catal.*, 85, 466 (1984).
- Marin, G.B.; Beeckman, J.W.; Froment, G.F.  
*J. Catal.*, 97, 416 (1986).
- Marquardt, D.M.  
*J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- Martens, J.A.; Pérez-Pariente, J.; Jacobs, P.A.  
*Acta Phys. Chem.*, 31, 487 (1985).
- Martínez Feliu, A.  
*Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1990).
- Maselli, J.M.; Peters, A.W.  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 525 (1984).
- Maxted, E.B.  
*Adv. Catal.*, 3, 129 (1951).
- Maxwell, I.E.; Van Erp, W.A.; Hays, G.H.; Couperus, T.; Huis, R.; Clague, A.D.H.  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 523 (1982).
- Maxwell, I.E.; Stork W.H.J.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 571 (1991).
- McBain, J.W.  
"The Sorption of Gases and Vapors by Solids", Rutledge & Sons, London (1932).
- McDaniel, C.V.; Maher, P.K.  
*US Patent 3 292 192* (1966).
- McDaniel, C.V.; Maher, P.K.  
"Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. London, 186 (1968).

- McDaniel, C.V.; Maher, P.K.  
*"Zeolite Chemistry and Catalysis"*, ACS Monograph 171, 285 (1976).
- Meier, W.M.; Olson, D.H.  
*"Atlas of Zeolite Structure Types"*, Int. Zeolite Assoc., (1978).
- Meier, W.M.; Olson, D.H.  
*"Atlas of Zeolite Structure Types"*, 2nd ed., Butterworths (1987).
- Meier, W.M.; Olson, D.H.  
*"Atlas of Zeolite Structure Types"*, 3rd Ed., Int. Zeolite Assoc., Butterworth-Heinemann (1992).
- Meinhold, R.H.; Bibby, D.M.  
*Zeolites*, 10, 121 (1990) a.
- Meinhold, R.H.; Bibby, D.M.  
*Zeolites*, 10, 146 (1990) b.
- Meisel, S.L.; McCullough, J.P.; Lechthaler, C.H.; Weisz, P.B.  
*Chem. Tech.*, 6, 86 (1976).
- Menéndez, M.  
*Tesis Doctoral*, Universidad de Zaragoza (1985).
- Messina, C.A.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M.  
*US Patent* 4 544 143 (1985).
- Milton, R.M.  
*US Patent* 2 882 243 (1959) a.
- Milton, R.M.  
*US Patent* 2 882 244 (1959) b.
- Milton, R.M.  
*"Molecular Sieves"*, Soc. Chem. Ind. London, 199 (1968).
- Minato, H.; Tamura, T.  
*"Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use"*, Pergamon Press, 509, London (1978).
- Mone, R.; Moscou, L.  
*Adv. Chem. Ser.*, 121, 351 (1973).
- Moscou, L.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 1 (1991).

- Mumpton, F.A.  
*"Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use"*, Pergamon, London (1978).
- Murphy, J. R.  
*Oil & Gas Journal*, Vol. 90, n° 20, May 18 (1992).
- Naber, J.E; Barnes, P.H.; Akbar, M.  
*Petroleum Refining Conf.*, Tokyo (1988).
- Naccache, C.  
*"Deactivation and Poisoning of Catalysts"*, Marcel Dekker Inc., New York (1985).
- Nace, D.M.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 8, 31 (1969) a.
- Nace, D.M.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 8, 24 (1969) b.
- Nace, D.M.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 9(2), 203 (1970).
- Nace, D.M.; Voltz, S.E.; Weekman, V.W.  
*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10(4), 538 (1971).
- Nam, I.; Eldridge, J.W.; Kittrell, J.R.  
*Chem. Eng. Commun.*, 31, 121 (1984).
- Nam, I.; Kittrell, J.R.  
*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 23, 237 (1984).
- Nelson, W.L.  
*"Petroleum Refinery Engineering"*, McGraw-Hill Book Co., New York (1958).
- Nenitzescu, C.D.  
*"Carbonium Ions"*, Vol. II, 463, John Wiley & Sons Inc., New York (1970).
- Neuziland, R.W.; Preignitz, J.W.  
*US Patent 4 024 331* (1977).
- Newsam, J.M.; Treacy, M.M.; Koetsier, W.T.; DeGruyter, C.B.  
*Proc. R. Soc.*, A 420, 375, London (1988).
- O'Connor, P.; Hartkamp, M.B.; Wijngaards, H.  
*"The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation"*, Technip, 54 (1990).
- O'Keefe, M.; Hyde, B.G.  
*"Structure and Bonding in Crystals"*, Academic Press Inc., New York (1981).

- Oberlander, R.K.  
*"Applied Industrial Catalysis"*, Vol.3, Academic Press Inc., New York (1984).
- Oblad, A.G.  
*Oil Gas J.*, **70**, 84 (1972).
- Oblad, A.G.; Milliken, T.H.; Mills, G.A.  
*"The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons"*, Reinhold (1955).
- Odawara, H.; Noguchi, Y; Ohno, M.  
*US Patent* 4 014 711 (1977).
- Odell, W.W.  
*US Patent* 1 984 380 (1934).
- Ogata, M.; Masuda, T.; Nishimura, Y.; Satoh, G.; Egashira, S.  
*Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 105 (1985).
- Olah, G.A.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 808 (1972).
- Olah, G.A.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 173 (1973).
- Olah, G.A.; Mo, Y.K.; Olah, J.A.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4939 (1973) a.
- Olah, G.A.; Demember, J.R.; Shen, J.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4952 (1973) b.
- Olah, G.A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y.K.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960 (1973) c.
- Olson D.H.; Kokotailo, G.T.; Channel, J.F.  
*J. Colloid. Interface Sci.*, **28**, 305 (1968).
- Olson, D.H.; Haag, W.O.; Lago, R.M.  
*J. Catal.*, **61**, 390 (1980).
- Orchillés Balbastre, A.V.  
*Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1984).
- Ozawa, Y.; Bischoff, K.B.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **7**, 67 (1968).
- Pachovsky, R.A.; Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **49**, 365 (1971).

- Pansing, W.F.  
*J. Phys. Chem.*, **69**, 392 (1965).
- Pauling, L.  
*Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16**, 453(1930) a.
- Pauling, L.  
*Z. Kristallogr.*, **74**, 213 (1930) b.
- Paw, R.P.; Froment, G.F.  
*Chem. Eng. Sci.*, **30**, 789 (1975).
- Pellet, R.J.; Blackwell, C.S.; Rabo, J.A.  
*J. Catal.*, **114**, 71 (1988).
- Pérez-Pariente, J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.  
*Appl. Catal.*, **31**, 35 (1987).
- Peri, J.B.  
*Proc. 5th. Int. Congr. Catal.*, 329 (1972).
- Petrov, A.A.; Frost, A.V.  
*Dokl. Akad. Nank SSR*, **65**, 851 (1949).
- Pierce, V.E.; Bansal, B.B.  
*Chem. Eng. Progr.*, March, 27 (1986).
- Pine, L.A.; Maher, P.J.; Wachter, W.A.  
*J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
- Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.; Corma, A.  
*J. Mol. Catal.*, **32**, 365 (1985).
- Plank, C.J.; Rosinski, E.J.; Rubin, M.K.  
*US Patent* 4 046 859 (1977).
- Plank, C.J.; Nace, D.M.  
*Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2474 (1955).
- Poirier, R.A.; Constantin, E.; Abbe, J.Ch.; Pearson, M.R.; Csizmadia, I.G.  
*J. Mol. Struct.*, **88**, 343 (1982).
- Poutsma, M.L.  
*"Zeolite Chemistry and Catalysis"*, ACS Monograph **117**, 505 (1976).
- Pozzi, A.L.; Rase, H.F.  
*Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1075 (1958).

- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.  
*"Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing"*, Cambridge University Press,  
Cambridge (1987).
- Pritchard, H.O.  
*Chem. Rev.*, **52**, 529 (1953).
- Rabo, J.A.  
*"Zeolites: Science and Technology"*, Martinus Nijhoff Pub., The Hague (1984).
- Rabo, J.A.; Pickert, P.E.; Stamires D.N.; Boyle, J.E.  
*Proc. 2nd Int. Congr. Catal.*, Technip Paris, Vol.2, 2055 (1960).
- Rabo, J.A.; Pellet, R.J.; Risch, A.P.; Blackwell, C.S.  
*Katalistiks' 8th Annual FCC Symposium*, Budapest, Hungary (1987).
- Raghavachari, K.; Whiteside, R.A.; Pople, J.A.; Schleyer, P.R.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5649 (1981).
- Rajagopalan, K.; Peters, A.W.  
*J. Catal.*, **106**, 410 (1987).
- Rastelli, H.; Lok, B.M.; Duisman, J.A.; Earls, D.E.; Mullhaupt, J.T.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 44 (1982).
- Reutov, O.A.; Shatkina, T.N.  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **133**, 606 (1960).
- Reutov, O.A.; Shatkina, T.N.  
*Tetrahedron Lett.*, **18**, 237 (1962).
- Riekert, L.; Zhou, J.  
*J. Catal.*, **137**, 437 (1992).
- Rollmann, L.D.  
*J. Catal.*, **47**, 113 (1977).
- Rollmann, L.D.; Walsh, D.E.  
*J. Catal.*, **56**, 139 (1987).
- Romero, A.; Bilbao, J.; González-Velasco, J.R.  
*Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **20**, 570 (1981).
- Rosinski, E.J.; Plank, C.J.; ; Rubin, M.K.  
*Eur. Pat. App.* 064328 (1982).

- Rosinski, E.J.; Rubin, M.K.  
*US Patent* 3 832 449 (1974).
- Rubin, M.K.; Rosinski, E.J.; Plank, C.J.  
*US Patent* 4 086 186 (1978).
- Ryland, L.B.; Tamele, M.W.; Wilson, J.N.  
*"Catalysis"*, Vol.VII, Reinhold, New York (1960).
- Samoson, A.; Lippma, E.; Engelhardt, G.; Lohse, U.; Jersch Kewitz, H.G.  
*Chem. Phys. Lett.*, **134**, 589 (1987).
- Sand, L.B.  
*US Patent* 3 436 174 (1969).
- Santilli, D.  
*Applied Catal.*, **60**, 137 (1990).
- Sanz, J.; Fornés, V.; Corma, A.  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **84**, 3113 (1988).
- Scherzer, J.  
*J. Catal.*, **54**, 285 (1978).
- Scherzer, J.  
*"Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects"*, Marcel Dekker Inc. (1990).
- Scherzer, J.; Bass, J.L.; Hunter, F.D.  
*J. Phys. Chem.*, **79**, 1194 (1975).
- Scherzer, J.; Ritter, R.E.  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 219 (1978).
- Schulz, H.; Siwei, Z.; Baumgarther, W.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **34**, 479 (1987).
- Senchenya, I.N.; Kazansky, V.B.; Beran, S.  
*J. Phys. Chem.*, **90**, 4857 (1986).
- Sherman, J.D.  
*"Adsorption and Ion Exchange Separations"*. AIChE Symp. Ser., **74**, 98 (1978).
- Sherman, J.D.  
*"Zeolites: Science and Technology"*, Martinus Nijhoff Pub., 583 (1984).

- Sherry, H.S.  
*Adv. Chem. Ser.*, **101**, 350 (1971).
- Shertukde, P.V.; Marcelin, G.; Sill, G.A.; Hall, W.K.  
*J. Catal.*, **136**, 446 (1992).
- Sie, S.Tiong.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(8), 1881 (1992).
- Sie, S.Tiong.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(3), 397 (1993) a.
- Sie, S.Tiong.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(3), 403 (1993) b.
- Singer, L.S.  
*Proc. 5th. Conf. on Carbon, Vol.2*, 37, Pergamon Press, New York (1963).
- Skeels, G.W.; Breck, D.W.  
*Proc. 6th. Int. Zeol. Conf.*, Reno, Nevada (1983).
- Skell, P.S.; Maxwell, R.J.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3963 (1962).
- Smith, J.V.  
*Adv. Chem. Ser.*, **101**, 171 (1971).
- Smith, J.V.  
"Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph **171**, 1 (1976).
- Sohn, J.R.; DeCanio, S.J.; Fritz, P.O.; Lunsford, J.H.  
*J. Phys. Chem.*, **90**, 4847 (1986) a.
- Sohn, J.R.; DeCanio, S.J.; Lunsford, J.H.; O'Donnelle, D.J.  
*Zeolites*, **6**, 225 (1986) b.
- Suarez, W.; Cheng, W.C.; Rajagopalan, K.; Peters, A.W.  
*Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2581 (1990).
- Szepe, S.; Levenspiel, O.  
*Proc. 4th. Eur. Symp. Chem. React. Engng.*, 265, Brussels (1968).
- Szostak, R.  
"Molecular Sieves", Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York (1989).
- Tanabe, K.  
"Solid Acids and Bases", Academic Press Inc., New York (1970).

- Taylor, W.H.  
*Z. Kristallogr.*, **74**, 1 (1930).
- Thomas, C.L.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1586 (1944).
- Thomas, C.L.  
*Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
- Thomas, T.L. Jr  
*US Patent* 3 033 641 (1962).
- Topsoe, N.Y.; Pedersen, K.; Derouane, E.G.  
*J. Catal.*, **70**, 41 (1981).
- Treacy, M.M.J.; Newsam, J.M.  
*Nature*, **332**, 249 (1988).
- Tung, S.E.; McIninch, E.  
*J. Catal.*, **10**, 166 (1968).
- Turkevich, J.; Ono, Y.  
*Adv. Catal.*, **20**, 135 (1969).
- Uytterhoeven, J.B.; Christner, J.B.; Hall, W.K.  
*J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965).
- Vaughan, D.E.W.  
*"Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use"*, Pergamon Press, London (1978).
- Vaughan, D.E.W.  
*"Properties and Applications of Zeolites"*, Soc. Chem. Ind. London (1980).
- Vázquez Navarro, M.I.  
*Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1986).
- Vedrine, J.C.; Auroux, A.; Bolis, V.; Dejaifve, P.; Naccache, C.; Wierzchowski, P.; Derouane, E.G.; Nagy, J.B.; Gilson, J.P.  
*J. Catal.*, **59**, 248 (1979).
- Venuto, P.B.  
*Chem. Tech.*, **1**, 215 (1971).
- Venuto, P.B.; Hamilton, L.A.; Landis, P.S.  
*J. Catal.*, **5**, 484 (1966).

- Venuto, P.B.; Habib, E.T. Jr  
*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **18**, 1 (1978).
- Venuto, P.B.; Habib, E.T. Jr  
"Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Marcel Dekker Inc., New York (1979).
- Venuto, P.B.; Landis, P.S.  
*Adv. Catal.*, **18**, 303 (1968).
- Viner, M.R.; Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 127 (1982).
- Voge, H.H.  
"Catalysis", Vol.VI, Reinhold, New York (1958).
- Voge, H.H.; Good, G.M.; Greensfelder, B.S.  
*Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1033 (1946).
- Von Balmoos, R.; Meier, W.M.  
*Nature*, **289**, 782 (1981).
- Voorhies Jr., A.  
*Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318 (1945).
- Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J.  
*US Patent* 3 308 069 (1967).
- Walsh, D.E.; Rollmann, L.D.  
*J. Catal.*, **49**, 369 (1977).
- Wang, I.; Chen, T.; Chao, K.; Tsai, T.  
*J. Catal.*, **60**, 140 (1979).
- Ward, J.W.  
*J. Phys. Chem.*, **69**, 4211 (1968).
- Ward, J.W.  
*J. Catal.*, **13**, 321 (1969).
- Ward, J.W.  
*J. Catal.*, **18**, 348 (1970).
- Ward, J.W.  
*Hydrocarbon Proc.*, 101 (1975).
- Ward, J.W.  
"Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph **171**, 118 (1976).

- Ward, J.W.  
*"Applied Industrial Catalysis"*, Academic Press Inc., Vol.3, New York (1984).
- Ward, J.W.; Hansford, R.D.; Reichle, A.D.; Sosnowski, J.  
*Oil Gas J.*, **71**, 69 (1973).
- Ward, J.W.; Hansford, R.C.  
*J. Catal.*, **13**, 364 (1964).
- Weekman Jr., V.W.  
*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **7**, 90 (1968).
- Weisz, P.B.  
*Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 157 (1970).
- Weisz, P.B.; Frilette, V.J.  
*J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
- Weitkamp, J.; Maixner, S.  
*Zeolites*, **10**, 121 (1990).
- Wheeler, A.  
*"Catalysis"*, Vol.II, Reinhold, New York (1955).
- Whitmore, F.C.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932).
- Whitmore, F.C.  
*Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934).
- Wiecznikowski, A.; Rzepa, B.  
*Rocz. Chem.*, 1955 (1977).
- Wielers, A.F.H.; Vaarkamp, M.; Post, M.F.M.  
*J. Catal.*, **127**, 51 (1991).
- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M.  
*US Patent 4 310 440* (1982) a.
- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982) b.
- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Flanigen, E.M.  
*Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, Butterworths, 97 (1984).
- Wojciechowski, B.W.  
*Can. J. Chem. Eng.*, **46**, 48 (1968).

Wojciechowski, B.W.

*Catal. Rev. Sci. Eng.*, **9**, 79 (1974).

Wojciechowski, B.W.; Corma, A.

"*Catalytic Cracking: Catalyst, Chemistry and Kinetics*", Marcel Dekker Inc., New York (1986).

Yepsen, G.; Witoskin T.

*Oil Gas J.*, April 8, 68 (1991).

Yingxian Zhao; Bamwenda, G.R.; Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W.

*J. Catal.*, **140**, 243 (1993).

Young, L.B.

*Eur. Pat. Appl.* EP 30 084 (1981).

Zainuddin, Z.; Guerzoni, F.N.; Abbot, J.

*J. Catal.*, **140**, 150 (1993).

Zi, G.; Yi, T.

*Zeolites*, **8**, 232 (1988).

Zones, S.I.; Holtermann, D.L.; Jossens, L.W.; Santilli, D.S.; Rainis, A.; Ziemer, J.N.

*PCT Int. Appl.* WO 91/00777 (1991).

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,  
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D. Pablo Joaquín MIGUEL DOLZ

la calificación de Apto con laude

Valencia, a 3 de junio de 1994

El Secretario,

El Presidente,



*[Handwritten signature of the President]*

*[Handwritten signature of the Secretary]*

