

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE QUIMICAS, DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y ACTIVACION
DE CATALIZADORES CON BASE ZEOLITICA SOBRE LAS PROPIEDADES
ACIDAS SUPERFICIALES Y SOBRE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y
DESACTIVACION EN EL CRAQUEO DEL N-HEPTANO.



MEMORIA
que para aspirar al grado de Doctor en Químicas
presenta

Antonio Vicente Orchillés Balbastre

Valencia, Julio 1984

UMI Number: U603114

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 U603114

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

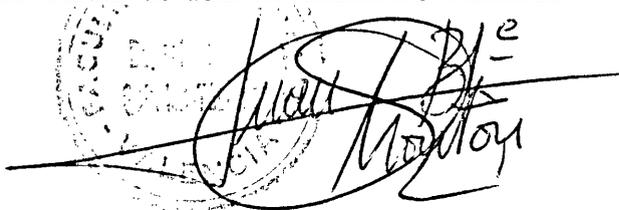
AVELINO CORMA CANOS, COLABORADOR CIENTIFICO DEL INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROLEOQUIMICA PERTENECIENTE AL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y JUAN BAUTISTA MONTON CASTELLANO, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA DE LA FACULTAD DE QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

C E R T I F I C A N: Que Antonio Vicente Orchillés Balbas tre ha realizado bajo su dirección, en el Laboratorio del Departamento de Química Técnica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia, el trabajo que, bajo el título de "INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y ACTIVACION DE CATALIZADORES CON BASE ZEOLITICA SOBRE LAS PROPIEDADES ACIDAS SUPERFICIALES Y SOBRE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y DESACTIVACION EN EL CRAQUEO DEL N-HEPTANO" presenta en esta Memoria que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos y a petición del interesado firman el presente certificado en Valencia a quince de Junio de mil novecientos ochenta y cuatro.



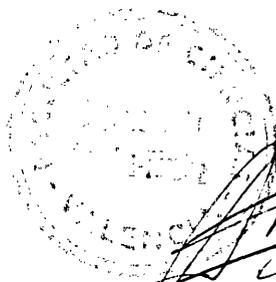
Fdo. Avelino Corma Canós
Colaborador Científico
del C.S.I.C.



Fdo. Juan Bta. Montón Castellano
Profesor Titular del Departamento de Química Técnica.

VºBº

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO



Antonio Aucejo Pérez

Fdo. Antonio Aucejo Pérez
Catedrático y Director del Departamento
de Química Técnica.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio del Departamento de Química Técnica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia bajo la dirección de los Doctores D. Avelino Corma Canós y D. Juan Bautista Montón Castellano en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y los consejos que posibilitaron mi labor y a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

Quiero expresar mi especial agradecimiento al Profesor Dr. D. Agustín Escardino Benlloch, Catedrático de Química Técnica por su cordial acogida en este Departamento.

Finalmente, deseo expresar mi reconocimiento a todos los compañeros de laboratorio por la desinteresada colaboración que me han prestado en cuantas ocasiones fue necesario.

I N D I C E

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	4
2.1. Generalidades	4
2.1.1. Reacciones durante el craqueo catalítico	6
2.1.2. Naturaleza de los catalizadores de craqueo	9
2.1.3. Naturaleza de los centros activos en las reacciones de craqueo	12
2.2. Las zeolitas como catalizadores de craqueo	15
2.2.1. Naturaleza química de las zeolitas	18
2.2.2. Propiedades y estructura de las zeolitas Y	19
2.2.3. Zeolitas HY (descationizadas)	21
2.2.4. Zeolitas REY	25
2.3. Craqueo catalítico de parafinas	27
2.4. La desactivación por depósitos de carbón	33
2.4.1. Efecto de la desactivación en la cinética de craqueo	42
2.5. Objeto y alcance de la presente investigación	45
3. MONTAJE EXPERIMENTAL Y MATERIALES	47
3.1. Aparato	47
3.1.1. Sistema de alimentación de gases y líquidos	47
3.1.2. Vaporizador, precalentador y reactor	49
3.1.3. Sistema de calefacción	51
3.1.4. Sistema de recogida de líquidos	51
3.1.5. Sistema de recogida de gases	52
3.1.6. Sistema de determinación de coque	52
3.1.7. Panel de control y medida de temperaturas	52
3.2. Materiales	53
3.2.1. n-heptano	53
3.2.2. Nitrógeno	53
3.2.3. Aire	53

3.2.4. Gel de sílice	53
3.2.5. Drierita	53
3.2.6. Ascarita	53
3.2.7. Zeolita sódica NaY	54
3.2.8. Zeolita HZSM-5	54
3.2.9. Cloruro de Lantano	54
3.2.10. Acetato Amónico	54
4. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	55
4.1. Preparación	55
4.1.1. Zeolita ácida HY	56
4.1.2. Zeolitas HLaY	56
4.1.3. Zeolita LaY	63
4.1.4. Zeolitas tratadas con vapor	64
4.2. Análisis Químico	64
4.3. Caracterización de los catalizadores	65
4.3.1. Caracterización estructural por espectroscopía I.R.	65
4.3.1.1. Bandas asignadas a la vibración de la estructura cristalina	66
4.3.1.2. Bandas correspondientes a los grupos OH	66
4.3.1.3. Espectro de la piridina adsorbida sobre los catalizadores	71
4.3.2. Caracterización por Rayos X. Cristalinidad	78
5. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS	81
5.1. Análisis de gases	81
5.2. Análisis de líquidos	83
5.3. Cálculos en gases y líquidos	83
6. ESTABILIDAD DE CATALIZADORES EN EXPERIMENTOS CICLICOS: REGENERACION	87
7. TECNICA EXPERIMENTAL	90

8. MODELO CINETICO PARA EL CRAQUEO CATALITICO DEL n-HEPTANO ..	92
8.1. Influencia del tiempo de reacción (T.O.S.), relación catalizador-alimento (cat/oil) y temperatura de reacción en la conversión del n-heptano	93
8.2. Método de las curvas de selectividad en ausencia de deactivación (OPE) para el cálculo de las selectividades iniciales	95
9. CRAQUEO DEL n-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA HY	98
9.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad	98
9.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporciónación e isomerización	118
9.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano ..	124
9.3.1. Comparación entre las conversiones medias calculadas y experimentales	126
9.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos para el craqueo, isomerización y desproporciónación.	126
9.3.3. Cálculo de las energías de activación	129
10. CRAQUEO DEL n-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA LaY	132
10.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad	132
10.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporciónación e isomerización	152
10.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano.	155
10.3.1. Comparación entre los valores experimentales y calculados del grado de conversión medio	156
10.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos para el craqueo, isomerización y desproporciónación	156
10.3.3. Cálculo de las energías de activación	158

11. CRAQUEO DEL n-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA HLaY1	161
11.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad	161
11.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporción e isomerización .. .	161
11.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano	182
11.3.1. Comparación entre los valores experimentales y calculados del grado de conversión medio	182
11.3.2. Determinación de las constantes cinéticas y energías de activación para el craqueo, isomerización y desproporción	183
12. CRAQUEO DEL n-HEPTANO SOBRE LAS ZEOLITAS HLaY2, HLaY3 y HLaY4	188
13. VARIACION DE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y DESACTIVACION EN LOS CATALIZADORES CON ESTRUCTURA TIPO Y	212
13.1. Efecto de la Temperatura	212
13.2. Efecto del nivel de Lantano	216
13.2.1. Influencia en la selectividad de las reacciones primarias	216
13.2.2. Influencia en la actividad y desactivación	220
13.2.3. Estudio de los parámetros de desactivación	222
14. RELACION DE LA ACTIVIDAD CON LOS CENTROS ACTIVOS DEL CATALIZADOR	227
14.1. Medida de la concentración y fuerza de los centros ácidos del catalizador	227
14.2. Modelo global para el craqueo catalítico de parafinas (protolítico, β -escisión)	230

14.3.	Diseño de un catalizador de craqueo catalítico ...	238
14.3.1.	Relación entre la actividad catalítica y la acidez de los catalizadores tratados con vapor	243
15.	CRAQUEO DEL n-HEPTANO SOBRE UNA ZEOLITA HZSM-5	247
15.1.	Resultados experimentales y parámetros cinéticos en la zeolita HZSM-5 durante el craqueo del n-hep tano	248
15.2.	Diferencias de selectividad entre las zeolitas Y y HZSM-5	272
16.	CONCLUSIONES	275
17.	RECOMENDACIONES	278
18.	APENDICE	279
18.1.	Ajuste de los datos experimentales de conver sión media, para obtener los parámetros ciné ticos de la ecuación (9.21)	279
18.2.	Pruebas de craqueo térmico	284
18.3.	Pruebas de difusión externa	284
18.4.	Pruebas de difusión interna	285
18.5.	Elección del tamaño de partícula catalítica	287
19.	BIBLIOGRAFIA	288

1.- RESUMEN

En esta memoria se informa de los resultados obtenidos al estudiar en un reactor de lecho fijo, el craqueo del n-heptano sobre catalizadores zeolíticos con estructura faujasita tipo Y.

Se ha montado un dispositivo experimental con un sistema adecuado de control, para poder llevar a cabo la reacción a las condiciones de operación previamente establecidas, recoger los productos de la misma y determinar la cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

Se ha desarrollado un método analítico basado en la cromatografía de gases que permita determinar cuantitativamente todos los productos de reacción, tanto líquidos como gaseosos, que se encuentran en proporciones considerables (superiores a un 1%).

Se ha preparado una serie de catalizadores a partir de una zeolita YNa, intercambiando todo el Sodio con protones e iones La^{3+} en distinta proporción. Asimismo todos los catalizadores de esta serie han sido sometidos a tratamientos hidrotérmicos (calentamiento en presencia de vapor de agua).

Se ha realizado una caracterización de todas las muestras (frescas y tratadas con vapor de agua), mediante técnicas de espectroscopia I.R. y difracción de rayos X.

Se han realizado experimentos con todos los catalizadores frescos a 450°C y varias relaciones cat/oil (masa de catalizador/masa reactante alimentada). Además, con algunos catalizadores se ha realizado este mismo estudio a otras dos temperaturas (430 y 470°C).

Se han calculado las selectividades iniciales de los productos de reacción y se ha determinado el tipo de producto a partir de las cur-

vas de selectividad . Asimismo se ha visto que los datos de selectividad inicial obtenidos experimentalmente, pueden explicarse considerando junto con los mecanismos de craqueo e isomerización un mecanismo de desproporciónación de la molécula reactante. De esta forma se ha podido calcular la selectividad inicial de cada una de las reacciones primarias que participan en el proceso global.

Los resultados experimentales del grado de conversión se han ajustado a una ecuación cinética adecuada que permite el cálculo de las constantes de actividad y desactivación.

A partir de la constante cinética global y la selectividad inicial, se han podido calcular las constantes cinéticas de todas las reacciones primarias. En los catalizadores estudiados a varias temperaturas estas constantes cinéticas se han ajustado a una ecuación de Arrhenius.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura en la selectividad de los productos de reacción, así como la influencia del nivel de Lantano en la selectividad de las reacciones primarias que se producen sobre el n-heptano.

Se ha "optimizado" la composición de un catalizador fresco en base a los resultados obtenidos para las constantes de actividad y de desactivación.

En los catalizadores frescos se ha relacionado la actividad catalítica con el número de centros activos, determinado por espectroscopia I.R.

La distribución de productos observada, se ha explicado considerando un modelo global para el craqueo de parafinas en el cual intervienen conjuntamente la β -escisión y la rotura protolítica.

Se ha visto que tanto la distribución de fuerzas ácidas, como la relación centros Bronsted/centros Lewis del catalizador intervienen de

manera acusada en la selectividad inicial de los productos primarios de reacción.

Se han realizado experimentos a 450°C con los catalizadores tratados con vapor de agua y se ha visto que en este caso la cantidad de Lantano del catalizador óptimo se ve desplazada hacia mayores contenidos de la tierra rara, habiéndose interpretado este comportamiento.

En estos catalizadores tratados con vapor de agua, la secuencia en la actividad catalítica se ha explicado teniendo en cuenta la acidez del catalizador determinada por espectroscopia I.R.

Se ha estudiado la misma reacción con un catalizador HZSM-5 de estructura diferente. Las diferencias en cuanto actividad, desactivación y selectividad entre este catalizador y las zeolitas tipo Y, se han explicado considerando las diferencias en la estructura, composición y distribución de fuerzas ácidas de los catalizadores.

2.- INTRODUCCION

2.1. Generalidades

El craqueo de hidrocarburos es un proceso que permite la transformación de moléculas pesadas en productos de menor peso molecular. Este procedimiento es el utilizado para aumentar la cantidad de gasolinas obtenidas a partir del crudo de petróleo.

A principios de 1900 dos pioneros en este campo, E.W. Gray y A.M. McAfee de la Gulf Oil Corp. desarrollaron las primeras técnicas de craqueo catalítico utilizando cloruro de aluminio como catalizador. Sin embargo, hasta la década de los 20 el método no se utilizó con fines comerciales y fue J.A. Houdry quien primeramente lo empleó para craquear gasoils a gasolinas con un catalizador de sílice-alúmina a altas temperaturas.

La primera unidad de craqueo catalítico fue construida en 1936 por la Socony Vacuum Oil. Co. con una capacidad de procesamiento de 2000 barriles/día, y desde entonces el craqueo catalítico continúa siendo uno de los procesos más importantes en la industria petroquímica.

En síntesis, una unidad Houdry consistía en una serie de reactores de lecho fijo en donde se repetían ciclos de reacción, purga y regeneración del catalizador. El principal problema en este proceso se presentaba durante la etapa de regeneración. El coque depositado por el catalizador, uno de los subproductos de la reacción, se quemaba haciendo circular aire por el reactor, pero la gran cantidad de calor liberado podía sintetizar o fundir el catalizador. Para evitar este inconveniente se utilizó un sistema de refrigeración en donde una mezcla de sales fundidas liberaba la energía producida en la regeneración para posteriormente precalen-

tar la mezcla reactante.

Debido a las limitaciones mecánicas y de capacidad que presentaba el proceso Houdry, las unidades anteriores fueron sustituidas por procesos de entrada continua de catalizador (Moving-beds). En estas unidades ideadas separadamente por la Socony Vacuum Oil Co. y por Houdry, el catalizador descendía por gravedad desde la parte superior a la inferior del reactor en contracorriente con la mezcla reactante. Seguidamente el catalizador pasaba a una zona donde se limpiaba de los productos de reacción absorbidos sobre el mismo y finalmente pasaba al regenerador donde se eliminaba el coque producido, para poderse alimentar de nuevo al reactor.

Hoy en día, para aumentar la capacidad de producción y con la aparición de los nuevos catalizadores zeolíticos mucho más activos, el reactor de una unidad de craqueo está constituido por un pequeño tubo (riser), en donde las partículas del catalizador sufren un arrastre neumático producido por los vapores de la mezcla reactante. En estos riser el tiempo de contacto entre la mezcla reactante y el catalizador suele ser muy pequeño, alrededor de unos 5 segundos. Una de las versiones de una unidad de este tipo viene ilustrada en la figura 2.1.. Como puede apreciarse a la salida del reactor la mezcla formada por los productos gaseosos y catalizador atraviesa una unidad de separación y posteriormente el catalizador pasa al regenerador donde recupera su actividad inicial mediante combustión del coque en un lecho fluidizado. En estas unidades se consigue un aprovechamiento energético completo, pues el calor liberado durante 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.



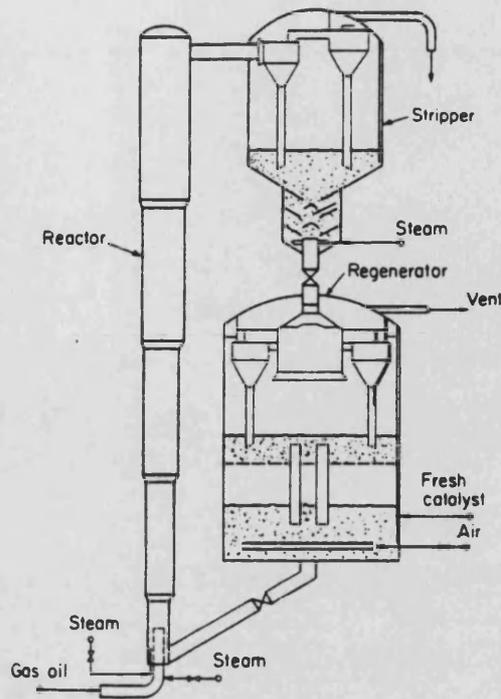
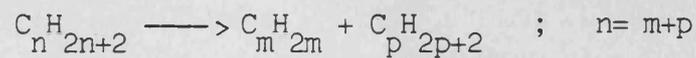


Fig. 2.1. Unidad riser de craqueo catalítico.

2.1.1. Reacciones durante el craqueo catalítico.

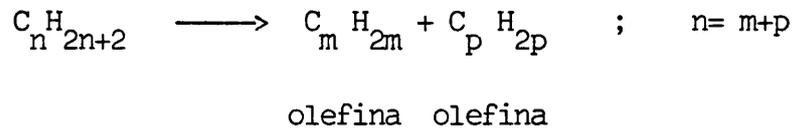
En el craqueo catalítico pueden presentarse las siguientes reacciones (Gates y col.,1979), según el tipo de hidrocarburo que se considere:

1. Las parafinas craquean para dar olefinas y parafinas de cadena más corta.

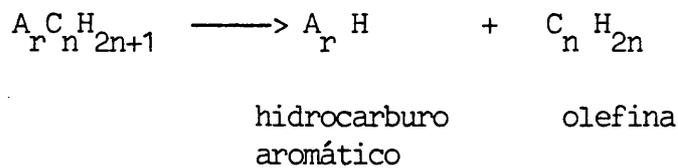


olefina parafina

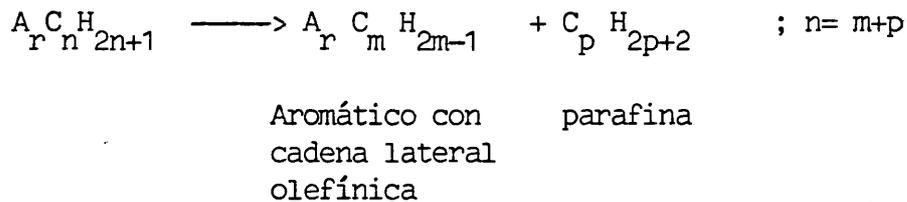
2. Mediante este proceso las olefinas se transforman en olefinas más pequeñas:



3. Los alquilaromáticos pueden sufrir desalquilación:

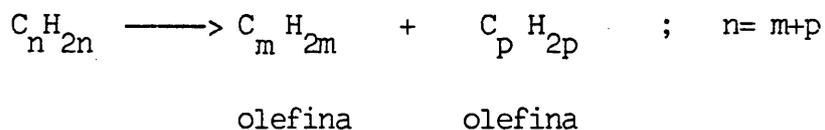


y también rupturas en la cadena lateral:



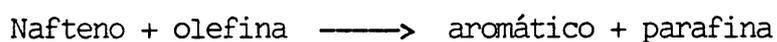
Los aromáticos no sustituidos permanecen prácticamente inalterables, debido a su elevada estabilidad.

4. Los naftenos se transforman en olefinas:



Las reacciones secundarias de los productos primarios son también importantes y por tanto deben tenerse en cuenta a la hora de determinar la composición final de salida del reactor. De entre estas reacciones podemos destacar:

5. Transferencia de hidrógeno:



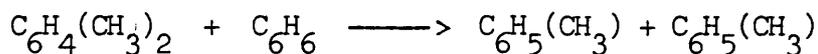
Precursor de coque aromático + olefina \longrightarrow coque +
parafina.

Se llaman precursores de coque a aquellas moléculas que evolucionan hacia el coque a través de reacciones de condensación y pérdida de hidrógeno, y que por sus características quedan fuertemente adsorbidos sobre los centros activos del catalizador.

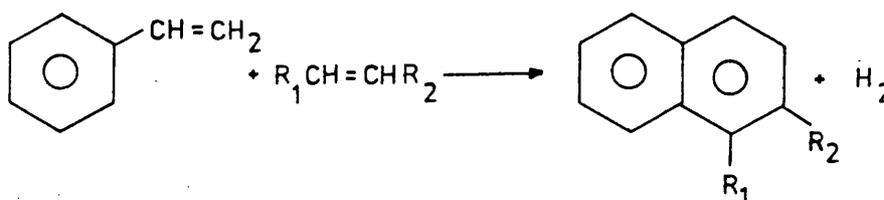
6. Isomerización:

Olefina \longrightarrow Isoolefina

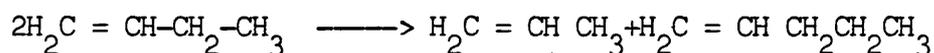
7. Transferencia de grupo alquilo:



8. Reacciones de condensación



9. Desproporción de olefinas de bajo peso molecular:



Termodinámicamente, las reacciones de craqueo son bastante endotérmicas, mientras las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno se presentan como exotérmicas y las isomerizaciones tienen calores de reacción bajos. De cualquier forma, en este tipo de reacciones

los efectos endotérmicos siempre predominan y aunque dependerán del alimento catalizador y condiciones de operación, es evidente que el proceso global deberá estar favorecido por las temperaturas elevadas.

2.1.2. Naturaleza de los catalizadores de craqueo

Actualmente la mayoría de los catalizadores para el craqueo son combinaciones de óxidos de silicio y aluminio y todos ellos presentan propiedades ácidas en su estructura. La totalidad de los autores está de acuerdo en que la actividad catalítica está relacionada con la naturaleza ácida de estos centros (Gates y col., 1979 ; Germain, 1969; Poutsma, 1976 ; Bolton y Bujalski, 1971; Turkevich y Ono, 1969; Gladrow y col., 1953; Corma y Wojciechowski, 1982a).

Los primeros estudios de craqueo catalítico estaban principalmente centrados en aspectos prácticos y sólo se pudo entender el mecanismo de estas reacciones catalizadas por centros ácidos, cuando Whitmore (1934) propuso su teoría del ión carbonio.

Esta teoría supone la formación de un carbocatión en la superficie del catalizador mediante la adición de un protón a una olefina o aromático, o por la abstracción de un ión hidruro de una parafina. Teorías más recientes (Poutsma, 1976) indican la posibilidad de protonación de una parafina para dar un intermedio que contenga un carbono pentacoordinado. La teoría de Whitmore fue consecuencia de la similitud encontrada en la distribución de productos obtenidos cuando una misma reacción venía catalizada por superficies ácidas o por soluciones ácidas tales como el SO_4H_2 .

En la terminología dada por Olah (1972), el carbocatión con un carbono tricoordinado recibe el nombre de ión carbenio, mientras que se reserva el nombre de ión carbonio para el carbocatión con el carbono pentacoordinado.

Una vez formado el carbocatión, pueden tener lugar varias reacciones de tipo iónico. Tales reacciones incluyen además del craqueo, la isomerización, desproporción, transferencia de hidrógeno, ciclización, aromatización y formación de coque.

La naturaleza de estos carbocationes sobre superficies no está tan bien establecida como la naturaleza de los mismos en solución. Cuando se forma por ejemplo un ión carbonio clásico,* este debe quedar asociado con un anión formando una pareja iónica. Si en el ión carbonio tiene lugar una isomerización, debe existir un movimiento de la carga positiva a lo largo de la cadena de carbonos que dará lugar a una barrera energética, si la carga negativa no se desplaza junto con la carga positiva. En solución, el movimiento de la carga negativa se realiza con facilidad, pero no ocurre lo mismo en una superficie sólida, pues la carga negativa está ocupando una posición fija de la red. Este mecanismo no es lo suficientemente adecuado y es posible que la reacción ocurra en superficies donde la carga pueda moverse desde un centro aniónico a otro, separados por una distancia determinada, o también que la configuración del hidrocarburo permita la transferencia de carga desde un carbono a otro, con una barrera energética moderada.

En estos casos, otro mecanismo propuesto y en el que no se da una excesiva separación de cargas, considera que el ión carbenio no se forma totalmente en la superficie del catalizador, sino que la molécula reactante se polariza de forma adecuada y sufre las reordenaciones necesarias antes de formarse el ión carbenio.

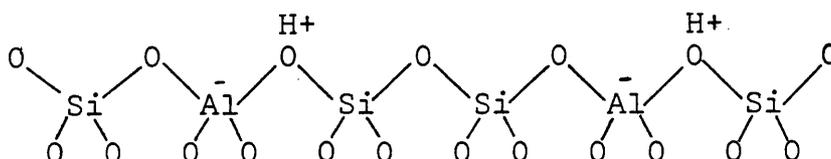
Los catalizadores de craqueo poseen dos tipos de centros ácidos claramente diferenciados. Existen unos centros protónicos o centros de Bronsted, constituidos por grupos hidroxilo cuya capacidad dadora de protones viene determinada por factores de tipo estructural que debilitan el

* Corresponde a un ión carbenio en la terminología dada por Olah (1972)

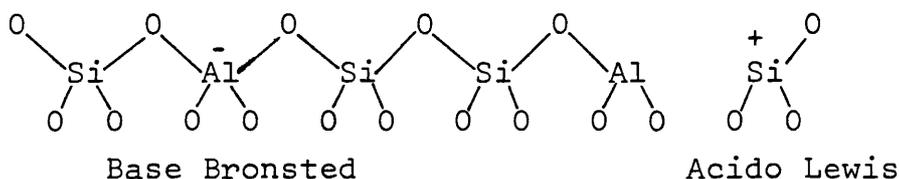
enlace entre el oxígeno y el hidrógeno. Existen otros centros del tipo Lewis que son deficientes en electrones y se producen al calentar el catalizador a una determinada temperatura.

En la sílice-alúmina, la incorporación del aluminio trivalente a la sílice, da lugar a grupos OH que tienen un carácter ácido fuertemente Bronsted (Gates y col., 1979). Cuando se deshidrata la sílice-alúmina, calentando a temperaturas altas, se elimina agua de los centros Bronsted y grupos OH terminales (Gates y col., 1979), dejando iones aluminio con capacidad para aceptar parejas de electrones (centros Lewis). Las superficies deshidratadas pueden mostrar acidez Bronsted Lewis o ambos, dependiendo de las condiciones del pretratamiento.

En las zeolitas, cuya descripción detallada se dará posteriormente, existen protones enlazados a los oxígenos de la red, produciendo grupos hidroxilo que poseen acidez Bronsted (Ward, 1967,1968; Ward y Hansford 1969; Venuto y col., 1966a). De forma esquemática la estructura zeolítica podría representarse:



Calentando a temperaturas por encima de los 450°C ocurre la deshidroxilación de la estructura anterior (Ward, 1967; Bolton y Lanewala, 1970; Uytterhoeven y Christner, 1965; Hickson y Csicsery, 1968), a través del siguiente esquema:



Estas consideraciones estructurales sugieren la pérdida de dos centros ácidos Bronsted y la formación de una pareja ácido-base con carga positiva y negativa. Los centros ácidos Lewis pueden eliminarse enfriando la zeolita desde la temperatura de deshidroxilación más elevada, en presencia de vapor de agua (Bolton y Lanewala, 1970).

2.1.3. Naturaleza de los centros activos en las reacciones de craqueo.

Sabiendo la existencia de centros ácidos claramente diferenciados, sería interesante conocer qué papel juega cada uno de estos centros en el craqueo catalítico de hidrocarburos. Respecto al craqueo de olefinas y aromáticos (desalquilación) los autores presentan criterios más o menos unificados, mientras que en el caso de las parafinas o hidrocarburos saturados los resultados llegan a ser algunas veces contradictorios.

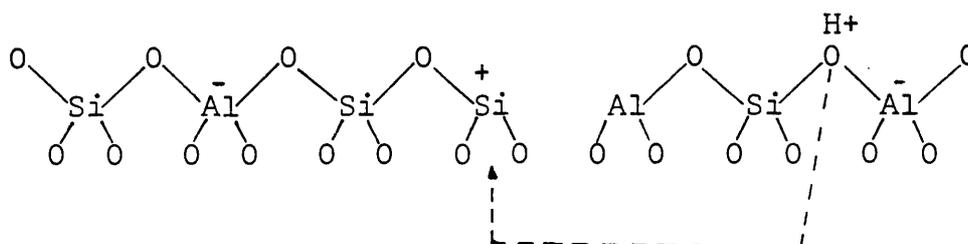
Corma y Wojciechowski (1982b), indican que en el caso del cumeno las reacciones primarias tienen lugar sobre centros Bronsted y Lewis. En este caso y según estos autores, la desalquilación (reacción de mayor selectividad) y la transalquilación (que produce benceno y diisopropilbenceno) transcurren en centros Bronsted, mientras que la isomerización a n-propilbenceno, desproporciónación a cimeno y la formación de butenos, transcurren en centros Lewis. Estas afirmaciones han sido comprobadas sobre zeolitas HY y LaY (Corma y Wojciechowski, 1980) entre las cuales la primera presenta una mayor concentración de centros Bronsted y la segunda una mayor concentración de centros Lewis. Los resultados indican que la relación entre las constantes cinéticas de las dos zeolitas (K_{HY}/K_{LaY}), es del orden de 3 para las reacciones producidas sobre centros Bronsted y del orden de 0.7 para las reacciones producidas sobre centros Lewis. Turkevich y Ono (1969), indican que el craqueo catalítico del cumeno sobre una zeolita NH_4Y , decrece marcadamente cuando el catalizador se precalienta por

encima de los 500°C, sin existir destrucción en la estructura porosa del mismo. Según estos autores los centros Bronsted son los responsables del craqueo del cumeno, pues a temperaturas donde la deshidratación transforma los centros Bronsted en Lewis desciende la actividad. La isomerización del o-xileno está relacionada con la acidez Bronsted en la sílice-alúmina y las zeolitas (Ward, 1969, 1975; Holm y Clark, 1962; Ward y Hansford, 1969). Los resultados confirman que la formación de un ión carbenio por protonación del anillo aromático es el mecanismo de la isomerización del o-xileno.

En las olefinas, como era de esperar, los centros Bronsted protonan el doble enlace para dar un ión carbenio que posteriormente evoluciona hacia una determinada dirección, por lo que puede afirmarse que la isomerización y craqueo de estas moléculas tiene lugar sobre estos centros (Hoffes y col., 1982; Pines y Haag, 1980; Haag y Pines, 1960). En este caso, los centros Lewis pueden abstraer un ión hidruro de una posición alejada del doble enlace (Gates, 1979), y de esta forma producir un ión carbenio olefínico que puede sufrir un ataque intramolecular en el doble enlace, cuyo resultado va a ser la ciclización de las olefinas y la formación de aromáticos.

Los resultados de Benesi (1967) sobre la desmetilación del tolueno sobre zeolitas descationizadas, proporcionan un ejemplo del efecto sinérgico que los centros Lewis pueden ejercer sobre los centros Bronsted. Los resultados experimentales indican un aumento de la actividad catalítica con la temperatura de la deshidratación hasta alcanzar un máximo a 600°C. Venuto y col. (1966b) observaron una dependencia similar para la alquilación del etileno y benceno. En este caso, la actividad catalítica no puede estar únicamente relacionada con los centros Bronsted ya que su concentración empieza a disminuir a los 500°C (Bolton y Lanewala, 1970), mientras que la actividad catalítica aumenta en el intervalo de 500-600°C. Para explicar este fenómeno Lunsdorf (1968) y Richardson (1967), proponen

un modelo que incluye una interacción de los centros Lewis sobre los grupos hidróxilo, dando lugar a centros ácidos Bronsted con una mayor capacidad para ceder protones. Tal interacción podría representarse mediante el esquema siguiente:



De 400 a 600°C el número de centros activos está limitado por la concentración de estos centros deficientes en electrones, pero a temperaturas superiores a 600°C el factor límite es el número de grupos de hidróxilo adyacentes a los centros Lewis. En este sentido, puede indicarse que la acidez Bronsted es responsable de la actividad catalítica si para la reacción se necesitan centros Bronsted muy fuertes.

En el craqueo de parafinas las cosas no están tan claras. En el caso del isobutano sobre sílice-alúmina, Sato y Shiba (1964) observaron una relación lineal entre la actividad catalítica y la concentración de centros Lewis. Esta correlación les sugirió que el mecanismo para iniciar la reacción de craqueo de parafinas consistía en la abstracción de un ión hidruro por los centros Lewis formando un ión carbenio, que por β -escisión (rotura del ión por el enlace que se encuentra en posición β respecto a la carga positiva), daba los productos de reacción. Tung y McIninch (1968) indicaron que en el craqueo del n-hexano los centros activos eran los centros Lewis, pues obtuvieron un máximo en la actividad catalítica sobre zeolitas precalentadas a 600-700°C. De igual manera se pronunciaron Beyes y col. (1980) al estudiar la actividad y selectividad de zeolitas Cu - Y conteniendo solo centros Bronsted o solo centros Lewis. Los resultados sugirieron que los centros ácidos Lewis son activos para el craqueo

de butanos y neopentano, mientras que en la deshidrogenación interviene un mecanismo concertado entre un ácido Lewis y una base Bronsted.

En contra de estas afirmaciones, Gates y col. (1979) señalan que los resultados obtenidos en el craqueo de parafinas y gas-oils sobre zeolitas, muestran un máximo en la actividad catalítica con la temperatura del precalentamiento, a partir del cual la actividad decrece probablemente asociada con la pérdida de centros Bronsted. Este máximo se produce a una temperatura ligeramente superior a la de máxima concentración de grupos hidroxilo. Así pues, aunque los centros Lewis son necesarios para la reacción catalítica, no son suficientes para formar el carbocatión que inicie la reacción de craqueo. Al igual que con el craqueo del tolueno, una teoría como la propuesta por Lundsford (1968) y Richardson (1967), podría explicar este fenómeno. Turkevich y Ono (1969) encontraron este máximo a una temperatura de tratamiento de 450°C, cuando estudiaron el craqueo del 2,3 dimetilbutano sobre zeolitas NH_4 - Y. Según estos resultados estos autores afirman que los centros ácidos Bronsted son los responsables de la rotura en las parafinas ramificadas, de forma que la aparición del máximo indica que son necesarios un pequeño número de centros ácidos Lewis o/y bases Bronsted para producir los carbocationes en el hidrocarburo.

2.2. Las zeolitas como catalizadores de craqueo

Desde la aplicación comercial del craqueo catalítico, la investigación en este campo se ha dirigido hacia la búsqueda de nuevos catalizadores más activos, selectivos hacia la fracción de gasolinas y estables frente a las condiciones de operación.

El primer catalizador, formado por arcillas convenientemente tratadas para adquirir propiedades ácidas, fue desplazado hacia 1940 por la sílice-alúmina de mayor actividad y selectividad. Sin embargo, la introducción de las zeolitas en 1962 revolucionó el campo del craqueo catalí-

tico, ya que estos aluminosilicatos cristalinos sintéticos presentan grandes ventajas respecto a sus predecesores amorfos:

1.- Poseen una densidad mayor de centros ácidos (del orden de 10 a 100 veces superior) que la sílice-alúmina y por tanto son mucho más activos para las reacciones de craqueo. Así, frente a un gas-oil, Planck y col. (1964) observaron que una zeolita REX era 100 veces más activa que la sílice-alúmina. También en el craqueo de n-hexano, Miale y col. (1966) encontraron que la actividad de las zeolitas era 10.000 veces superior a la actividad catalítica de los catalizadores convencionales de la época. Este aumento de actividad no puede estar únicamente relacionada con la mayor densidad de centros activos, sino que en ella intervienen también otros factores como la mayor concentración de especies absorbidas sobre el catalizador y los campos eléctricos existentes en su estructura que facilitan la formación y evolución de los carbocationes.

2.- Sin restarle importancia a la gran actividad, su principal ventaja reside en su selectividad hacia productos de mayor importancia económica. Blazek (1971), compara la distribución de productos en el craqueo sobre zeolitas y sílice-alúmina de un gas-oil parafínico (alimento en donde las ventajas de las zeolitas parecen ser más evidentes). Con las zeolitas se obtiene una reducción del 20% en la cantidad de coque; una reducción del 40% en la producción de metano y C_2 ; una reducción del propano, butanos, propano y butanos (con aumento en la relación isobutano/butano), mientras que se observa un aumento del 6.5% y 1.9% en la producción de gasolinas y fuel-oil ligero respectivamente. Estos resultados confirman que las zeolitas dan un mayor rendimiento en gasolinas y menor cantidad de gases ($< C_4$) y coque, que la sílice-alúmina. La baja producción de coque en las zeolitas, puede atribuirse a la mayor importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre productos y precursores de coque que darían lugar a coque. En este caso estas reacciones podrían representarse como:

Olefinas + Naftenos \longrightarrow Parafinas + Aromáticos.

La figura 2.2. (Venuto y Habibb, 1978), compara la composición de la fracción de las gasolinas en el craqueo de tres gas-oils diferentes sobre zeolitas y sílice-alúmina. En los tres casos las zeolitas producen más aromáticos, más parafinas y menos olefinas.

3.- Además de estas dos ventajas, las zeolitas poseen una mayor estabilidad frente a los procesos térmicos e hidrotérmicos, mayor resistencia mecánica a la atrición y mayor resistencia ante la presencia de metales contaminantes como el níquel, vanadio u otros metales pesados. Por estas razones las zeolitas pueden experimentar un número mayor de ciclos de reacción-regeneración que la sílice-alúmina y pueden utilizarse para tratar crudos más pesados que contengan mayor cantidad de metales y compuestos orgánicos nitrogenados

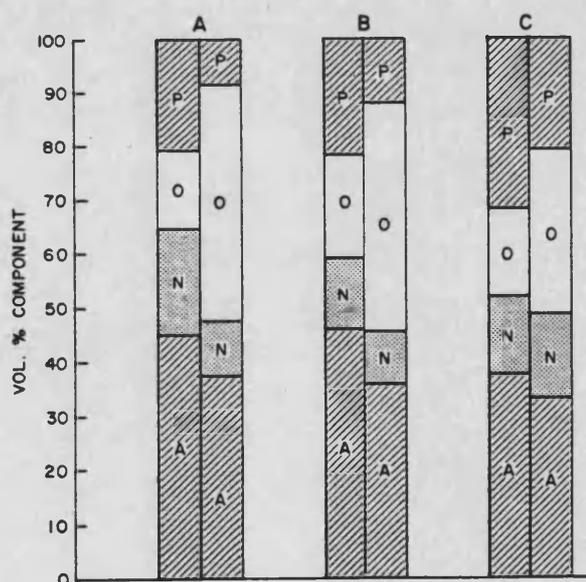
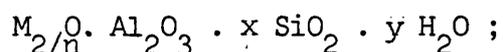


Fig. 2.2. Comparación del contenido en parafinas(P), olefinas(O), naftenos(N) y aromáticos(A) en la fracción de gasolina obtenida por craqueo de 3 gas-oils sobre zeolitas y sílice-alúmina. La parte derecha corresponde a la sílice-alúmina y la izquierda a las zeolitas



2.2.1. Naturaleza química de las zeolitas.

Químicamente son aluminosilicatos cristalinos cuya composición puede expresarse mediante la fórmula:



donde $x \geq 2$ y n es la valencia del catión M .

Se conocen en la actualidad 35 zeolitas naturales y alrededor de otras 100 más han sido sintetizadas en el laboratorio. De entre todas sólo unas pocas tienen aplicaciones comerciales y la mayoría de éstas han sido sintetizadas en el laboratorio.

La unidad fundamental de las zeolitas es una estructura tetraédrica compuesta por cuatro aniones oxígeno rodeando a un catión de silicio o aluminio. Estos tetraedros se ordenan tridimensionalmente de forma que cada uno de los cuatro oxígenos forma parte de otra estructura tetraédrica. De esta forma, la carga +4 de cada ión silicio queda neutralizada por los cuatro aniones oxígeno que lo rodean y cada tetraedro de aluminio trivalente queda con una carga negativa -1.

Las zeolitas necesitan cargas positivas catiónicas para mantener la neutralidad eléctrica. Por lo general cuando se preparan las zeolitas este catión suele ser sodio, que puede ser fácilmente sustituido por intercambio iónico, siendo este uno de los métodos más directos para alterar las propiedades de las zeolitas.

Según Heinemann (1981) las tres zeolitas sintéticas más utilizadas con fines comerciales son: la zeolita Y (faujasita), la mordenita y la ZSM-5. Con gran diferencia, el craqueo catalítico es el proceso donde más se utilizan las zeolitas, mientras que en el proceso de hidrocraqueo se usan en menos extensión. La mayoría de los catalizadores de craqueo actuales están constituidos por zeolitas tipo Y sometidos a un intercam-

bio iónico con amonio y tierras raras embebidas en una matriz de sílice-alúmina, arcillas semisintéticas o arcillas naturales (Heinemann, 1981). Dada la importancia de las zeolitas Y, pasaremos a describir más detalladamente su estructura así como a estudiar las propiedades ácidas de la misma, después de someterlas a procesos térmicos y de intercambio iónico.

2.2.2. Propiedades y estructura de las zeolitas Y

Las zeolitas Y y sus análogas zeolitas X de bajo contenido en silicio, poseen la misma estructura que la faujasita, un mineral bastante raro en la naturaleza. En este caso los tetraedros de silicio y aluminio se unen para formar un octaedro truncado conocido con el nombre de sodalita. La celda sodalita está constituida por 24 iones de silicio y aluminio, 36 iones de oxígeno, que determinan 8 caras hexagonales y 6 caras cuadradas (figura 2.3.)

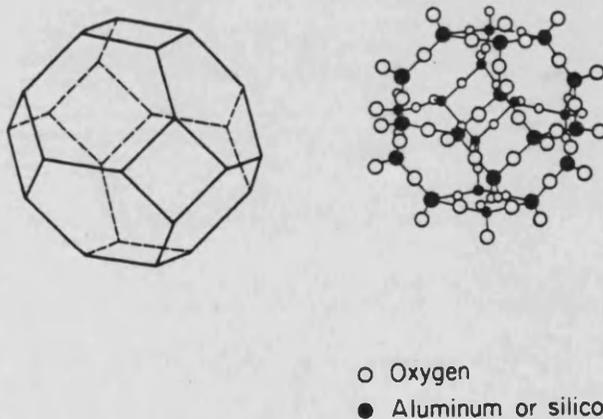


Fig. 2.3. Estructura de una celda de sodalita.

Cuando las unidades de sodalita se unen por las caras hexagonales mediante puentes de oxígeno de forma tetraédrica, se origina la estructura de la faujasita y como consecuencia de esta ordenación aparecen dos sistemas porosos orientados en forma tetraédrica. El primero de ellos comprende las supercavidades esféricas con un diámetro interno de 12.5 \AA accesible

mediante 4 entradas de 7.5 Å de diámetro constituidas por anillos de 12 iones de oxígeno (figura 2.4). La difusión de los reactivos se realiza a través de esta estructura macroporosa. La segunda estructura porosa está constituida por las celdas de sodalita y prismas hexagonales generalmente inaccesibles a las moléculas orgánicas. Posee una entrada de poro de 2.5 Å de diámetro, constituida por anillos de 6 oxígenos y solo permite la sorción de pequeñas moléculas como agua y amoníaco. En la figura 2.4 puede apreciarse los diferentes tipos cristalográficos de oxígeno (1-4) y las posiciones más importantes que ocupan los cationes de sodio en la faujasita deshidratada (Posiciones I, I', II y II').

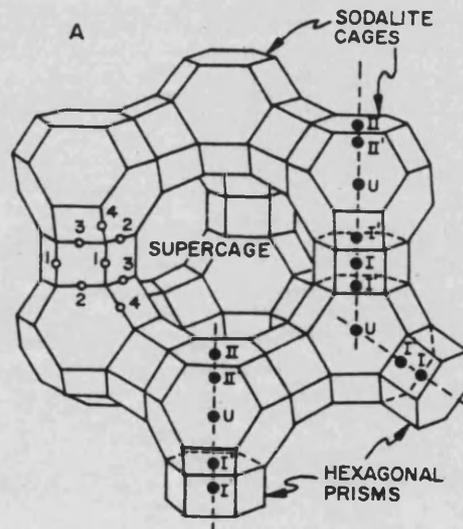
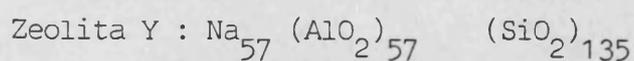
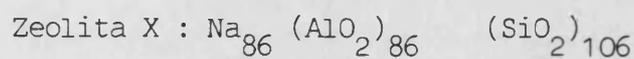


Fig. 2.4. Estructura básica de la faujasita. (o) tipos de oxígeno; (●) localizaciones no pertenecientes a la estructura.

El factor que distingue a la zeolita X y la zeolita Y es la relación atómica Si/Al. Esta relación se encuentra dentro de los intervalos 1-1.5 para la zeolita X y 1.5-3 para la zeolita Y. Una composición típica de la celda unitaria para las dos zeolitas en su forma sódica y deshidratada podría ser:



Como consecuencia de la mayor relación Si/Al, la zeolita Y posee menos cantidad de iones sodio que la zeolita X. Sin embargo, la fórmula de alto contenido en Silicio, salvo raras excepciones, posee mayor estabilidad y actividad y por tanto la zeolita Y se utiliza con mayor frecuencia como catalizador en las reacciones de craqueo, isomerización y alquilación.

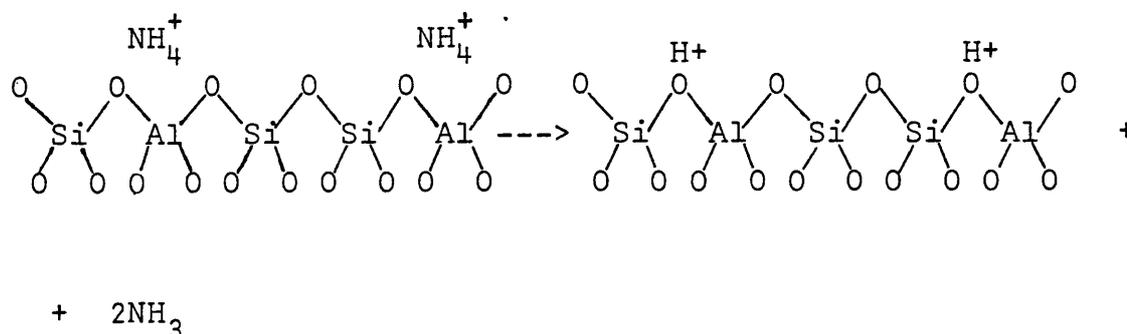
La forma sódica de las zeolitas es inactiva para las reacciones de craqueo. La actividad carboniogénica de las zeolitas se asoció inicialmente a los campos electrostáticos originados por los cationes que pueden fácilmente introducirse por intercambio iónico (Pickert y col., 1964). En esencia, la actividad fue adscrita a la polarización de las moléculas reactivas formando iones carbenio como intermediarios de la reacción. Esta teoría electrostática fue lo bastante efectiva para predecir la actividad catalítica de varias zeolitas X, Y, intercambiadas con cationes, pero no pudo explicar la gran similitud de comportamiento que existe entre estas zeolitas y las zeolitas descationizadas. Hirschler (1963) y Planck (1964) propusieron que los centros activos para la formación de los iones carbenio eran los protones de los grupos hidroxilo presentes en las zeolitas intercambiadas con cationes y en las descationizadas.

2.2.3. Zeolitas HY (descationizadas)

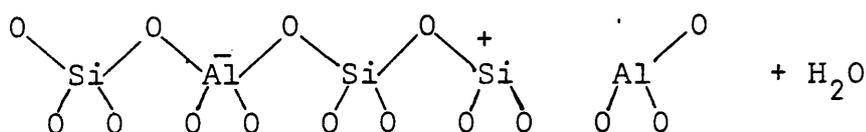
Las zeolitas ácidas, HY, pueden prepararse por intercambio iónico de la zeolita sódica con una sal de amonio y posterior calcinación de la muestra intercambiada. El nivel de sodio puede reducirse con muy pocos intercambios, si entre uno y otro se somete al catalizador a una etapa de calentamiento (Haynes, 1978). Un proceso de este tipo deja a la zeolita libre de cationes y por esta razón, en algunos textos se le da el nombre de zeolita descationizada.

Durante la calcinación el ión amonio se descompone dando amoníaco y un protón que queda enlazado a un oxígeno de la red. El proceso de

forma esquemática podría representarse:



La calcinación puede realizarse en vacío o en corriente de gas seco en el intervalo de temperaturas de 300–500°C. Los grupos hidroxilo son centros Bronsted de gran fuerza ácida dada la debilidad del enlace entre el protón y el oxígeno. Según Ward (1967), la acidez Bronsted permanece constante si el catalizador se activa en el intervalo de temperatura mencionado. En el caso de que la temperatura de activación supere los 500°C, se produce una deshidroxilación por pérdida de agua y la acidez Bronsted decrece gradualmente formándose centros ácidos Lewis.



De acuerdo con los esquemas anteriores, por cada centro ácido Lewis desaparecen en forma de agua dos centros Bronsted.

En las zeolitas ácidas, el enlace entre el aluminio y el oxígeno del grupo silanol (SiOH) es más débil que los enlaces del grupo Al–O–Si en las zeolitas no-ácidas (Kerr, 1981). Quizá sea esta una razón del por

qué las zeolitas ricas en aluminio (tal como X) colapsan hacia formas amorfas cuando se calientan para eliminar el amoníaco de la zeolita amónica.

Una variable que juega un papel importante en la actividad catalítica es la relación Si/Al del catalizador. Por lo general, se acepta que la zeolita Y con una relación Si/Al más alta es más activa en las reacciones de craqueo que una zeolita X. Rabo y col. (1964) proponen que en la zeolita con mayor proporción Si/Al, la intensidad del campo electrostático producido por los cationes aumenta y por ello su actividad debe ser mayor. Ward (1970) indica que en zeolitas intercambiadas con Calcio y Magnesio a niveles de intercambio comparables, la acidez Bronsted aumenta cuando disminuye el contenido de aluminio. Consecuentemente para las reacciones catalizadas por centros Bronsted, la actividad será mayor al aumentar la proporción Si/Al.

Los resultados presentados por Bierenbaum y col. (1971) parecen ir en contra de las anteriores afirmaciones. Estos autores compararon la actividad de dos mordenitas con contenidos de aluminio del 11.2 y 0.1% en el craqueo del cumeno. El catalizador con mayor contenido en Aluminio mostró una mayor actividad inicial, pero también presentó una mayor velocidad de desactivación. Corma y Wojciechowski (1982b) para el craqueo del cumeno indicaron que mientras la actividad de una zeolita LaX es ligeramente menor a la de una zeolita LaY, la velocidad de desactivación en la zeolita LaX es mucho más elevada y que la diferencia es más pronunciada al disminuir la temperatura. Según estos autores, la velocidad de desactivación y la velocidad de la reacción no parecen cambiar de la misma manera cuando varía la formulación del catalizador. Barthomeuf (1979) considera que la actividad catalítica de una zeolita es proporcional al número de centros activos y al coeficiente de actividad de los mismos. Este coeficiente aumenta al hacerlo la relación Si/Al del catalizador, mientras que el número de centros activos disminuye al hacerlo aquella relación. Consecuentemente, dada la variación contraria de estos dos factores, debe

esperarse un máximo en la actividad a una determinada relación Si/Al. A esta misma conclusión llegan Hocevar y Drzaj (1982) aplicando el modelo de electronegatividad de Sanderson, el cual permite interpretar cuantitativamente la acidez de las zeolitas. En base a estos resultados pueden explicar el máximo en la actividad catalítica, a una relación Si/Al de 2.8, obtenida por Topchieva y Ho (1976) cuando se deshidrata alcohol isopropílico sobre zeolitas Y.

Si una determinada reacción se realiza sobre una parte de centros ácidos de una determinada fuerza ácida, cualquier tratamiento que tienda a aumentar o disminuir la cantidad de los mismos aumentará o disminuirá la actividad catalítica del catalizador. Los datos presentados por Beaumont y Barthomeuf (1973) indican que el craqueo del isooctano se produce sobre los centros ácidos de elevada fuerza. En este caso, la actividad catalítica de una zeolita desaluminizada con agentes complejantes a diferentes niveles, se mantiene constante hasta que el número de Aluminios por celda unidad es de 37. A partir de este punto, si la desaluminación prosigue, la actividad catalítica desciende drásticamente. Con el fin de relacionar la actividad catalítica con el número y fuerza de los centros ácidos, estos mismos autores (Beaumont y Barthomeuf, 1972) midieron la acidez del catalizador en función del número de Aluminios de la celda unidad. Los resultados indican que durante las primeras etapas de la desaluminación, solamente se eliminan los centros ácidos de acidez débil y media, mientras que el número de centros de acidez fuerte permanece constante hasta que el número de aluminios por celda unidad es de 35.

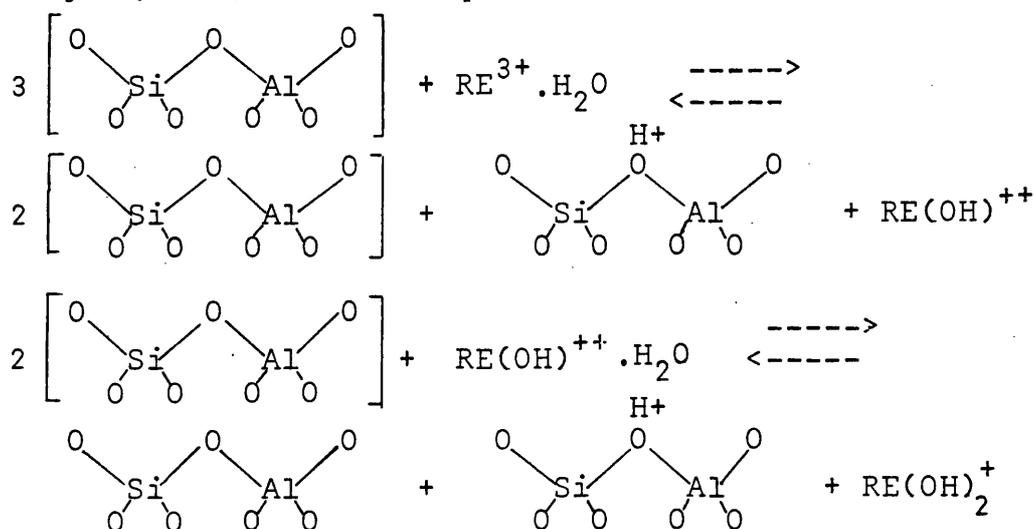
En la misma línea pueden incluirse los resultados presentados por Topchieva y Thoang (1970), quienes encontraron una dependencia similar en la actividad para el craqueo del cumeno en función del contenido en Aluminio de la estructura zeolítica. Estos, encontraron un máximo en la actividad para zeolitas desaluminizadas cuya relación Si/Al es de 4, que aproximadamente corresponde a 33 átomos de Aluminio por celda unidad. A partir

de este punto la eliminación posterior de Aluminio proporcionaba un descenso en la actividad.

En reacciones catalizadas por centros Bronsted, la actividad catalítica en las reacciones de craqueo aumenta linealmente con el grado de intercambio, hasta la sustitución de los iones Na^+ de las posiciones S_I (Haynes, 1978). A partir de este punto (niveles de sodio por debajo del 4%), la actividad sufre un aumento brusco mientras los centros Bronsted accesibles a las moléculas orgánicas permanecen constantes. Este aumento en la actividad a bajos contenidos de Na se debe fundamentalmente a la deslocalización y migración de los protones de las posiciones S_I (inaccesibles) a las posiciones de la supercavidad a la temperatura de reacción. De forma alternativa, la sustitución de los iones Na^+ en las posiciones S_I puede dar lugar a un aumento en la fuerza ácida de los centros más accesibles (Haynes, 1978).

2.2.4. Zeolitas REY

En las zeolitas intercambiadas con sales de tierras raras (REY), la evidencia experimental indica que los centros Bronsted se originan por hidrólisis del catión y posterior unión de los protones a la red (Haynes, 1978). De forma esquemática:



Los grupos hidroxilo asociados con los cationes no tienen carácter ácido pues no protonan bases como la piridina o la piperidina (Ward, 1969). Como en el caso de las zeolitas HY la deshidroxilación por encima de 500°C produce un centro ácido Lewis por cada dos centros Bronsted que desaparecen.

De acuerdo con las investigaciones de Ward (1969) la concentración de centros Bronsted de una zeolita REY está comprendida entre los valores correspondientes a la HY y MgY medidas a las mismas condiciones. Ward indicó que por cada 6 Na⁺ intercambiados se forman 6,4 y 3 centros Bronsted en las zeolitas HY, REY y MgY, respectivamente.

Sherry (1968) observó que a 25°C los iones La³⁺ hidratados (diámetro= 7.92 Å) podían sustituir a los iones Na⁺ de la supercavidad, pero no podían penetrar a través de la abertura de las celdas de sodalita (d= 2.5 Å). Eliminando el agua de hidratación (realizando el intercambio a temperaturas mayores y calcinando entre intercambios sucesivos) el ión La³⁺ (d = 2.3 Å) puede atravesar las aberturas que separan la supercavidad y las celdas de sodalita y de esta forma pueden realizarse intercambios iónicos en una mayor extensión. Es evidente, que aunque los iones La³⁺ introducidos en la celda de sodalita no pueden generar centros Bronsted por razones de tipo estérico, sí que pueden modificar la distribución de fuerzas ácidas de los centros Bronsted existentes y por tanto modificar la actividad catalítica del catalizador.

Las zeolitas presentan una estructura no homogénea en lo que se refiere a la distribución de fuerzas ácidas debido a los diferentes oxígenos estructurales y a las condiciones diferentes a que está sometido cada grupo hidroxilo. Por esta razón no debe esperarse una simple correlación entre la concentración de centros Bronsted y la actividad catalítica. En este sentido la zeolita HY es un caso excepcional, puesto que la distribución de fuerzas ácidas se encuentra en un intervalo más bien pequeño (Gates y col. 1979). Sin embargo, las zeolitas intercambiadas con tierras

raras con una distribución de fuerzas ácidas más amplia, posee centros ácidos de mayor fuerza que la zeolita HY, quizá por la apetencia electrónica de los iones que debilitan el enlace entre el oxígeno y el hidrógeno del grupo hidroxilo. En este sentido Corma y col.(1980) y López Agudo y col. (1982) indican que sólo los centros ácidos de mayor fuerza son los responsables en el caso del craqueo del n-heptano.

Corma y Wojciechowski (1982b) encontraron la misma energía de activación para el craqueo del cumeno en zeolitas LaY y HY, donde la distribución de fuerzas ácidas es marcadamente diferente. Por esta razón, estos autores afirman que solamente una pequeña fracción de centros ácidos son activos para la desalquilación del cumeno y que este hecho puede explicar cómo una isoterma de Langmuir ajuste adecuadamente los datos experimentales en una superficie heterogénea.

2.3. Craqueo catalítico de parafinas

En el craqueo catalítico, la interpretación de los resultados cinéticos cuando se utiliza un alimento industrial, tal como un gas-oil, se hace verdaderamente difícil por la cantidad de reacciones que tienen lugar y por la complejidad que presenta la determinación de la composición del alimento. Por esta circunstancia, los estudios sobre la actividad catalítica de nuevos catalizadores se realizan sobre compuestos puros que en teoría proporcionan muy pocos productos cuando experimentan una reacción típica de craqueo. Las parafinas de cadena corta, han sido uno de los productos más utilizados para caracterizar la actividad catalítica y selectividad de un catalizador debido a la creencia de que este tipo de reacciones son limpias y que la distribución de productos puede ajustarse a mecanismos de reacción no demasiado complicados. Según la bibliografía (Voge, 1958; Nace, 1969; Maatman y col., 1977), el craqueo catalítico de parafinas puede ajustarse a una cinética de pseudo-primer orden, por lo que en diversas investigaciones se utiliza el valor de la constante ciné-

tica aparente para comparar la actividad catalítica de varios catalizadores (Rastelli y col., 1982; Wang y col., 1979).

Greensfelder y Voge (1945a) fueron los primeros en realizar un estudio exhaustivo del craqueo catalítico de diversas parafinas sobre catalizadores de sílice-circonia-alúmina, y según los mismos la rotura de los enlaces C-C no se realiza de forma totalmente aleatoria. Puede decirse que el primer y segundo enlace de la cadena es relativamente inerte a la acción del catalizador, como lo demuestra la poca cantidad de metano y etano producidos, el tercer enlace carbono-carbono puede romperse fácilmente y aquellos que estén más hacia el centro de la parafina todavía lo hacen con mayor facilidad aunque sin preferencia entre ellos. Por otra parte, estos autores observan que solamente los fragmentos de tres o más átomos de carbono tienen tendencia a craquear y que simultáneamente con las rupturas primarias del reactivo, tienen lugar roturas secundarias de los fragmentos más largos. Así por ejemplo en el craqueo del n-hexadecano se obtienen mayoritariamente hidrocarburos en el intervalo C_3-C_6 .

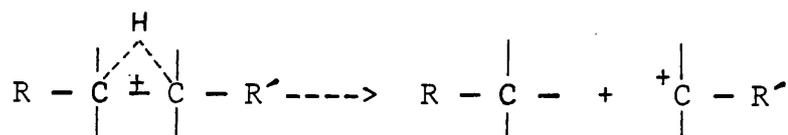
Generalmente se acepta que la etapa controlante en el craqueo catalítico de parafinas es la formación del carbocatión sobre la superficie del catalizador (Gates y col. 1979). Esta afirmación está basada en el hecho experimental de que las olefinas al formar iones carbenio más fácilmente que las parafinas pueden craquear más rápidamente que éstas. Corma y col. (1982) estudiaron el craqueo del n-heptano sobre una zeolita CrHNaY y consideraron, junto con la rotura a C_2+C_5 y a C_3+C_4 , reacciones paralelas como las de isomerización y desproporción. Admitiendo que todas las reacciones proceden a través de iones carbenio con diferencias muy pequeñas en la entalpía de formación, no pudieron explicar diferencias tan elevadas entre las energías de activación de las distintas reacciones. Ante este hecho indicaron que la etapa controlante en la reacción global del n-heptano no era la formación del ión carbenio sino la posterior evolución del mismo.

A pesar de todo, en las parafinas la creación de un carbocación sobre la superficie del catalizador es un paso aparentemente difícil y quizá sería interesante revisar los tres posibles mecanismos para su formación (Gates y col., 1979):

- 1.- Abstracción de un ión hidruro mediante un ácido Lewis para formar un ión carbenio.
- 2.- Protonación de la parafina por un centro Bronsted para dar un ión carbonio con un carbono pentacoordinado.
- 3.- Protonación mediante los centros Bronsted de las olefinas producidas por craqueo térmico, o presentes en el alimento como impurezas.

La tercera de estas vías no parece ser muy importante puesto que por lo general, a las condiciones en las que se realiza el craqueo catalítico, las reacciones térmicas tienen lugar en una extensión muy pequeña.

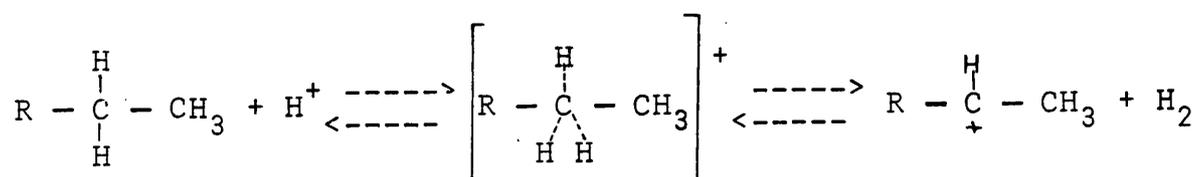
En el craqueo del n-heptano sobre una zeolita CrHNaY (López Agudo y col., 1981), la relación entre las selectividades iniciales parafinas/olefinas, es muy superior a la predicha mediante un mecanismo de β -escisión producido sobre los iones carbenio. En este sentido sería también importante considerar la segunda de las vías de formación de carbocationes consistente en la protonación de una parafina por un centro Bronsted, de elevada fuerza ácida. La rotura protolítica de este ión carbonio podría producir una parafina y un nuevo ión carbenio según el siguiente esquema:



y por tanto aumentar la relación parafinas/olefinas. Este esquema podría también predecir la participación activa de los centros Bronsted en el cra

queo de parafinas, como se indicó al principio de la introducción.

La formación de un ión carbenio por la abstracción de un ión hidruro mediante un ácido Lewis como iniciación de la reacción de craqueo de parafinas, es un mecanismo que está ampliamente aceptado en la bibliografía (Gates y col., 1979; Voge, 1958; Greensfelder y col., 1949; Weisz, 1970). También puede considerarse la participación de los centros Bronsted en la formación de iones carbenio, suponiendo la deshidrogenación de un ión carbonio pentacoordinado (Gates y col., 1979) según el siguiente esquema:



Esta reacción puede verse favorecida por la presencia de centros protónicos localizados en las proximidades de los centros Lewis, con una fuerza ácida elevada y ha sido propuesto para explicar la formación de hidrógeno en las reacciones de craqueo.

Una vez formado el ión carbenio, el craqueo de la parafina tiene lugar por la rotura del enlace situado en la posición β respecto al átomo de carbono cargado positivamente, dando una α -olefina y un ión carbenio primario (mecanismo de la β -escisión). Este nuevo ión carbenio, después de sufrir una reordenación para dar otro ión carbenio más estable (secundario o terciario), puede experimentar otra β -escisión, o si tiene pocos átomos de carbono puede captar un ión hidruro de otra parafina para dar una nueva parafina más corta que la inicial. Las olefinas producidas mediante este mecanismo pueden protonarse a través de centros Bronsted para formar iones carbenio que craquean de acuerdo con las reglas indicadas anteriormente, o pueden convertirse en parafinas mediante reacciones de transferencia de hidrógeno.

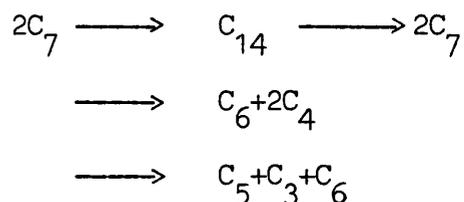
De acuerdo con estas reglas básicas de la β -escisión, se ha po-

dido predecir la distribución de productos en el craqueo de una parafina de cadena larga, tal como el n-hexadecano, sobre catalizadores de sílice-circonia-alúmina (Voge, 1958; Fabuss y col., 1964). La concordancia es buena para los productos cuyo número de carbonos está comprendido entre 3 y 14 y la mayor desviación la presentan los productos con menos de 3 átomos de carbono. La sílice-alúmina da aproximadamente la misma distribución de productos (Nace, 1969), mientras que la sílice-magnesia da una distribución diferente debido presumiblemente a que es menos activa y por tanto las reacciones secundarias tienen menor extensión (Gladrow y col., 1953). La distribución de productos observada para la reacción catalizada por una zeolita REHY es también diferente, pero las diferencias pueden ser explicadas considerando que las reacciones secundarias y la transferencia de ión hidruro sobre el ión carbenio son más rápidas en este caso (Nace, 1969).

Cuando se trata de parafinas de cadena corta el mecanismo de la β -escisión no explica la distribución de productos obtenida experimentalmente. Weeks y col. (1980) (mediante el estudio de la distribución de productos) en la reacción del (5 - ^{13}C) nonano, observaron que el craqueo sobre sílice-alúmina y zeolitas no se ajusta a un mecanismo de β -escisión de iones carbenio, sino que más bien se realiza a través de un precursor polimérico complejo.

López Agudo y col. (1981) observan que en el craqueo del n-heptano sobre zeolitas CrHNaY, las relaciones C_5/C_2 , C_4/C_3 son mayores que la unidad y que aparecen C_6 como productos primarios imposibles de explicar mediante la β -escisión que daría lugar a carbocationes C_1^+ energéticamente muy desfavorables. Bolton y Bujalski (1971) observan un fenómeno parecido en el caso del n-hexano sobre zeolitas NH_4Y , donde la cantidad de C_4 y C_5 es mayor que la de C_2 y C_1 . Para explicar este fenómeno estos investigadores consideran un mecanismo de desproporción bimolecular análogo al propuesto por Miale y col. (1966) para el craqueo del n-butano y n-pentano. Este mecanismo de desproporción para el n-heptano

podría ser:



A temperaturas bajas, la reacción predominante es la desproporción y a temperaturas altas los dos mecanismos de reacción (craqueo y desproporción) son competitivos.

Además de estas anomalías, el mecanismo de la β -escisión no explica la relación parafinas/olefinas obtenida experimentalmente. En este caso la β -escisión produciría una α -olefina y un ión carbenio primario que por abstracción de un ión hidruro se transformaría en una parafina de forma que la relación anterior debería ser la unidad. Para el n-hexano la relación experimental observada es superior a la unidad y Bolton y Bujalski (1971) explican este fenómeno considerando que los protones de los centros Bronsted del catalizador, hidrogenan a las olefinas formando más parafinas. Para el n-heptano, López Agudo y col. (1981) señalan que en los casos donde la desactivación no es muy rápida, o cuando el catalizador recupera su actividad inicial después de un ciclo de regeneración, la pérdida de protones de los centros Bronsted no es muy factible, y que más bien este aumento en la producción de parafinas debe proceder de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre las olefinas.

Cuando se trabaja en sistemas que puedan presentar reacciones secundarias, siempre es interesante estudiar para cada uno de los productos primarios su selectividad inicial en ausencia de desactivación. Las variaciones observadas en la selectividad inicial de dos catalizadores distintos serán debidas a diferencias en las propiedades del catalizador que harán que la reacción se realice más o menos selectivamente a través de cada uno de los posibles mecanismos de reacción. Ya que los centros activos

de los catalizadores son de la misma naturaleza (Bronsted y Lewis), es evidente que las diferencias en selectividad de catalizadores distintos, habrá que explicarlas en función de la proporción entre estos dos tipos de centros y la distribución de fuerzas ácidas que presenten (Corma y Wojciechowski, 1982a).

2.4. La Desactivación por depósitos de carbón

En las reacciones de craqueo sobre superficies ácidas se producen depósitos de carbón (coque) que disminuyen progresivamente la actividad del catalizador.

Generalmente, el término coque engloba a una serie de compuestos de carbono deficientes en hidrógeno, cuya composición no está completamente establecida.

Si bien es verdad que la presencia del coque produce una rápida desactivación del catalizador, la formación de éste tiene una doble ventaja, pues proporciona una fuente energética para las reacciones endotérmicas de craqueo y actúa como fuente de hidrógeno en las reacciones de transferencia de hidrógeno, estabilizando las olefinas de bajo peso molecular.

La desactivación por deposición de carbón puede producirse a través de dos vías, que por lo general suelen ser simultáneas:

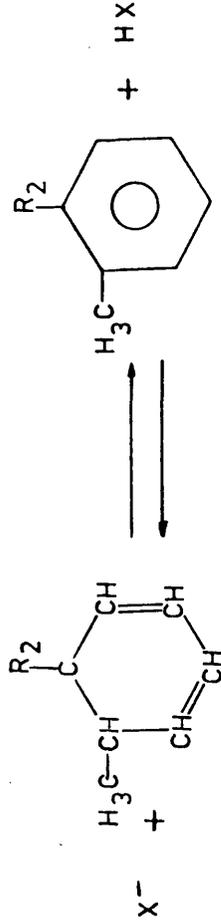
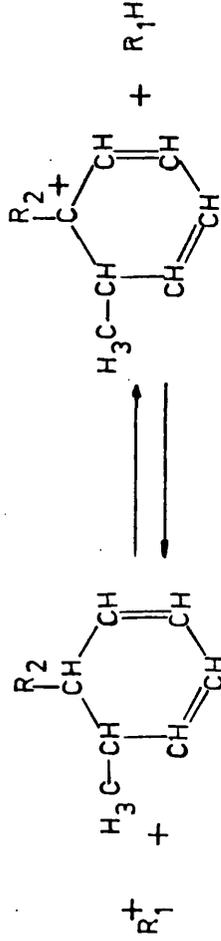
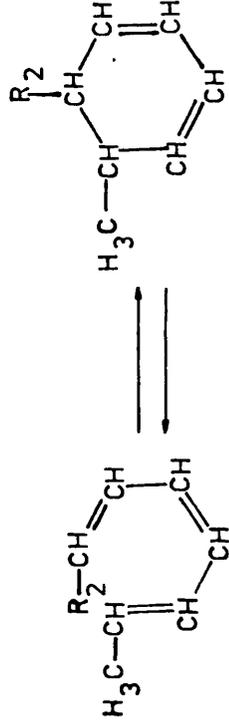
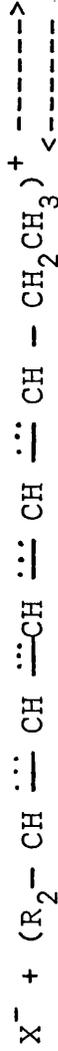
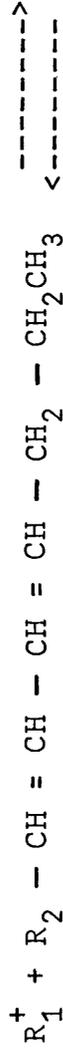
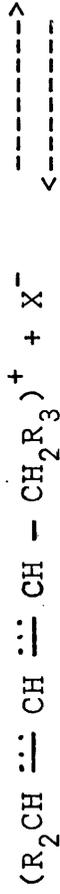
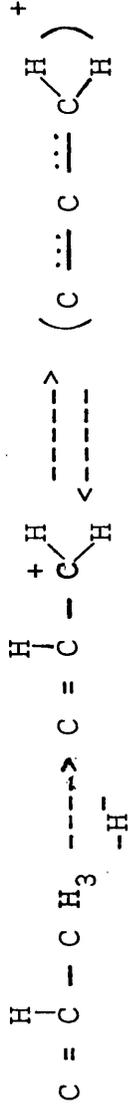
- Adsorción del coque o precursores del mismo sobre los centros activos (Eisenbach y Gallei, 1979).
- Disminución de la difusión de los reactivos, producida por el bloqueo de los poros del catalizador (Butt, 1972).

A niveles bajos de coque, la desactivación tiene lugar preferentemente por el primero de los mecanismos y a niveles altos, el bloqueo de poros tiene mayor importancia.

El tratamiento cuantitativo en sistemas con desactivación, deberá realizarse relacionando la actividad catalítica con la cantidad de carbón o con el tiempo de utilización del catalizador, si la desactivación se produce por adsorción sobre los centros activos. Sin embargo, cuando se produce un bloqueo de los poros, deberá relacionarse el coeficiente de difusión efectivo con la cantidad de carbón depositada sobre el catalizador.

El mecanismo de formación de coque no está lo suficientemente claro, y aún desglosándolo en los dos procesos anteriormente indicados, es un fenómeno complejo en el que intervienen un extenso número de parámetros. Hasta tal punto esto es así, que no ha quedado establecido de forma clara si el coque es un subproducto de la reacción, producido por la desactivación, o si ésta se produce directamente debido a la presencia del coque. John y col. (1974), en el craqueo de un gas-oil con alto contenido en parafinas, consideran que la desactivación no es consecuencia directa del coque, pues éste, por lo general, es un producto secundario y la desactivación aparece a tiempo inicial o a grados de conversión cero. En contra de esta creencia se encuentran Froment y Bischoff (1961), quienes opinan que el coque es el principal causante de la desactivación y por tanto relacionan la actividad catalítica con la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador.

Como señalan Gates y col. (1979), el mecanismo de formación de coque pasa a través de reacciones de condensación que con la participación de olefinas y compuestos aromáticos, originan compuestos polinucleares de elevado peso molecular y alta aromaticidad. Así por ejemplo, una monoolefina puede evolucionar mediante la cesión de iones hidruro y protones a compuestos altamente insaturados y por ciclización producir aromáticos. La secuencia de esta serie de reacciones que transcurre a través de cationes alilo estabilizados por resonancia, podría ser:



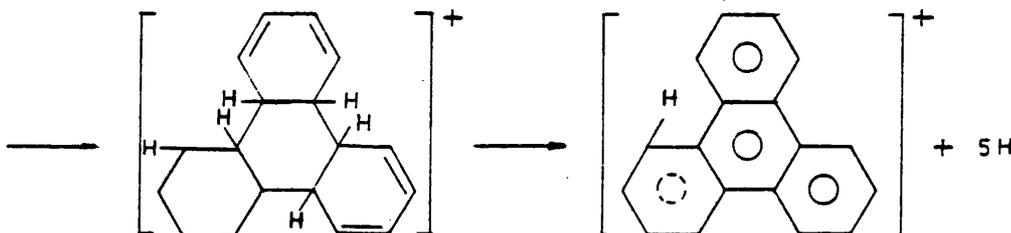
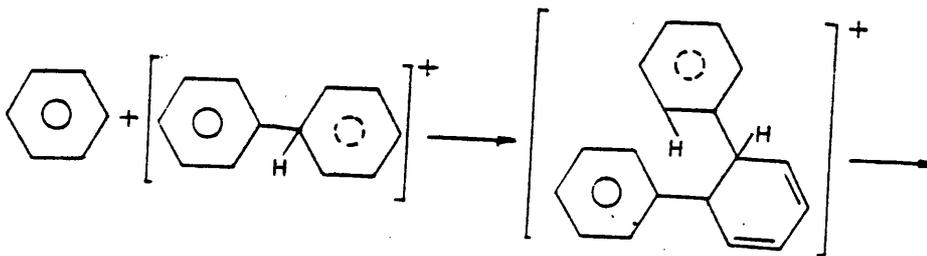
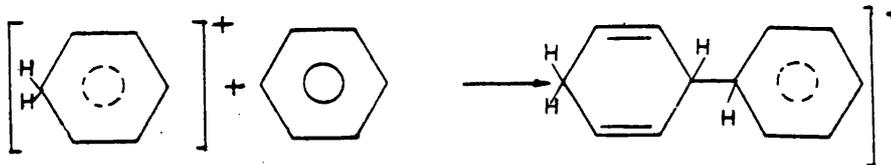
Una vez se han formado los aromáticos, éstos pueden reaccionar para dar compuestos de mayor peso molecular, mediante reacciones de condensación entre los mismos, o entre los mismos y el coque ya formado.

La formación de coque a partir del benceno viene ilustrada por la siguiente secuencia de reacciones:

- Iniciación

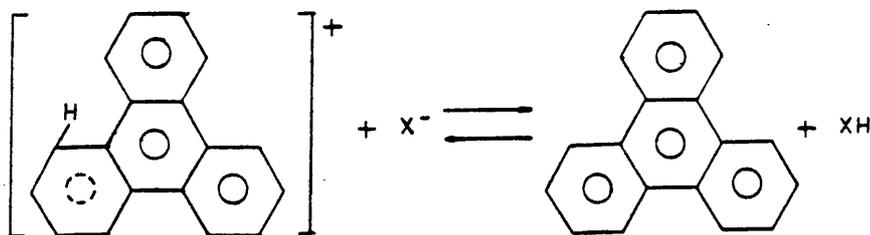


- Propagación



y así sucesivamente.

- Terminación



Debido a su alta estabilidad, el ión carbenio aromático puede continuar creciendo en la superficie catalítica durante un periodo de tiempo relativamente grande, antes de que ocurra la etapa de terminación.

De acuerdo con la bibliografía, puede decirse que los aromáticos y las olefinas son los responsables directos de la formación del coque (Eberly y col., 1966; Nace y col, 1971a; Weekman y Nace, 1970; John y Wojciechowski, 1975a; Venuto, 1971). En este sentido Eberly y col.(1966) presentan a los compuestos aromáticos como los más apropiados para la formación de coque, pues al ser fuertemente adsorbidos por el catalizador pueden sufrir reacciones de condensación y de eliminación de hidrógeno. Estas reacciones podrían proceder de la interacción de las olefinas sobre los aromáticos adsorbidos que darían lugar a parafinas y coque, por lo que podría afirmarse que las reacciones de craqueo tienen lugar mediante las transformaciones de los hidrocarburos aromáticos presentes inicialmente en el alimento, o producidos a través de otros compuestos como las olefinas (John y col., 1974; Blue y Engle, 1951; Greensfelder y Voge, 1945b). Este último proceso muestra las características de una reacción secundaria, que tiene mayor importancia a medida que aumenta el grado de conversión, y se realiza básicamente por reacciones de transferencia de hidrógeno. Por el contrario, si el alimento contiene hidrocarburos aromáticos polinucleares de elevado peso molecular, la deposición de carbón sobre el catalizador puede tratarse, probablemente, de una reacción primaria (Gates y col., 1979; Appleby y col., 1962; Nace, 1970).

Haldeman y Botty (1959) determinaron que aproximadamente un 50%

del coque producido sobre sílice-alúmina se disponía en capas del tipo pseudografíticas, con una relación C/H comprendida entre 2 y 2.6. La parte restante consistía en estructuras pobremente organizadas de sistemas aromáticos polinucleares.

Langner (1981) observó que la naturaleza del coque producido en la reacción del propileno sobre zeolitas NH_4Y dependía de la temperatura a la que se realizaba el proceso. A temperaturas por debajo de los 300°C el coque estaba formado principalmente por dienos y olefinas cíclicas, adsorbidas a los centros activos, que poseen una relación C/H baja. En estas condiciones la difusión hacia el exterior de estos compuestos era despreciable y por tanto, el peso molecular del coque estaba limitado por las dimensiones de los poros del catalizador. A temperaturas por encima de los 300°C , las reacciones de transferencia de hidrógeno se daban en mayor extensión, dando lugar a parafinas y aromáticos condensados cuyo tamaño también debía estar limitado por los poros del catalizador. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, estos oligoaromáticos o precursores del coque podían difundirse por los poros del catalizador hacia la superficie del mismo dando estructuras macromoleculares tipo grafíticas que bloqueaban las entradas de la estructura porosa, dando un coque que se caracterizaba por una relación C/H elevada.

Ya que la tendencia a las reacciones de "coquing" aumenta con el número de anillos de los precursores de coque (Greensfelder y Voge, 1945b), aquellos catalizadores, como la ZSM-5, que por su tamaño de poro no favorezcan la formación de aromáticos altamente condensados, tendrán una selectividad baja para la formación del coque (Anderson y col., 1974; Rollmann y Walsh, 1982).

Voorhies (1945) fue el primero en establecer una correlación entre la cantidad de carbón depositada sobre catalizadores de sílice-alúmina y las variables de operación. A partir del análisis de una gran cantidad de datos, observó que el logaritmo de la cantidad de carbón depositado so-

bre el catalizador (expresada en %) era proporcional al tiempo de contacto del catalizador con el alimento. Esta relación cuantitativa se conoce como ecuación de Voorhies y su forma matemática es:

$$C_c = A t_c^n \quad (2.1)$$

donde A y n son constantes de ajuste, que dependen de las características del alimento, catalizador y temperatura. El coeficiente A es una medida de la tendencia al coque de un alimento determinado (Nace y col., 1971b) y su valor aumenta con la concentración de aromáticos de alto peso molecular. El exponente de la ecuación (2.1) varía entre 0.12 y 0.30 para las zeolitas (Nace y col., 1971b), mientras que para los catalizadores amorfos n suele tener un valor de 0.5 (McKetta, 1981). El valor de A suele estar comprendido entre 0.2 y 0.8 para los dos tipos de catalizadores. En esta ecuación A y n no dependen de la velocidad espacial de la alimentación si se trabaja dentro de un intervalo pequeño de la misma. Sin embargo, en el craqueo del n-hexadecano (Eberly y col., 1966), se ha encontrado que cuando se consideran intervalos grandes de la velocidad espacial no se puede despreciar la influencia de la misma sobre las constantes n y A. Este hecho demuestra que la correlación de Voorhies es simplemente un ajuste paramétrico de los datos experimentales si las variables de operación se encuentran en un intervalo pequeño. El mérito más significativo de esta ecuación estriba en su simplicidad y aplicabilidad a muchos sistemas de reacción.

En la bibliografía se observa una tendencia a relacionar las características del alimento reactante con la velocidad de formación de coque. Así, Eberly y col. (1966) en el craqueo de diversos hidrocarburos sobre una sílice-alúmina con un contenido en alúmina del 13%, establecieron el siguiente orden en lo que se refiere a velocidad de formación de coque: 2 anillos aromáticos > un anillo aromático > olefinas > naftenos > parafinas. Appleby y col. (1962) llegaron a establecer una correlación entre la cantidad de coque y la fuerza básica de varios hidrocarburos y Weekman (1979) pudo correlacionar la constante de desactivación con la relación



entre aromáticos y naftenos de varios tipos de gas-oils.

La desactivación no solo depende de las variables de operación y composición de la mezcla reactante, sino que en ella interviene de manera acusada la naturaleza del catalizador. Los centros Bronsted y Lewis del catalizador participan en las reacciones de craqueo y coque por lo que es evidente que la velocidad de formación de coque será sensible a la densidad de centros ácidos y a la distribución de fuerzas ácidas de los mismos.

En el craqueo de un gas-oil sobre zeolitas REY y REX, la selectividad hacia gasolinas y coque depende de la concentración relativa de centros de mayor fuerza. Puede decirse que al aumentar esta concentración disminuye la selectividad hacia gasolinas y aumenta la de gases y coque (Gates y col., 1979). Esta puede ser la razón fundamental por la que las zeolitas producen más gasolinas y menos coque y gases que los catalizadores de sílice-alúmina amorfos, pues éstos tienen una distribución de fuerzas ácidas en un intervalo mucho más pequeño que las zeolitas, y además en una zona de fuerza ácida muy elevada.

En las zeolitas existen tres variables fundamentales que modifican la densidad y distribución de los centros ácidos, como son el nivel de intercambio, tipo de intercambio y la relación Si/Al del catalizador.

Una zeolita a bajo nivel de intercambio solo posee centros ácidos débiles. A mayores grados de intercambio, no solo aumenta el número de centros activos, sino que también lo hace la fuerza de los mismos. Los centros ácidos de mayor fuerza aparecen a intercambios por encima del 30% (Barthomeuf, 1977; Bielanski y Datka, 1975).

El tipo de intercambio también modifica la distribución de fuerzas ácidas. La zeolita LaY tiene una mayor concentración de centros ácidos más fuertes que la zeolita HY descationizada, por lo que en el craqueo de un gas-oil, la desactivación en la zeolita LaY debe ser mayor que en la HY (Corma y Wojciechowski, 1982a).

La relación Si/Al de una zeolita también influye en la fuerza ácida de los centros activos y por tanto modifica la actividad y velocidad de desactivación de un catalizador. En las zeolitas intercambiadas con Mg y Ca a un nivel comparable, la acidez Bronsted de las muestras aumenta linealmente con la disminución del contenido en aluminio (Ward, 1970). La desaluminación de una zeolita produce un aumento en la actividad catalítica y en la producción de gas y coque disminuyendo la selectividad hacia gasolinas (Topchieva y col., 1973) ya que mediante un proceso de ligera desaluminación, se eliminan los centros ácidos más débiles y se crean otros de mayor fuerza (Kiovsy, 1978).

Quizá los resultados del craqueo del cumeno parecen contradictorios si se consideran dos mordenitas con contenidos de aluminio muy diferentes (Bierembaum y col., 1971). En este caso la mordenita con un contenido en aluminio del 11.2% muestra una mayor actividad y velocidad de desactivación que la de menor contenido en aluminio (0.1%). Sin embargo, este hecho es consecuencia de la diferencia en la densidad de centros activos que disminuye simultáneamente la velocidad de craqueo y la velocidad de formación de productos de condensación que pueden bloquear la entrada de los poros del catalizador, como ha quedado claro en un apartado anterior.

Resumiendo, los factores que influyen directamente sobre la formación de coque son:

- 1.- Fuerza ácida y básica del catalizador y del reactante, respectivamente. Al aumentar éstos, aumenta la velocidad de formación del coque.

- 2.- Densidad de centros ácidos en el catalizador. Al aumentar ésta, aumenta la velocidad de formación de coque. En los catalizadores de sílice-alúmina una elevación del contenido en alúmina aumenta la densidad de centros y también lo hace la velocidad de formación de coque. Un pretratamiento de las zeolitas que tienda a reducir la densidad de los centros ácidos y la fuerza de los mismos, disminuirá por tanto la velocidad de formación de coque.

3.- Presencia de aceptores de hidrógeno. De los estudios de craqueo sobre compuestos puros se deduce que para la formación de coque se necesitan moléculas dadoras de hidrógeno (precursores de coque) y moléculasceptoras de hidrógeno (olefinas). Mezclas reactivas conteniendo aromáticos y olefinas pueden producir una mayor cantidad de coque que cualquiera de los dos reactivos por separado.

2.4.1. Efecto de la desactivación en la cinética del craqueo.

El efecto de la desactivación en el caso del craqueo catalítico suele abordarse introduciendo en la ecuación cinética una función de desactivación cuyo valor disminuye a medida que aumenta el tiempo de utilización del catalizador. Así, si en ausencia de desactivación representamos la cinética de la reacción como producto de dos factores representativos de la influencia de la temperatura y concentración

$$(-r_A) = r_1(T) \cdot r_2(c) \quad (2.2)$$

en el caso de la desactivación un modelo cinético apropiado podría escribirse como:

$$(-r_A) = r_1(T) \cdot r_2(c) \cdot a \quad (2.3)$$

$$(-r_a) = r_3(T) \cdot r_4(c) \cdot r_5(a) \quad (2.4)$$

donde $r_1(T)$ y $r_3(T)$ posiblemente cumplen la ley de Arrhenius. $r_2(c)$ y $r_4(c)$ son funciones de la concentración características de una ecuación de velocidad y $r_5(a)$ es un factor de velocidad asociado al nivel de actividad del catalizador. En la ecuación (2.3), a es la actividad del catalizador, definida como el cociente entre la velocidad de reacción en un instante determinado y la velocidad de reacción inicial cuando no existe desactivación.

$$a = \frac{(-r_A)}{(-r_A)_0}$$

y que puede ser función de la fracción de centros que quedan sin desactivar.

Ya que la actividad es un factor multiplicativo del modelo ciné-

tico principal, Szepé y Levenspiel (1968) denominaron a esta representación desactivación con cinética "Separable". Esta aproximación ha sido utilizada por un elevado número de investigadores (Nace, 1970; Froment, 1980; Corella y col., 1981; John y Wojciechowski, 1975b) en la simulación e interpretación de experimentos cuando la desactivación va acompañada por depósitos de carbón. De esta forma el problema queda resuelto definiendo la función de desactivación (ecuación 2.4) y los parámetros que aparecen en ésta y en la ecuación cinética (2.3) se calculan mediante el ajuste de los datos experimentales.

De entre los diferentes intentos realizados para tratar de forma cuantitativa la desactivación por carbón, cabe destacar dos tipos de aproximaciones: En primer lugar existen unas que relacionan la actividad del catalizador con el tiempo que éste ha estado en contacto con la mezcla reactante, mientras que otro tipo de modelo, propuesto por Froment y Bischoff (1961), intenta relacionar la actividad del catalizador con la cantidad de coque depositada sobre el mismo. En el craqueo, los modelos que relacionan la actividad catalítica con el tiempo de reacción, corresponden a mecanismos de desactivación independiente (Khang y Levenspiel, 1973) donde la desactivación no viene afectada por la concentración de las especies participantes en la reacción. De entre todos los modelos el más general es el basado en la teoría del time on stream propuesta por Wojciechowski (1968). De acuerdo con ésta, la actividad del catalizador viene representada por las ecuaciones:

$$\theta^n = (1+Gt)^{-N} \quad (2.6)$$

$$G = (m-1)K_d \quad (2.7)$$

$$N = \frac{n}{m-1} \quad (2.8)$$

donde:

- n es el número de centros activos que intervienen en la reacción.
- θ es la fracción de centros que permanecen activos en un instante determinado.

- m es el orden de la reacción de desactivación.
- K_d es la constante de desactivación.

Los parámetros m y K_d pertenecen a la ecuación de desactivación cuya fórmula es:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d \theta^m \quad (2.9)$$

Según esta teoría, la ecuación de velocidad para un sistema con desactivación será:

$$(-r_A) = k [S_O]^n (1+Gt)^{-N} f(c_A) \quad (2.10)$$

donde $[S_O]$ es la concentración de centros activos en el instante inicial y k es la constante cinética del proceso.

Esta teoría ha sido aplicada con éxito, tanto para el craqueo de sustancias puras (Best y Wojciechowski, 1977a; Corma y Wojciechowski, 1979) como en el craqueo de fracciones industriales (Pachovsky y col., 1973; Borodzinski y col., 1980).

Si consideramos en la ecuación (2.6) que $Gt \gg 1$, debido a que la desactivación es tremendamente rápida o que estamos a tiempos de reacción elevados, se obtiene la ecuación para la desactivación potencial utilizada por diversos investigadores en el craqueo del gas-oil (Voorhies, 1945; Nace y col., 1971b) y gasolinas (Blanding, 1953).

La ecuación general de Wojciechowski no incluye la desactivación exponencial que se ha utilizado también en diversos estudios de craqueo catalítico (Corma y col., 1982; John y col., 1974; Weekman, 1968). Este es un caso particular de la ecuación (2.9) para el cual m vale 1. En estas condiciones la actividad del catalizador vendría dada por una ecuación del tipo

$$a = \exp(-At) \quad (2.11)$$

donde A representaría la constante de desactivación.

El otro modelo para la desactivación por carbón (Froment y Bischoff, 1961) no considera al tiempo como una verdadera variable de desactivación y propone una relación exponencial entre la actividad y la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador (Paw y Froment, 1975; Dumez y Froment, 1976) tal como:

$$a = \exp(-\alpha C_c) \quad (2.12)$$

donde α es la constante de desactivación y C_c es el contenido en coque (%) del catalizador. En este caso junto a los datos experimentales de la conversión, se necesita conocer la variación de la cantidad de carbón con el tiempo.

Este modelo no ha sido utilizado de forma exhaustiva en las reacciones de craqueo, sino más bien se ha empleado para ajustar con el tiempo los datos del carbón depositados sobre el catalizador.

En aquellos casos donde el coque es el principal responsable de la desactivación podría pensarse en una ecuación como la (2.12). Sin embargo, hay casos en los que no se observa una estrecha relación entre la desactivación y la cantidad de coque, pues la actividad permanece constante mientras el nivel de carbón sigue aumentando (Plank y Nace, 1955; Heinemann, 1951). Por otra parte, cuando el coque es un producto claramente secundario, la velocidad inicial de formación del mismo es nula. Esto supone una velocidad inicial de desactivación nula, si se admite la (2.12) lo que no se cumple en la realidad.

2.5. Objeto y alcance de la presente investigación

La parte activa de la mayoría de los catalizadores zeolíticos utilizados en el craqueo, se obtiene por intercambio iónico del sodio contenido en la zeolita NaY, con protones y tierras raras. Es evidente que la proporción relativa de estos dos componentes influirá en la actividad y desactivación del catalizador resultante. Consecuentemente se consideró que sería interesante optimizar el contenido de la tierra rara de una zeo-

lita Y, para que de esta forma la relación entre las constantes de actividad y desactivación fuese máxima.

Para poder realizar un estudio lo más completo posible de este tema, se planificó realizar el trabajo siguiente:

1) Montaje e instalación de un reactor integral para el proceso de craqueo catalítico, con todos los accesorios necesarios para controlar las variables de operación y poder recoger y analizar los productos de reacción.

2) Estudiar las reacciones de craqueo catalítico de una parafina de cadena corta, tal como el n-heptano, donde la relativa "limpieza" de la reacción permitiese determinar posibles secuencias de reacción.

3) Preparación y caracterización de una serie de catalizadores zeolíticos con estructura Y de diverso contenido en Lantano.

4) Realización de experimentos con estos catalizadores, para seleccionar un contenido óptimo de la tierra rara en base a los resultados obtenidos de actividad-desactivación.

5) Relacionar la actividad y selectividad de estos catalizadores con la naturaleza de los centros activos.

6) Estudiar la estabilidad de estos catalizadores zeolíticos con estructura Y, frente a procesos hidrotérmicos.

7) Finalmente y con el fin de determinar la influencia de la estructura catalítica en la selectividad, actividad y desactivación, se estudió el mismo proceso con una ZSM-5, zeolita de pequeño tamaño de poro perteneciente a la familia de las silicalitas.

3.- MONTAJE EXPERIMENTAL Y MATERIALES

3.1. Aparato

El aparato utilizado en esta investigación, cuyo diagrama esquemático se detalla en la fig. 3.1, consta de las siguientes partes principales:

3.1.1. Sistema de alimentación de gases y líquidos.

El n-heptano se introduce al reactor mediante un perfusor (1) Braun Melsungen, que permite la entrada del reactante con el caudal deseado y de forma constante.

El nitrógeno y el aire provienen de cilindros a presión (2). El caudal de ambos gases se regula mediante válvulas de aguja de gran precisión (3). Para poder controlar el caudal, la corriente de gas circula a través de un orificio medidor de vidrio (4) que va intercalado entre dos "tes" conectadas a un manómetro diferencial (5). La "te" que está colocada antes del orificio medidor va también conectada a un manómetro de rama abierta (6) que mide la presión del gas en ese punto. También se ha colocado un termómetro (7) antes del orificio a fin de medir la temperatura del gas. Este orificio ha sido previamente calibrado para poder convertir las lecturas manométricas en caudales.

Los gases antes de entrar en el reactor pasan por dos tubos de vidrio que contienen drierita o gel de sílice (8) y ascarita (9), para eliminar el vapor de agua y el dióxido de carbono que puedan contener.

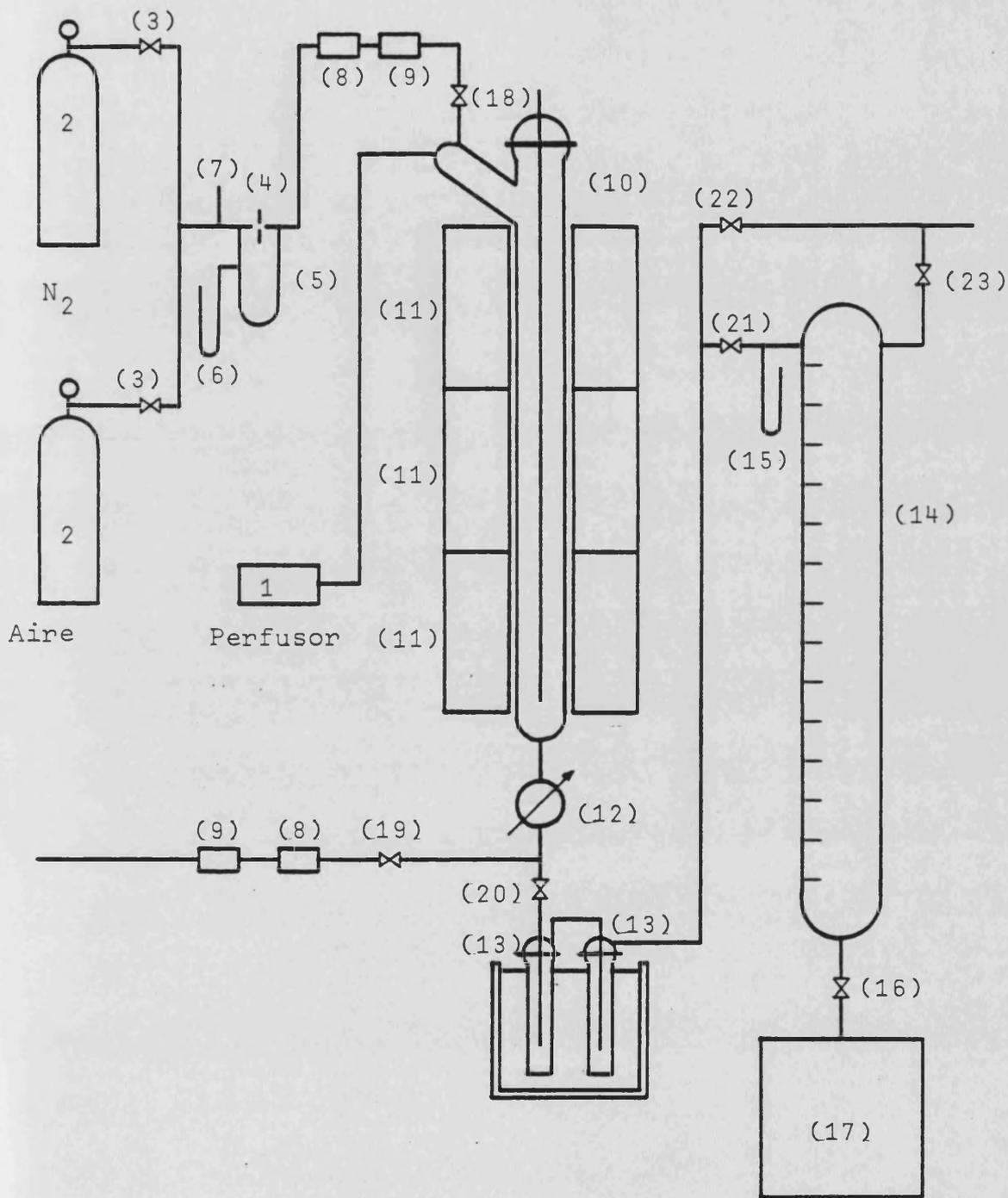


Fig. 3.1. Esquema de la instalación para realizar los experimentos de craqueo del n-heptano

EXPLICACION DE LA FIGURA 3.1

- 1.- Perfusor Braun Melsungen
- 2.- Cilindros a presión conteniendo aire y nitrógeno
- 3.- Válvulas de gran precisión
- 4.- Orificio medidor
- 5.- Manómetro diferencial
- 6, 15.- Manómetros de rama abierta
- 7.- Termómetro
- 8.- Drierita o gel de sílice
- 9.- Ascarita
- 10.- Evaporador, precalentador y reactor
- 11.- Horno de calefacción
- 12.- Condensador de productos líquidos
- 13.- Recipientes de recogida de líquidos
- 14.- Bureta de recogida de gases
- 16, 18, 19, 20.- Válvulas ROTAFLO
- 17.- Recipiente con agua y cloruro sódico
- 21, 22, 23.- Válvulas de vidrio

3.1.2. Vaporizador, precalentador y reactor.

El reactor es de tipo tubular (fig. 3.2). Está construido en vidrio Pyrex con dimensiones de 3.6 cm. de diámetro interno y 80 cm. de longitud. Posee una tubulatura lateral donde se introduce un tubo de vidrio de pequeño diámetro por el que gotea el n-heptano al interior del reactor. Por la cabeza se introduce a lo largo del eje del reactor una funda de vidrio que lleva alojado un termopar de Chromel-Alumel para medir la temperatura del lecho catalítico y poder realizar una exploración longitudinal de temperaturas.

La zona de reacción está constituida por el catalizador mezclado con unos 5 gr. de vidrio de un tamaño de partícula ligeramente superior para reducir los efectos térmicos que se producen durante la reacción de-

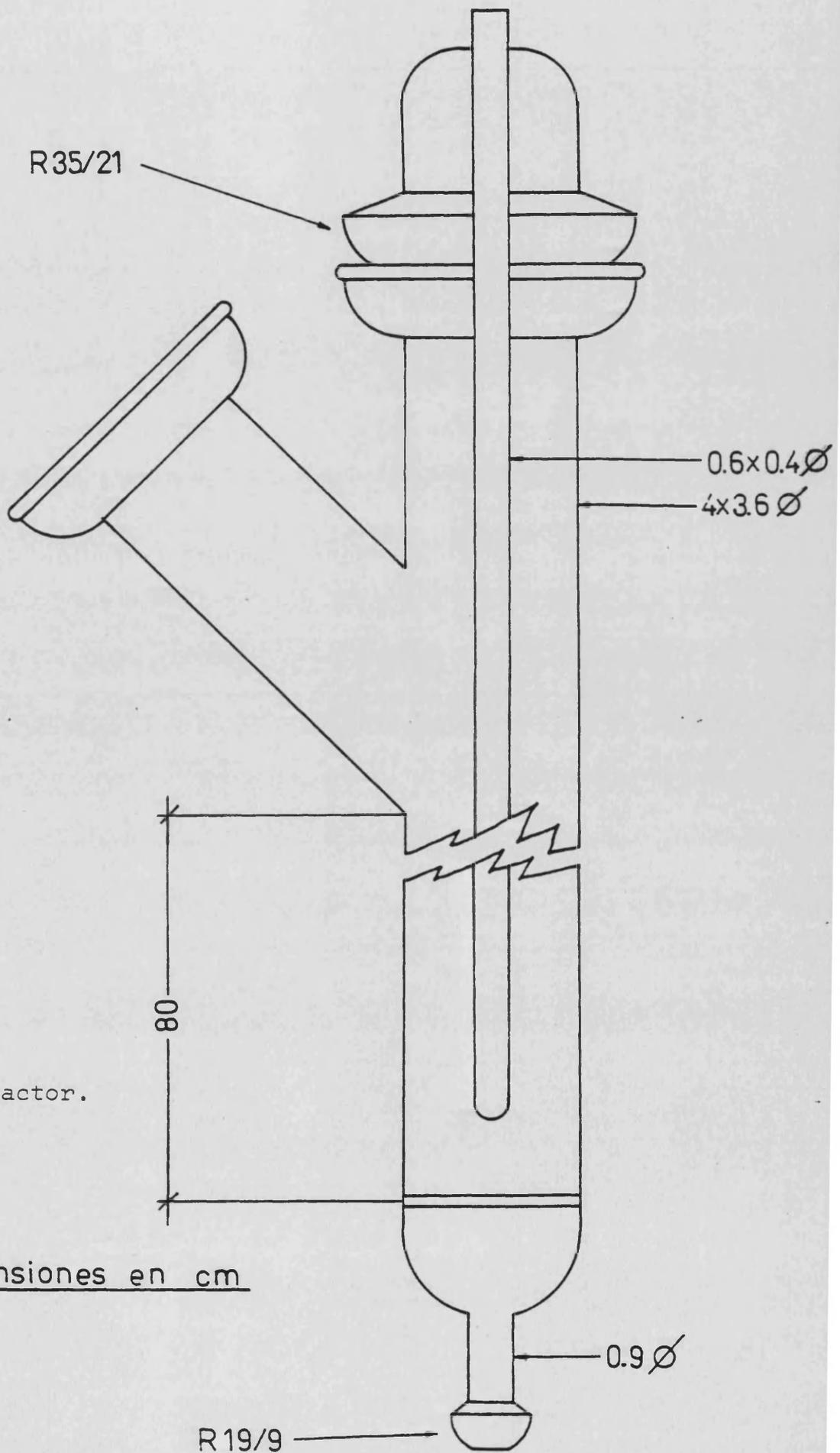


Fig. 3.2 Reactor.

Dimensiones en cm

bido a su endotermicidad. El lecho catalítico (máx. 2 cm. de longitud) se encuentra situado a unos 12 cm. de la base del reactor. El volumen restante se rellena con anillos Rasching (0.4 x 0.5 cm) de forma que la parte que quede por encima del lecho catalítico actúe como vaporizador y precalentador. El reactor lleva soldada en su base una placa porosa de vidrio que soporta el peso del relleno y lecho catalítico.

3.1.3. Sistema de calefacción.

La calefacción del reactor se realiza mediante 3 hornos independientes (11 fig.3.1) constituidos por un tubo interno de acero (4.2 x 24 cm) y un tubo externo de Uralita de 10 cm. de diámetro.

La pared interna de cada horno se calienta mediante una resistencia de Nichrome-Khantal de $9 \Omega/m$ alojada en avalorios de esteatita y arrollada helicoidalmente sobre el tubo. La temperatura de la pared se controla mediante un termopar de Chromel-Alumel conectado a un controlador automático de temperaturas "Plastomatic SCR" de la casa Philips. Cada resistencia se recubre con una capa de fibra cerámica y el hueco que queda entre esta capa y el tubo de Uralita se rellena con un material aislante como la vermiculita.

Con este sistema y arrollando convenientemente la resistencia eléctrica pueden reducirse al máximo los gradientes longitudinales de temperatura.

3.1.4. Sistema de recogida de líquidos.

Los gases de salida del reactor pasan a través de un refrigerante de bolas (12 fig. 3.1) por el que circula agua de un baño con hielo y agua. De esta forma los productos líquidos condensan y se recogen en dos recipientes (13) de vidrio de 3 cm. de diámetro y unos 90 cm^3 de capacidad, sumergidos en otro baño de agua y hielo.

3.1.5. Sistema de recogida de gases.

Los gases que salen del refrigerante se recogen en una bureta de gases (14 fig. 3.1) construida con tubo de metacrilato de metilo de 16 cm. de diámetro y 1 m. de longitud. Esta bureta contiene una solución saturada de agua y cloruro sódico para evitar la disolución parcial de los productos gaseosos. En la entrada de los gases se ha colocado un manómetro de mercurio de rama abierta que junto con la válvula 16 (fig.3.1) permiten realizar los experimentos a la presión atmosférica.

La medida del volumen de gases puede realizarse elevando el recipiente 17 (fig. 3.1) hasta que los niveles del líquido en la bureta y en bidón coincidan. Una escala graduada adosada a la bureta nos da directamente el volumen de gas medido a presión atmosférica.

3.1.6. Sistema de determinación del coque.

Los gases que salen del reactor durante el proceso de regeneración, pasan por un tubo de vidrio (8 fig. 3.1) que contiene drierita o gel de sílice donde se absorbe el vapor de agua que contienen. Posteriormente estos gases atraviesan otro tubo que contiene ascarita (9 fig. 3.1) para absorber el dióxido de carbono formado. Por diferencia de pesadas de los dos tubos, antes y después de la regeneración, puede calcularse el CO_2 y H_2O formados durante la combustión del coque, de forma que sumando la cantidad de carbono e hidrógeno obtendremos el coque producido durante la reacción.

3.1.7. Panel de control y medida de temperaturas.

Las válvulas de aguja para los gases, todos los manómetros de vidrio, controladores, amperímetros, etc., se han colocado en un panel único a fin de poder controlar fácilmente todas las condiciones de operación en cada experimento.

La medida de temperaturas del reactor se realiza conectan-

do el termopar a un milivoltímetro digital DATA PRECISION de 0.1 m V de precisión, cuya lectura en mV puede convertirse en temperatura mediante tablas de equivalencia.

3.2. Materiales

Los materiales empleados para la realización de este trabajo fueron:

3.2.1. n-heptano.

Se utilizó n-heptano (p.a.) suministrado por MERCK con una pureza superior al 99% que se comprobó por cromatografía de gases.

3.2.2. Nitrógeno.

El nitrógeno utilizado era del tipo Industrial y fue suministrado por S.E.O. en botellas a presión.

3.2.3. Aire.

Se utilizó Aire seco puro proporcionado por S.E.O. en cilindros a presión.

3.2.4. Gel de sílice.

Fué proporcionada por PANREAC.

3.2.5. Drierita.

Básicamente estaba constituida por sulfato cálcico y fue proporcionada por ARTHUR H.THOMAS, Co.

3.2.6. Ascarita.

Fué proporcionada por ARTHUR H.THOMAS, Co.

3.2.7. Zeolita sódica NaY.

Se utilizó una zeolita sódica tipo linde (SK-40 de Unión Carbide (relación Si/Al= 2.6).

3.2.8. Zeolita H-ZSM 5.

Fue proporcionada por el Instituto de Catálisis y Petroquímica del C.S.I.C. y estaba sintetizada a partir de un aluminosilicato gel conteniendo iones Na y tetrapropilamonio de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de Argauer y Landolt (1972). La relación Si/Al de esta zeolita fue de 80.

3.2.9. Cloruro de Lantano (III) $\text{Cl}_3\text{La} \times \text{H}_2\text{O}$.

Era del tipo para análisis y lo suministró la casa MERCK.

3.2.10. Acetato amónico.

Se utilizó acetato amónico del tipo para análisis de la casa PANREAC.

4.- PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

4.1. Preparación

Los diferentes catalizadores se prepararon a partir de una zeolita sódica (SK-40), cuya composición viene indicada en la tabla 4.1, mediante varios intercambios iónicos.

Este proceso se realizó introduciendo la zeolita en un vaso de precipitados conteniendo una disolución del catión que se deseaba intercambiar y agitando durante un periodo comprendido entre 10 y 30 minutos. Posteriormente, se filtró la suspensión y se lavó el sólido con 400 cm³ de agua destilada. Las aguas madres y de lavado se analizaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER 300 y sirvieron para determinar el % de sodio eliminado en cada uno de los intercambios. Finalmente y después de cada intercambio, se colocó el sólido en una cápsula de porcelana, procurando que la altura del lecho no fuese superior a 2 cm y se introdujo ésta en una mufla para su calcinación según un programa que consistió en:

- Aumentar la temperatura a 150°C y mantener durante 2 horas.
- Aumentar la temperatura a 300°C.
- Mantener esta temperatura durante 30 minutos.
- Aumentar la temperatura a 400°C.
- Mantener esta temperatura durante 30 minutos.
- Aumentar la temperatura a 550°C.
- Mantener dicha temperatura 2 horas.
- Enfriar.

La calcinación tiene como misión crear los centros ácidos Bronsted al eliminar amoníaco del ión amonio o por hidrólisis del catión $[La (H_2O)_2]^{+3}$ y crear los centros ácidos Lewis por deshidroxilación de los centros Bronsted. Además mediante este proceso se consigue introducir los cationes en posiciones de la estructura más inaccesibles, dejando li-

bres los más accesibles para que por intercambios posteriores, se pueda eliminar una mayor cantidad de sodio. A continuación se detallan las condiciones de operación en la preparación de cada uno de los catalizadores.

TABLA 4.1

Composición de la zeolita sódica Linde (SK-40) desecada a 110°C.
Análisis por fusión del sólido.

	<u>%</u> (en peso)
SiO ₂	54.5
Al ₂ O ₃	18.7
Fe ₂ O ₃	0.13
CaO	0.35
Na ₂ O	10.65
Pérdidas calcinación	18.7

Pérdidas por desecación a 110°C = 13.23%

4.1.1. Zeolita ácida HY.

Se preparó una zeolita ácida intercambiada al 100% mediante 12 intercambios con una disolución de acetato amónico de concentración 44.28 gr NH₄⁺/litro. Todos los intercambios se realizaron a temperatura ambiente y con una relación en peso sólido/líquido de 1/4. La tabla 4.2 indica la cantidad de sodio eliminada en cada uno de los intercambios.

4.1.2. Zeolitas HLaY.

Las zeolitas ácidas conteniendo Lantano se prepararon intercambiando primero la zeolita sódica con una disolución de La³⁺ y com-

TABLA 4.2.

Intercambio iónico del Sodio en la zeolita HY.

<u>Intercambio n°</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	66.48
2	87.97
3	95.53
4	97.63
5	98.12
6	98.42
7	98.55
8	98.63
9	98.66
10	98.70
11	98.73
12	98.75

pletando el intercambio hasta el 100% con iones amonio.

Se partió de 300 gr. de zeolita sódica y se realizó el intercambio con una disolución que contenía 19.89 gr. de Cl_3La . Después de filtrar y lavar se obtuvieron unas aguas madres que contenían según análisis por absorción atómica un 15.22% del sodio inicial.

De este catalizador y después de calcinar, se pesaron 50 gr. mientras que con el resto se continuó el intercambio utilizando una disolución que contenía 29.83 gr. de Cl_3La . En este segundo intercambio se alcanzó un nivel de Lantano del 40.16% según análisis de las aguas madres.

Finalizada la calcinación de esta muestra, se separaron otros 50 gr. y con el resto se realizó un nuevo intercambio con una disolución que contenía 23.85 gr., alcanzándose un nivel de intercambio del 68.23% .

Finalmente, una vez calcinado, se separaron 120 gr. de este catalizador y se realizó un último intercambio con una disolución que contenía 13.25 gr. de Cl_3La . En este caso se alcanzó un nivel de intercambio del 82.45%.

Con las tres primeras muestras, el intercambio iónico se realizó a temperatura ambiente y con un volumen de disolución tal que la relación en peso sólido/líquido fuese de 1/4. Sin embargo, el último intercambio se realizó a una temperatura de 80°C y con una relación en peso sólido/líquido de 1/8, condiciones que favorecen el intercambio cuando el catalizador posee un contenido elevado de Lantano.

Finalmente, con estas cuatro muestras calcinadas de diferente contenido en Lantano, se realizaron intercambios con Acetato Amónico hasta eliminar todo el sodio que contenían. Estos intercambios se realizaron en las mismas condiciones utilizadas para preparar la zeolita HY. Las cantidades de sodio eliminado en cada intercambio para cada uno de los catalizadores se indican en las tablas 4.3 -4.6.

TABLA 4.3

Intercambio iónico del Sodio en la zeolita HLaY1

<u>Intercambio nº</u>	<u>cación intercambiado</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	La ³⁺	15.22
2	NH ₄ ⁺	70.38
3	"	90.27
4	"	95.24
5	"	97.14
6	"	97.93
7	"	98.35
8	"	98.59
9	"	98.66
10	"	98.73
11	"	98.78

TABLA 4.4

Intercambio iónico del Sodio en la zeolita HLaY2

<u>Intercambio nº</u>	<u>catión intercambiado</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	La ³⁺	15.22
2	"	40.16
3	NH ₄ ⁺	77.09
4	"	88.50
5	"	93.78
6	"	96.09
7	"	97.40
8	"	97.94
9	"	98.40
10	"	98.57
11	"	98.71
12	"	98.82

TABLA 4.5

Intercambio iónico del Sodio en la zeolita HLaY3

<u>Intercambio nº</u>	<u>cación intercambiado</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	La ³⁺	15.22
2	"	40.16
3	"	68.23
4	NH ₄ ⁺	92.13
5	"	96.73
6	"	97.93
7	"	98.56
8	"	98.97
9	"	99.12
10	"	99.20
11	"	99.26
12	"	99.30

TABLA 4.6

Intercambio iónico del Sodio en la zeolita HLaY4

<u>Intercambio nº</u>	<u>Catión intercambiado</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	La ³⁺	15.22
2	"	40.16
3	"	68.23
4	"	82.45
5	NH ₄ ⁺	93.42
6	"	96.15
7	"	97.17
8	"	97.59
9	"	97.81
10	"	97.93
11	"	97.99
12	"	98.05

Mediante este procedimiento se prepararon cuatro catalizadores zeolíticos, intercambiados al 100%, a los que denominaremos HLaY1, HLaY2, HLaY3, HLaY4, cuyos contenidos en Lantano son 15.22, 40.16, 68.23 y 82.45% respectivamente.

4.1.3. Zeolita LaY.

Para preparar este catalizador se partió de 100 gr. de la zeolita sódica y se realizaron 9 intercambios con una disolución de Cl_3La a 80°C. En este caso la relación en peso sólido/líquido fue de 1/8. En la tabla 4.7 se indica la cantidad de cloruro de Lantano utilizada en cada intercambio, así como el nivel de intercambio conseguido en cada uno de ellos.

TABLA 4.7

Sodio intercambiado y cantidad de Cl_3La utilizada en cada uno de los intercambios de la zeolita LaY.

<u>Intercambio nº</u>	<u>gr. Cl_3La</u>	<u>% Na eliminado</u>
1	26.51	63.83
2	13	85.74
3	6	93.56
4	4	97.04
5	4	98.23
6	4	98.79
7	4	99.05
8	4	99.20
9	4	99.30

4.1.4. Zeolitas Y tratadas con vapor.

De todos los catalizadores con estructura Y se separaron muestras que fueron tratadas con vapor de agua (100%) a 750°C en un reactor de acero inoxidable durante 2 horas.

Con estas zeolitas se realizaron estudios de caracterización y diversos experimentos, para establecer en qué medida los tratamientos hidrotérmicos intervienen en la acidez y actividad de cada uno de los catalizadores. Con los resultados obtenidos se pretendió determinar la estabilidad de los mismos cuando se ven sometidos a las condiciones que se producen en un regenerador industrial.

4.2. Análisis químico

El análisis químico de los catalizadores se realizó mediante una técnica convencional de fusión de sólidos con CO_3K_2 y ácido bórico.

Finalizada la fusión, la muestra se disolvió con ClH , pasando a la disolución todos los cationes menos la sílice que quedó en forma de precipitado. Los cationes presentes en la disolución se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica, mientras que la sílice se determinó por gravimetría.

Los resultados obtenidos para cada catalizador se indican en la tabla 4.8.

TABLA 4.8

Análisis de los diferentes catalizadores por fusión de sólidos.

Catalizador	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Na ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%La ₂ O ₃
HY	74.46	25.30	0.07	0.17	-
HLaY1	72.70	23.32	0.10	0.14	3.28
HLaY2	63.95	20.16	0.10	0.15	8.29
HLaY3	66.78	20.08	0.15	0.17	12.83
HLaY4	61.94	20.55	0.10	0.11	17.29
YLa	59.93	19.31	0.10	0.09	20.57

4.3. Caracterización de los catalizadores.

4.3.1. Caracterización estructural por espectroscopia infrarroja.

La espectroscopía I.R. es una de las herramientas más útiles y eficaces para la caracterización y valoración de la acidez en catalizadores sólidos, presentando claras ventajas frente a los métodos de valoración calorimétrica y colorimétrica con aminas (Benesi y Winqvist, 1978; Tsutsumi y col., 1983). La espectroscopia I.R. en conjunción con la adsorción de bases tales como la piridina y derivados, NH₃, etc., permite estimar el número y fuerza de los centros ácidos en condiciones análogas a las de trabajo del catalizador, así como discernir entre la cantidad de la base quimisorbida sobre los distintos tipos de centros ácidos.

Para realizar las medidas espectroscópicas de los catalizadores con estructura Y se prepararon pastillas de catalizador de 10 mg. cm⁻², las cuales fueron tratadas durante 3 horas a 450°C y 10⁻⁵ Torr en una celda convencional de vidrio Pyrex. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 5808 equipado con una estación de tratamiento de datos. Los resultados se muestran a continuación:

4.3.1.1. Bandas asignadas a la vibración de la estructura cristalina.

Las frecuencias de las bandas correspondientes a la vibración de los enlaces de la estructura zeolítica han sido establecidas por Flanigen y col.(1971). De entre todas estas bandas quizá la más significativa sea la correspondiente a la del enlace asimétrico (Si,Al)-O ($1050-1080 \text{ cm}^{-1}$), cuya representación para las zeolitas estudiadas viene dada en las figuras 4.1 y 4.2. Como puede apreciarse, en las zeolitas tratadas con vapor dicha banda se desplaza hacia zonas de mayor frecuencia. Este desplazamiento es indicativo de la desaluminación parcial que sufre la estructura zeolítica con este tratamiento, dando lugar a especies catiónicas que contienen aluminio (Scherzer y col., 1975). Por otra parte, de los espectros de las zeolitas calcinadas se deduce que la desaluminación aumenta al disminuir el contenido de Lantano. Con relación a este hecho Scherzer y col (1975) consideran que un aumento en la concentración de Lantano tenderá a inhibir la formación de nuevas especies catiónicas como consecuencia de la mayor repulsión electrostática.

4.3.1.2. Bandas correspondientes a los grupos OH.

Estas bandas se sitúan en la zona comprendida entre las frecuencias 3000 y 4000 cm^{-1} . Los espectros correspondientes a esta región se presentan en las figuras 4.3 y 4.4. Todas las muestras presentan una banda de absorción a 3750 cm^{-1} atribuida a grupos silanol de la sílice amorfa o de la superficie externa de los cristales de la zeolita (Scherzer y Bass, 1975). Las bandas de 3675 y 3600 cm^{-1} son típicas de las zeolitas ultraestables del tipo "deep bed" (Jacobs y Uytterhoeven, 1973) y se asignan a los grupos de hidroxilo que ocupan posiciones deficientes en Aluminio creadas por la ultraestabilización. La última de estas dos bandas es indicativa del grado de desaluminación de la estructura (Scherzer y Bass, 1975) y puede apreciarse cómo la intensidad de la misma disminuye con el contenido en Lantano evidenciando una disminución en la evolución de dicho proceso. A 3640 cm^{-1} aparece otra banda, asignada a los centros

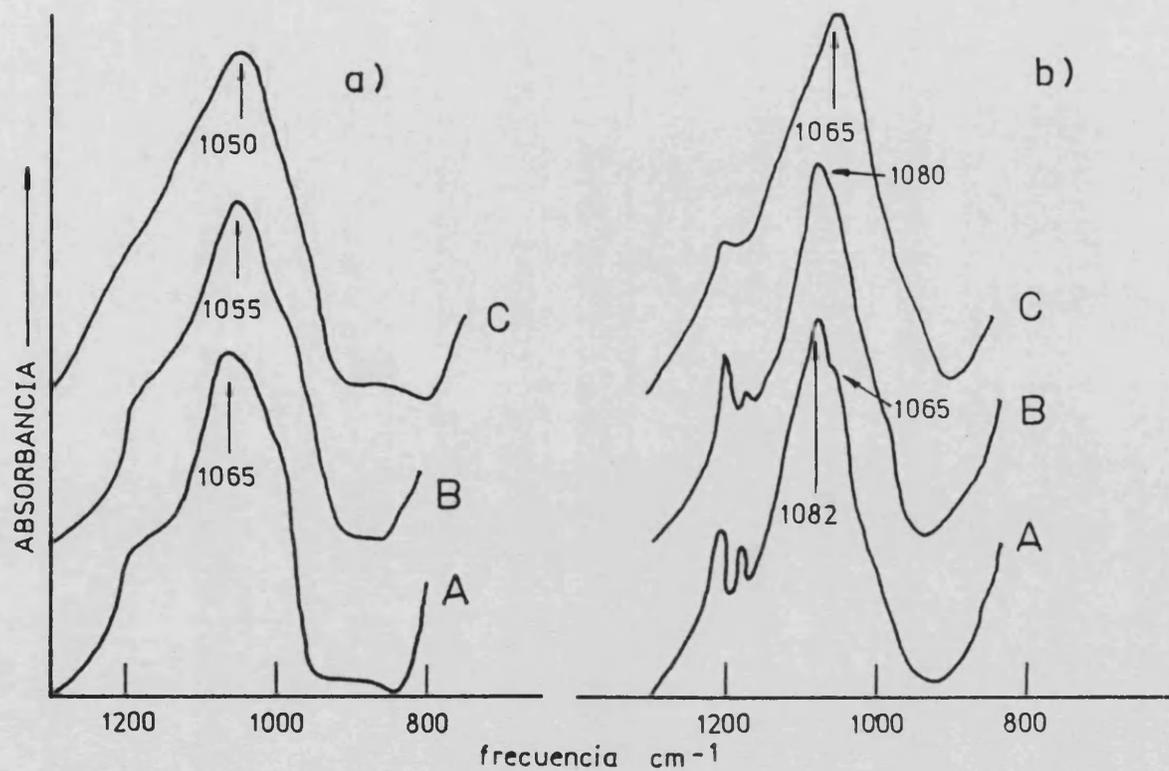


Fig. 4.1. Bandas del enlace(Si,Al)-O en las zeolitas. a) calcinadas; b) tratadas con vapor. (A) HY; (B) HLaY1; (C) HLaY2.

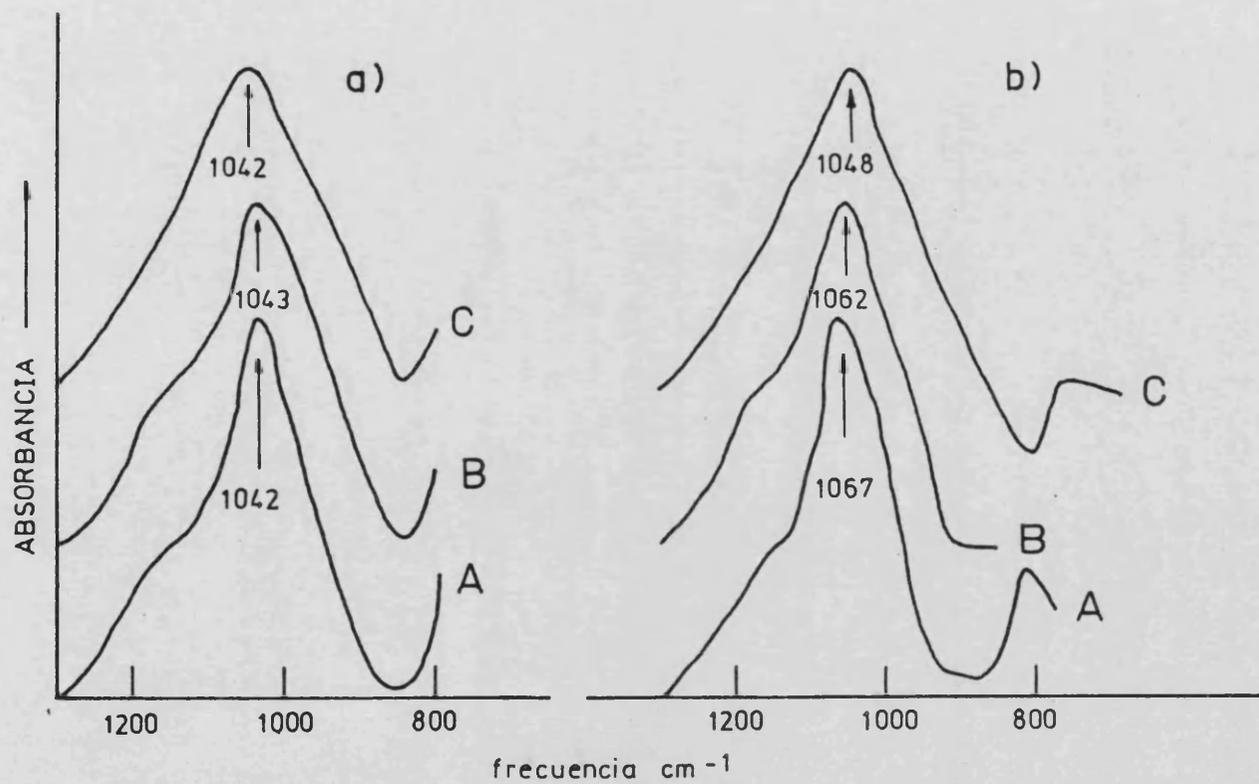


Fig. 4.2. Bandas del enlace (Si,Al)-O en las zeolitas. a) calcinadas; b) tratadas con vapor. (A) HLaY3; (B) HLaY4; (C) LaY

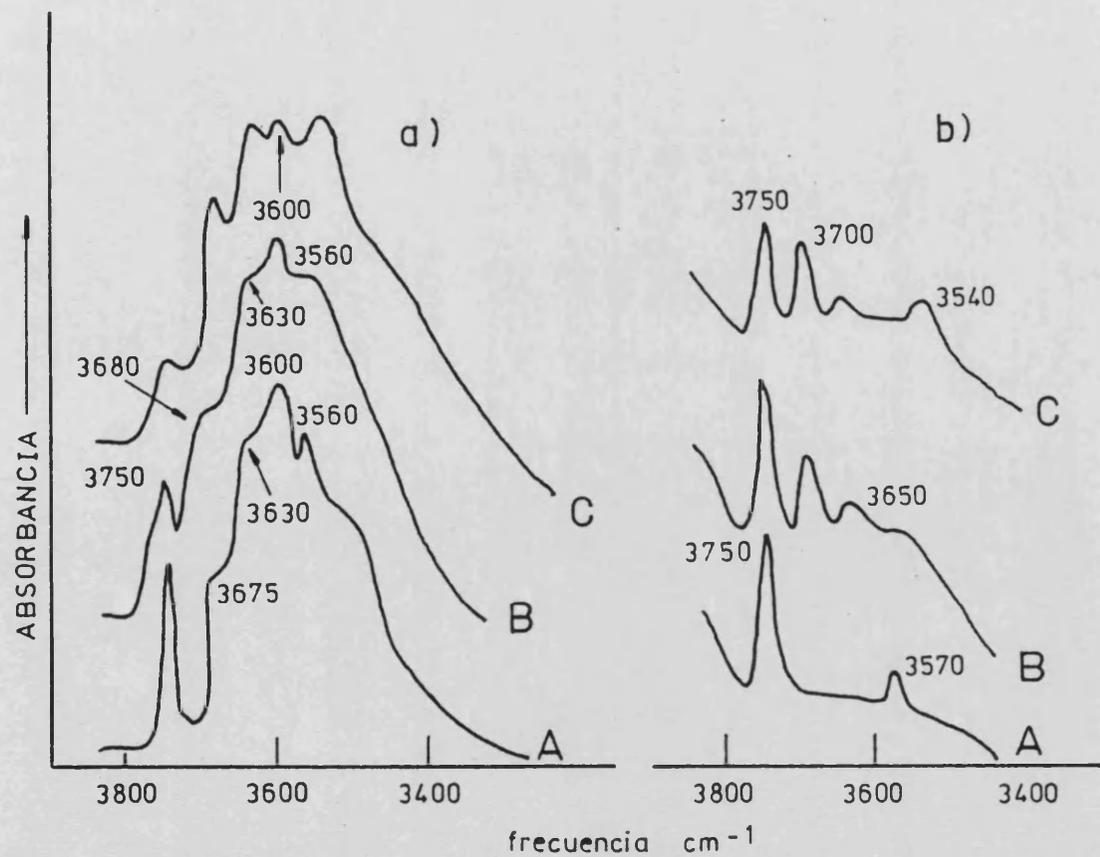


Fig. 4.3. Espectros I.R. de las zeolitas en la zona de los grupos OH. a) calcinadas; b) tratadas con vapor. (A) HY; (B) HLaY1; (C) HLaY2.

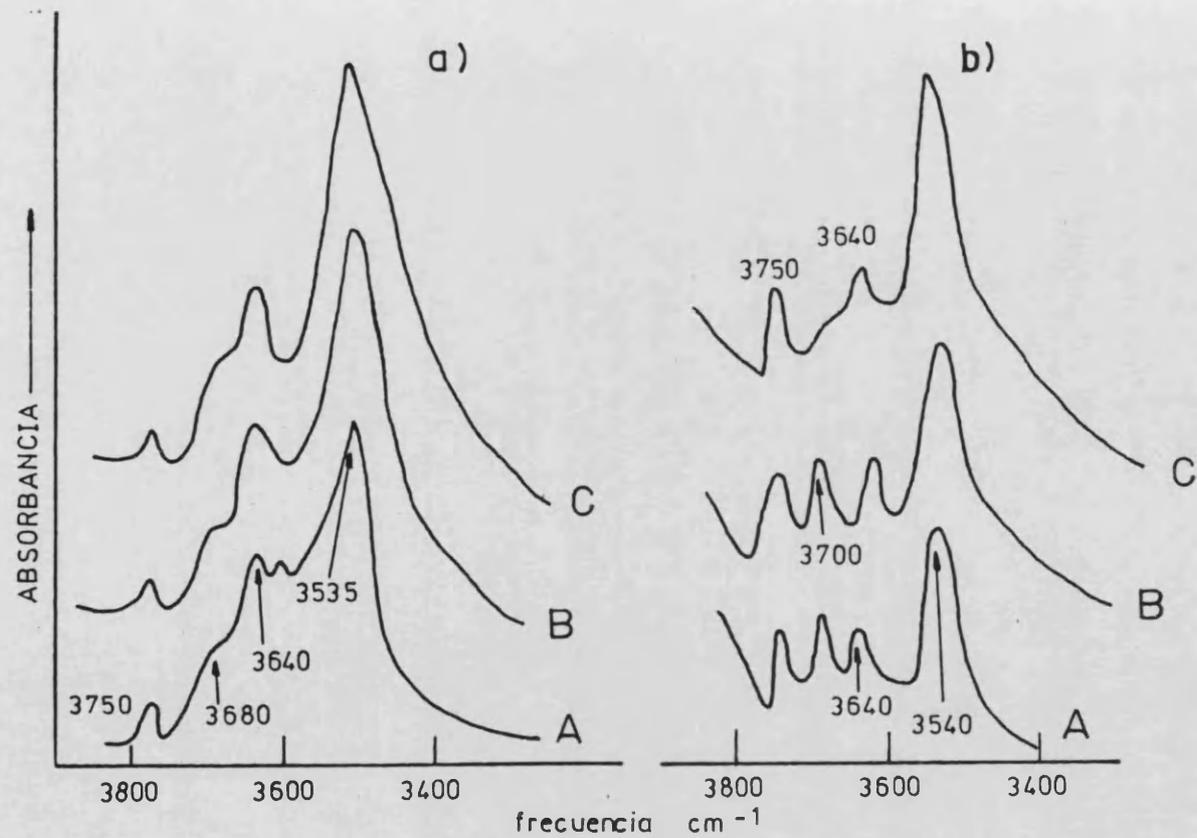


Fig. 4.4. Espectros I.R. de las zeolitas en la zona de los grupos OH. a) calcinadas; b) tratadas con vapor. (A) HYL_a3; (B) HYL_a4; (C) LaY.

Bronsted fuertemente ácidos que ocupan posiciones accesibles en la red cristalina. Estos centros son los que proporcionan la actividad carbonio-génica del catalizador. En la zeolita HY la banda de 3540 cm^{-1} viene producida por los grupos OH situados en posiciones inaccesibles de la red, mientras que en las zeolitas que contienen Lantano esta banda viene producida por los grupos OH enlazados al catión. Como en otras investigaciones (Scherzer y Bass, 1957) esta banda resultó ser más estable al tratamiento con vapor a medida que se aumentó el contenido de Lantano.

Finalmente, la nueva banda a 3700 cm^{-1} en las zeolitas tratadas con vapor, se debe a las reestructuraciones producidas por la desaluminación que tiene lugar durante este proceso (Scherzer y Bass, 1975).

4.3.1.3. Espectro de la piridina adsorbida sobre los catalizadores.

Para obtener los espectros de la piridina adsorbida sobre los centros ácidos, las muestras (10 mg cm^{-2}) se trataron a 450°C y 10^{-4} Torr. en una celda convencional durante 3 horas. Posteriormente se introdujo Piridina (Merck Uvasol Grade) a temperatura ambiente y a una presión parcial de 5 Torr. que fue desorbida a 10^{-4} Torr. y a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

Las figuras 4.5 - 4.10 muestran la región de frecuencias $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, características de la piridina adsorbida, en las diferentes muestras calcinadas y tratadas con vapor de agua. Los espectros se presentan a varias temperaturas de desorción.

La banda a 1545 cm^{-1} correspondiente al ión piridinio, caracteriza la presencia de centros Bronsted y la tienen todas las zeolitas, incluso aquellas tratadas con vapor de agua. Los espectros también indican la existencia de dos enlaces de la piridina con centros deficientes en electrones: uno de ellos viene caracterizado por la banda a 1455 cm^{-1} e indica la presencia de Al tricoordinado (centros Lewis); y el otro (banda 1450

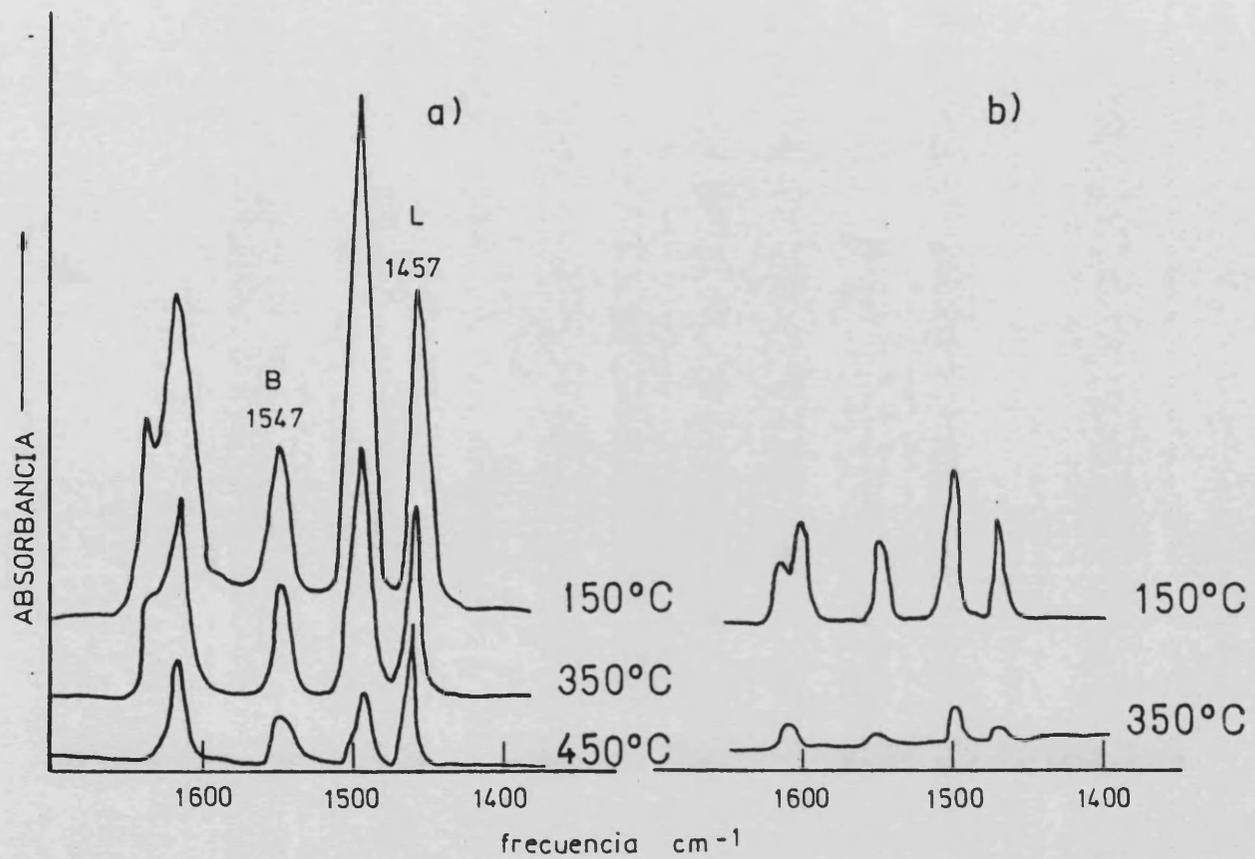


Fig. 4.5. Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita HY.
a) calcinada; b) tratada con vapor

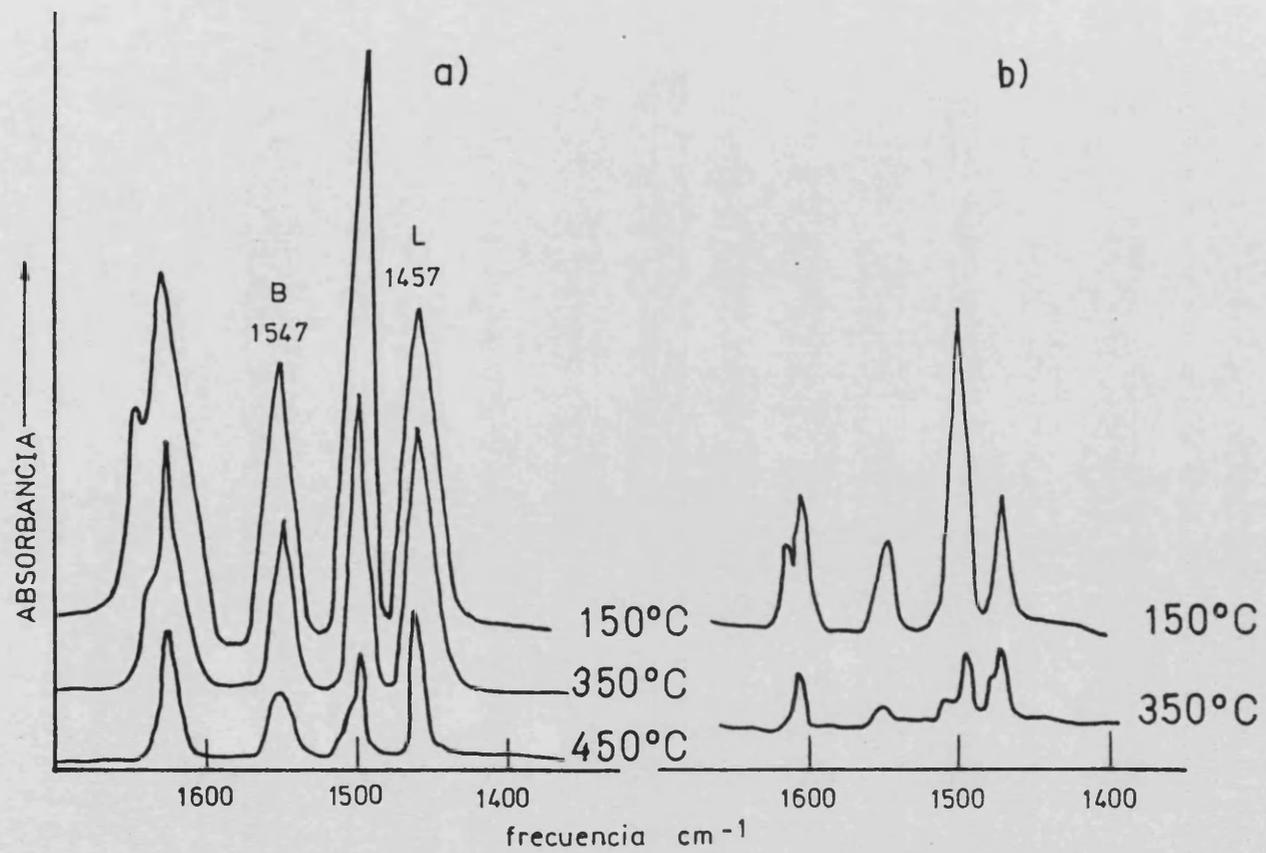


Fig. 4.6. Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita HLaY1. a) calcinada; b) tratada con vapor.

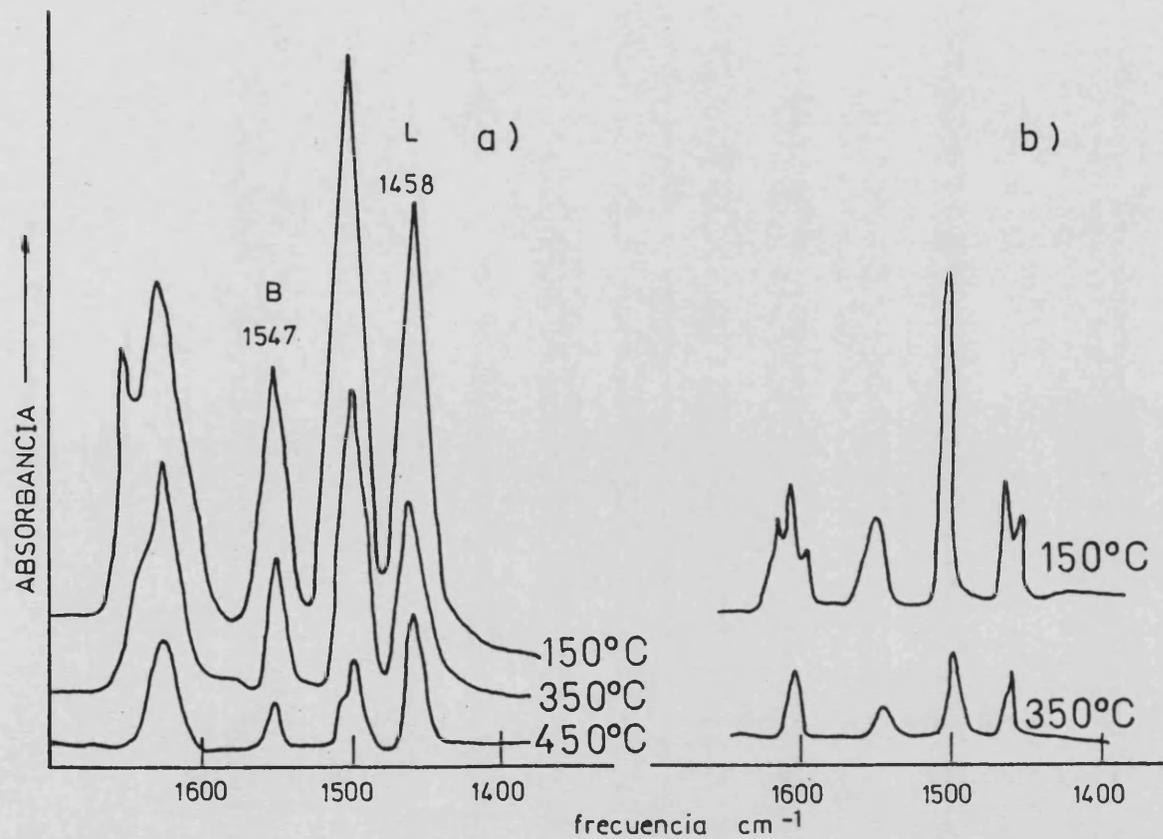


Fig. 4.7 Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita HLaY2. a) calcinada; b) tratada con vapor.

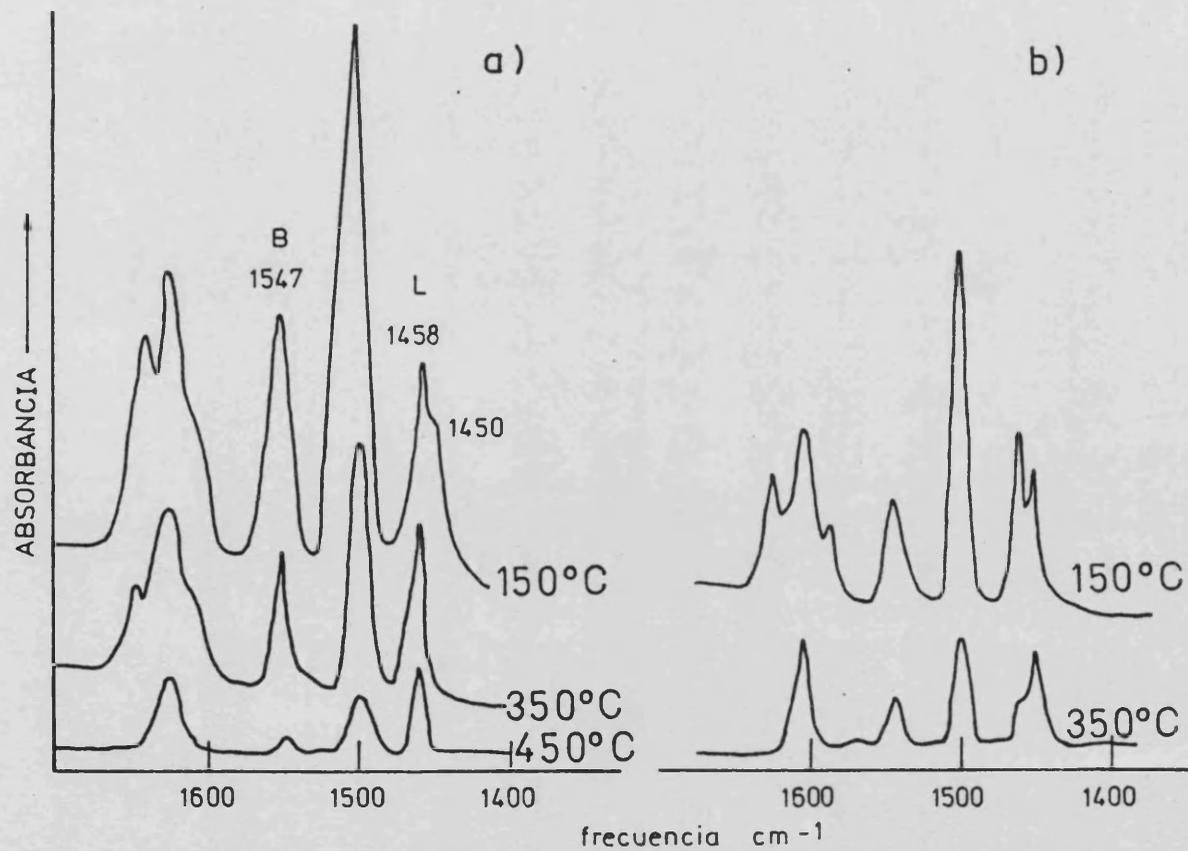


Fig. 4.8. Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita HLaY3. a) calcinada; b) tratada con vapor.

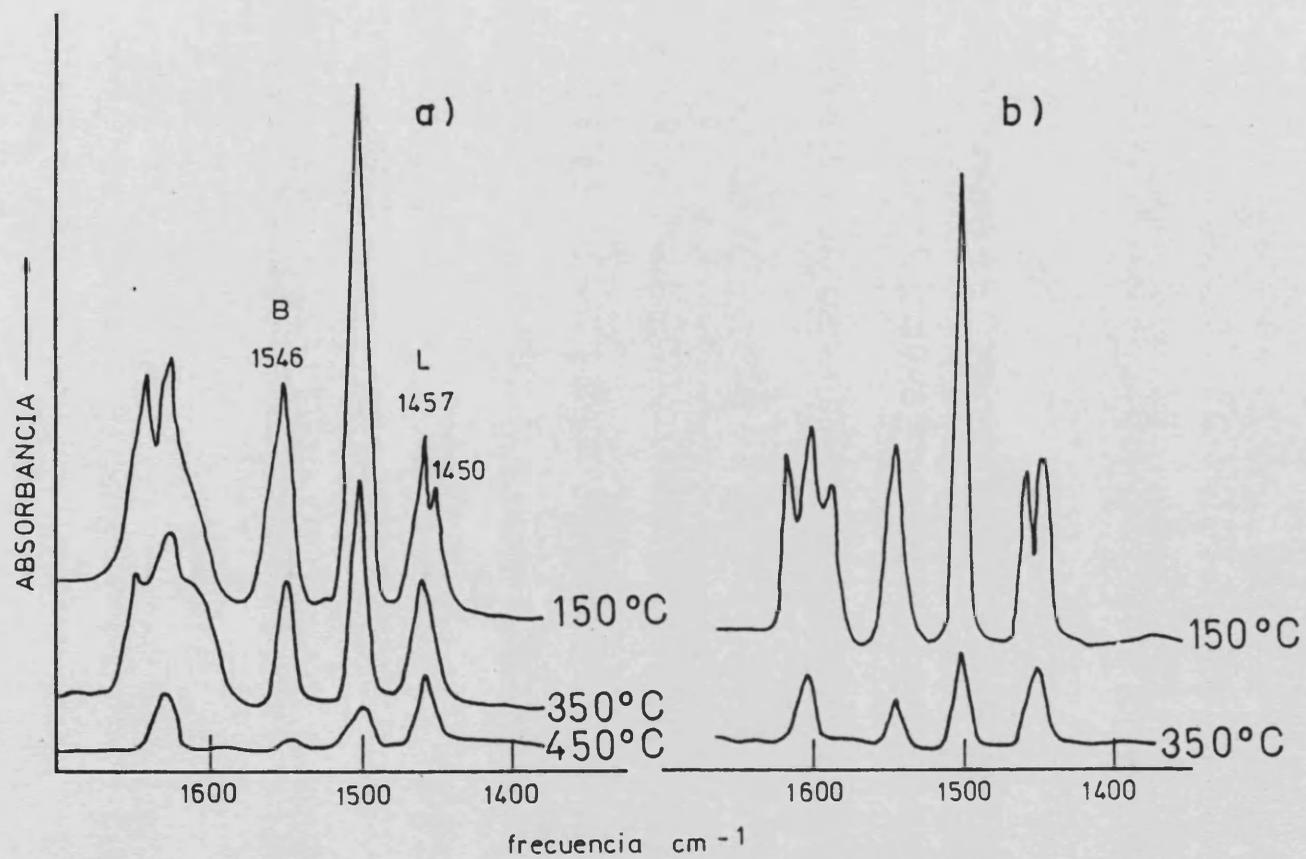


Fig. 4.9. Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita HLaY4. a) calcinada; b) tratada con vapor

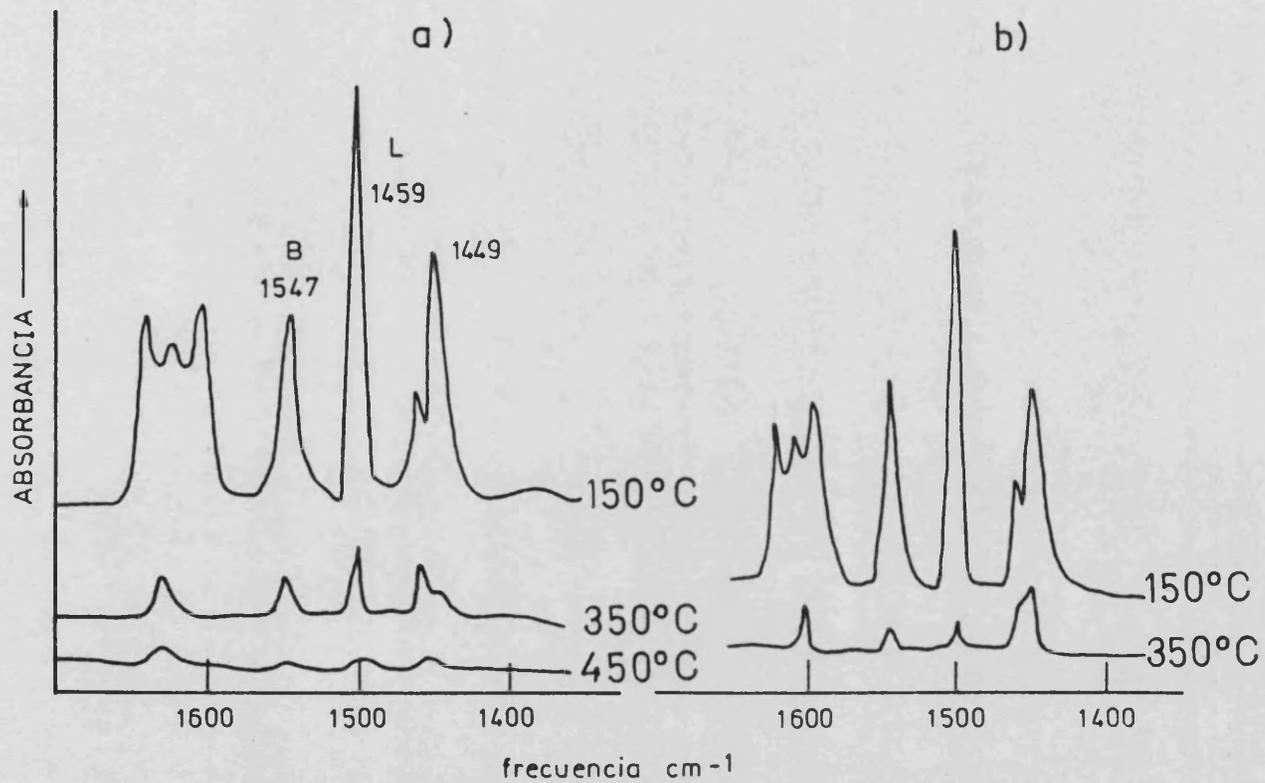


Fig. 4.10. Espectro de la piridina adsorbida en la zeolita LaY. a) calcinada; b) tratada con vapor.

cm^{-1}) corresponde a la piridina coordinada con los cationes no pertenecientes a la estructura (Scherzer y Bass, 1975). Puede observarse que un incremento en el contenido de Lantano o el tratamiento con vapor conduce a un aumento en la densidad de las especies caracterizadas por la banda a 1450 cm^{-1} , con el correspondiente descenso de la densidad de las especies caracterizadas por la banda a 1455 cm^{-1} . La ausencia de la banda a 1450 cm^{-1} en el espectro de algunas zeolitas indica la ausencia de iones Lantano en las supercavidades de las mismas.

4.3.2. Caracterización por Rayos X. Cristalinidad.

Los difractogramas de las diferentes muestras (zeolitas calcinadas y tratadas con vapor de agua) se realizaron en un difractómetro PHILIPS de la serie 1730, equipado con un tubo de Cu de 2 KW de potencia, monocromador y filtro de Níquel. Como ejemplo, la figura 4.11 muestra los difractogramas obtenidos para la zeolita HY. La lectura de los picos, para el cálculo de las constantes de celdilla (eje a), se realizó a través de un programa del propio aparato que permitió la lectura con un error estimado de $\pm 0.005^\circ$ en 2θ . Para el cálculo de las constantes de celdilla se utilizó el programa "LAPA" adaptado a un ordenador Hewlett-Packard. Los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores se presentan en la tabla 4.9.

Estos resultados no indican pérdidas de cristalinidad importantes ni aparición de amorfos al tratar las zeolitas con vapor de agua a 750°C . Sin embargo, las variaciones en las constantes de celdilla indican que la presencia del Lantano aumenta el valor del eje a, así como la estabilidad al tratamiento con vapor de agua (al menos para porcentajes de La superiores al 50% del intercambio total). El aumento de la constante de la celdilla puede ser explicado por la presencia del Lantano (de gran radio) en la estructura (Scherzer y col., 1975). Obsérvese que el eje a en la zeolita LaY es incluso mayor que en la NaY original.

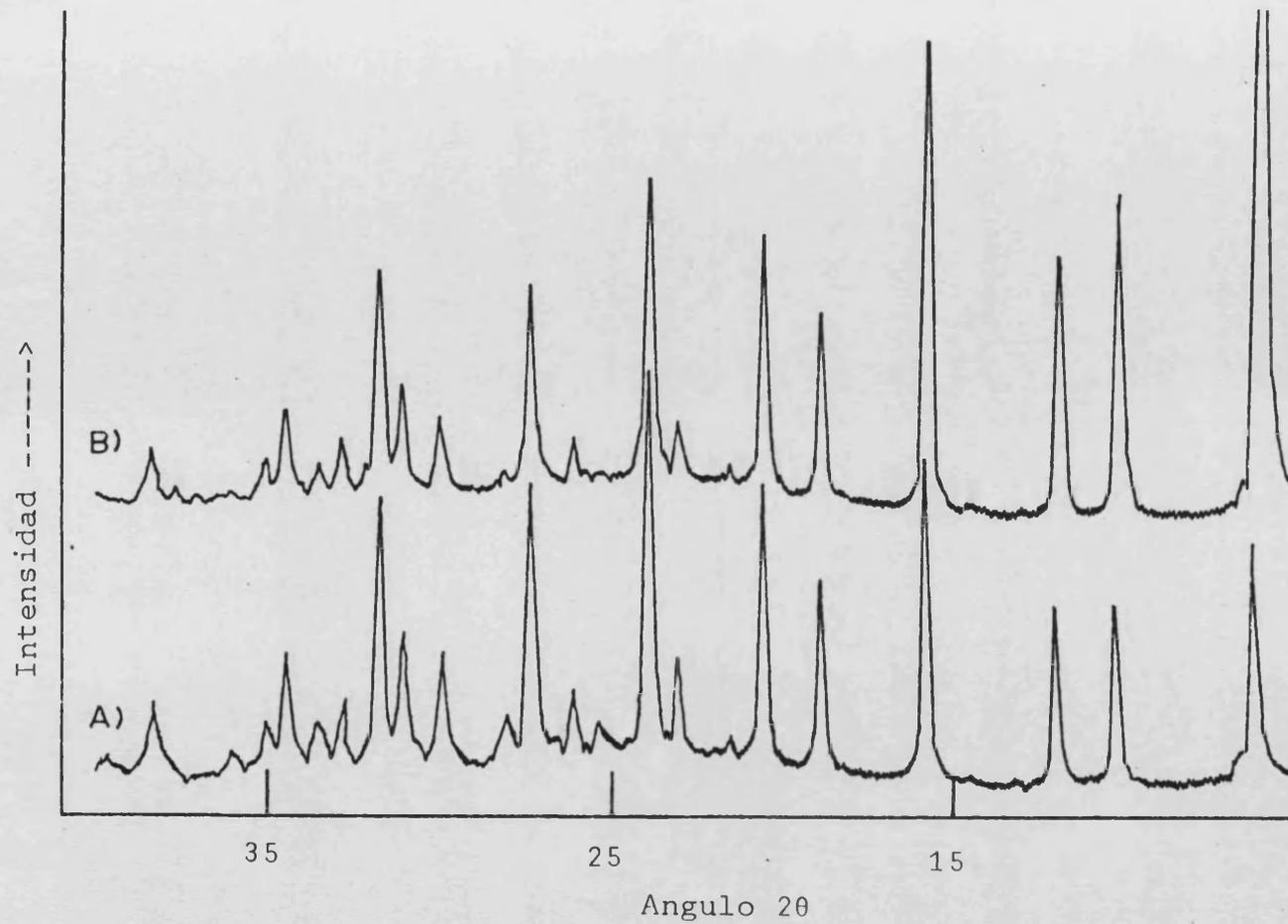


Fig. 4.11. Difractograma de rayos X para la zeolita HY. A) muestra calcinada. B) muestra tratada con vapor de agua.

TABLA 4.9

Valores del eje "a" para las diferentes zeolitas Y estudiadas.

<u>Muestra</u>	<u>Calcinada</u>	<u>Tratada con vapor de agua</u>
HY	24.39	24.32
HLaY1	24.39	24.30
HLaY2	24.50	24.38
HLaY3	24.59	24.51
HLaY4	24.59	24.58
LaY	24.76	24.74
NaY	24.69	

5.-ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

En los experimentos de craqueo del n-heptano se detectaron, por cromatografía de gases, los siguientes productos: metano, etano, etileno, propano, propileno, isobutano, n-butano, isobuteno, butenos, isopentano, pentano, pentenos, 2 metil pentano, 3 metil pentano, hexano, hexenos, 2 metil hexano, 3 metil hexano, tolueno, o-xileno, m, p xilenos, y trazas de compuestos cuyo número de átomos de carbono era superior a 8.

Los productos tanto líquidos como gaseosos se analizaron por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo HEWLETT PACKARD 5710 A. Las áreas encerradas bajo los picos se midieron utilizando un integrador HEWLETT PACKARD 3390 A, conectado directamente con el cromatógrafo.

5.1. Análisis de gases

Para el análisis de gases se utilizó una columna de 2 m de longitud y 1/8" de diámetro conteniendo gel de sílice y Porapak Q dispuestos en serie.

Los gases recogidos en la bureta se hicieron pasar a través de una válvula VALCO de 6 vías instalada en el cromatógrafo, que introduce directamente en la columna un volumen, siempre constante, de 1 cm^3 de gas.

Los análisis se realizaron a una temperatura de 170°C y con un caudal de gas portador de $33.4 \text{ cm}^3/\text{min}$.. En estas condiciones se separaron todos los gases excepto el metano que a esta temperatura sale junto con el nitrógeno. Para su separación se realizó un nuevo análisis a 70°C y con el mismo caudal de gas portador. Así, una vez separados, se obtuvo una relación entre las áreas del nitrógeno y metano. En las condiciones de análisis, los tiempos de retención para cada uno de los productos a las dos temperaturas están indicados en la tabla 5.1.

Para obtener la relación molar de cada uno de los productos, las

TABLA 5.1

Tiempos de retención(t_R) indicados por el integrador en la columna de gases.

Caudal de gas portador: $33.4 \text{ cm}^3/\text{min.}$

<u>Producto</u>	<u>Temperatura del análisis(°C)</u>	<u>t_R (min.)</u>
Nitrógeno	170-----70	0.62-0.73
Metano	70	- 1.13
Etano	170-----70	1.17-3.63
Etileno	170-----70	1.28-5.06
Propano	170	1.90
Propileno	170	2.55
Isobutano	170	3.28
n-Butano	170	3.74
Isobutileno	170	5.82
Butenos	170	7.03

TABLA 5.2

Factores de respuesta del cromatógrafo para los gases(Dietz, 1967).

<u>Producto</u>	<u>Factor de respuesta</u>
Nitrógeno	42
Metano	35.7
Etano	51.2
Etileno	48
Propano	64.5
Propileno	64.5
Isobutano	82
n-Butano	85
Isobutileno	82
Butenos	84

áreas obtenidas por el integrador se dividieron por un factor de respuesta distinto para cada producto. De esta forma el porcentaje en área de cada uno de los productos se transformó directamente en porcentaje molar.

Los factores de respuesta utilizados en los gases se encuentran en la tabla 5.2 y han sido propuestos por Dietz (1967). Este autor indica que estos factores tienen un error del $\pm 3\%$ y que su valor es independiente de la temperatura, flujo de gas portador y concentración de los productos.

5.2. Análisis de líquidos

En este caso se utilizó una columna de 4.3 m de longitud y 1/8" de diámetro conteniendo sílica (SE-30) sobre Chromosorb P.

Los análisis se realizaron con un caudal de gas portador de 19.5 cm³/min. y a temperatura programada, manteniendo la temperatura inicial de 80°C durante 8 minutos y elevandola hasta 170°C a una velocidad de calentamiento de 30°C/min.. Los tiempos de retención para cada uno de los productos en estas condiciones se indican en la tabla 5.3.

Al igual que en los gases las áreas calculadas por el integrador se modificaron con unos factores de respuesta. En este caso las áreas de cada uno de los productos se multiplicaron por los factores indicados en la tabla 5.4 y normalizando estas áreas corregidas, se pudo obtener el porcentaje en peso de cada uno de los productos.

5.3. Cálculos en gases y líquidos

El número total de moles de gas se determinó a partir de su volumen aplicando la ley de los gases perfectos. Con este dato y el porcentaje molar se pudo calcular el número de moles de cada producto en la fracción gaseosa.

En los líquidos, conociendo su peso y el porcentaje másico, se de-

TABLA 5.3

Tiempos de retención (t_R) indicados por el integrador en la columna de líquidos.

Caudal de gas portador: 19.5 cm³/min.

<u>Producto</u>	<u>t_R (min.)</u>
Isobutano	1.39
n-Butano	1.61
Butenos	1.81 y 2.05
Isopentano	2.45
n-Pentano	2.77
Pentenos	3.08
2Metilpentano	4.03
3Metilpentano	4.45
n-Hexano	4.87
Hexenos	5.82 y 6.33
2Metilhexano	7.49
3Metilhexano	8.09
n-Heptano	9.34
Tolueno	11.0
m,p-xilenos	12.98
o-xileno	13.57

TABLA 5.4

Factores de respuesta del cromatógrafo para los líquidos
(Dietz, 1967)

<u>Producto</u>	<u>Factor de respuesta</u>
Isobutano	0.710
n-Butano	0.680
Butenos	0.651
Isopentano	0.707
n-Pentano	0.690
Pentenos	0.710
2Metilpentano	0.714
3Metilpentano	0.725
n-Hexano	0.700
Hexenos	0.700
2Metilhexano	0.735
3Metilhexano	0.752
n-Heptano	0.700
Tolueno	0.794
m,p-xilenos	0.812
o-xileno	0.840

terminó el peso de cada uno de los productos, que se transformó en moles dividiendo por el peso molecular.

Finalmente, con estos valores se calcularon los rendimientos o producción de cada producto y el grado de conversión medio, aplicando las ecuaciones (5.1) y (5.2) respectivamente.

$$\text{Rendimiento producto } i \% = \frac{\text{Moles de } i}{\text{Moles n-Heptano alimentado}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$\text{Conversión media } (\bar{\xi}) \% = \frac{\sum_i \text{Rendimiento}_i \times n^\circ \text{ átomos de carbono de } i}{7}$$

6.- ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR EN EXPERIMENTOS CICLICOS: REGENERACION

Con el fin de utilizar varias veces una misma carga de catalizador y poder probar su estabilidad en experimentos sucesivos, se realizó una serie de 15 experimentos con la zeolita HY a 430°C regenerando el catalizador entre dos experiencias sucesivas. La regeneración consistió en hacer pasar por el reactor a 490°C una corriente de aire de 200 cm³/min. durante un tiempo mínimo de 6 horas, tiempo que se creyó suficiente para quemar todo el coque depositado sobre el catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.1 y tabla 6.1, en donde también consta el tiempo de regeneración que sufrió el catalizador antes de realizarse el experimento.

Del análisis de estos resultados se aprecia que una misma carga de catalizador puede utilizarse para realizar al menos 15 experimentos sin perder su actividad inicial.

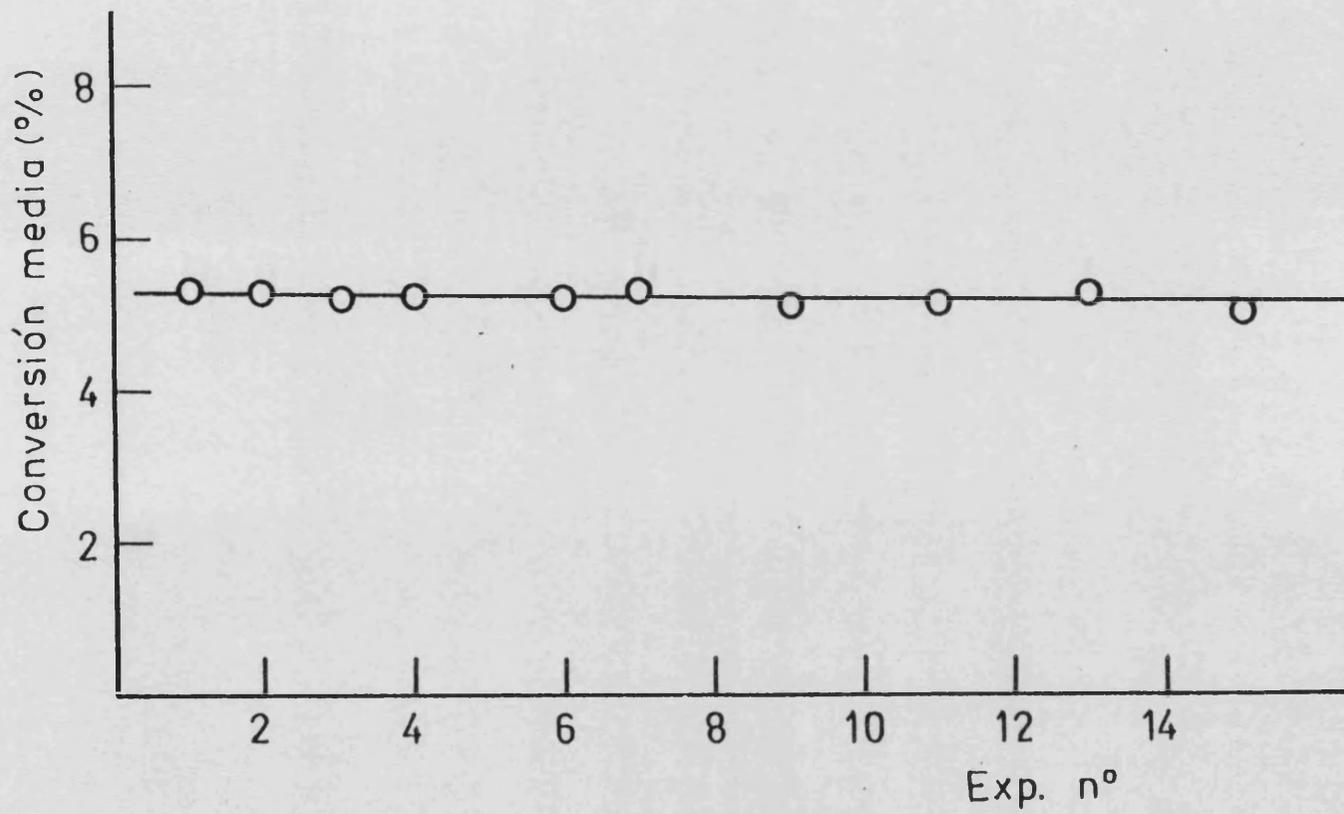


Fig.6.1 Conversiones medias en experimentos cíclicos sobre una zeolita HY a 430°C

TABLA 6.1

Conversiones medias en experimentos cíclicos con regeneración en una zeolita HY.

masa de catalizador: 0.2502 gr.

masa de n-heptano alimentado: 8.625 gr.

Temperatura de reacción: 430°C

Tiempo de reacción: 748.8 s.

<u>Exp n°</u>	<u>Tiempo de regeneración(hr.)</u>	<u>$\bar{\xi}$(%)</u>
1	-	5.33
2	6	5.28
3	6	5.28
4	12	5.22
6	12	5.19
7	12	5.27
9	12	5.06
11	6	5.06
13	12	5.25
15	6	4.98

7.- TECNICA EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se realizaron bajo unas condiciones en las que sobre el proceso global no existió un control de las etapas físicas (difusión interna a través de los poros del catalizador, transferencia de materia desde la fase gas a la superficie del catalizador), ni del craqueo térmico (véase apéndice).

Para realizar un experimento se limpió el sistema durante unos 30 minutos con una corriente de nitrógeno de $\sim 200 \text{ cm}^3/\text{min.}$. Posteriormente se cerraron las válvulas 18, 19, 22 y 23, se abrieron las válvulas 16, 20 y 21 (fig. 3.1) y se comenzó a alimentar el reactante. Concluido el experimento se abrió la válvula 18 y se limpió el sistema durante 10 minutos con una corriente de nitrógeno de $\sim 300 \text{ cm}^3/\text{min.}$. Operando de esta forma los productos líquidos se recogieron en los recipientes sumergidos en un baño de agua y hielo (13 fig. 13.1) y todos los productos gaseosos se recogieron en la bureta de gases (14 fig. 13.1). Finalmente se pesaron los líquidos, se midió el volumen de gases y se realizaron los análisis de los productos por cromatografía de gases. La forma de efectuar estos análisis así como los cálculos a realizar para la obtención del grado de conversión y rendimiento de cada uno de los productos se ha visto en un apartado anterior.

Después de cada experimento se regeneró el catalizador, pasando a través del lecho catalítico aire a 490°C durante 6 horas. Cuando se pretendía determinar el coque catalítico, antes de pasar el aire, se limpiaba el sistema con nitrógeno ($300 \text{ cm}^3/\text{min}$) para eliminar los productos diferentes del coque adsorbidos sobre el catalizador. La cantidad de coque se calculó a partir del CO_2 y vapor de agua retenidos sobre la ascarita y drierita.

La técnica experimental fue análoga con todos los catalizadores estudiados en este trabajo y en todos los experimentos se alimentó una can

tividad fija de n-heptano ($12.5 \text{ cm}^3 \equiv 8.625 \text{ gr}$) alcanzándose siempre, para el balance de materia, valores por encima del 95%.

Como se ha indicado en el apartado anterior, la carga del catalizador recuperó su actividad después de la regeneración. Así pues, una misma carga de catalizador pudo utilizarse para realizar series de experimentos a diferentes temperaturas con una misma relación masa de catalizador/masa de alimento (cat/oil). El tiempo de duración de los experimentos en una misma serie se cambió variando la velocidad de alimentación del n-heptano. La relación cat/oil de cada serie de experimentos se modificó variando la cantidad de catalizador introducida en el reactor.

Cuando se introdujo una carga nueva del catalizador en el reactor, se realizó un proceso de acondicionamiento para eliminar, de forma controlada, el agua absorbida por el catalizador.

El acondicionamiento se llevó en corriente de nitrógeno ($\sim 200 \text{ cm}^3/\text{min.}$) y consistió en:

- Aumentar en 30 minutos la temperatura a 300°C .
- Mantener esta temperatura durante 30 minutos.
- Aumentar la temperatura a 450°C en 30 minutos.
- Mantener esta temperatura 30 minutos.
- Llevar a la temperatura de reacción.

De todas formas, y para mayor seguridad, se despreciaron los resultados obtenidos en el primer experimento con una carga fresca de cualquiera de los catalizadores, por si se perdiese una pequeña parte de la actividad y no se pudiera recuperar durante la regeneración.

8.- MODELO CINETICO PARA EL CRAQUEO CATALITICO DEL n-HEPTANO

Si nos atenemos a los mecanismos de desactivación propuestos por Khang y Levenspiel (1973) el craqueo catalítico de hidrocarburos presenta generalmente un tipo de desactivación independiente (Nace, 1969; Corma y col. 1982; Corma y Wojciechowski, 1982b; Jacob y col., 1976; Viner y Wojciechowski, 1982), donde la actividad del catalizador es unicamente función del tiempo que ha estado en contacto con la mezcla reactante (time on stream) y no depende de la concentración de especies reaccionantes que participan en la reacción.

En este estudio se ha considerado que la desactivación del catalizador viene representada por la ecuación general del "Time-on-Stream" propuesta por Wojciechowski (1968).

Según esta teoría la concentración de centros activos constituye por sí misma una medida de la actividad catalítica y la velocidad de desactivación viene descrita mediante la ecuación

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta^m \quad (8.1)$$

donde θ es la fracción de centros accesibles en un instante determinado, k_d es la constante de desactivación y m es el orden de desactivación.

Integrando la ecuación (8.1) y considerando que cuando $t=0$, $\theta = 1$, se obtiene:

$$\theta = \left(\frac{1}{1 + (m-1)k_d t} \right)^{\frac{1}{m-1}} \quad (8.2)$$

En aquellos casos donde existan varios mecanismos de desactivación competitivos, k_d y m no son parámetros cinéticos verdaderos y se comportan como constantes complejas que engloban la influencia de cada uno de los mecanismos de desactivación.

8.1. Influencia del Tiempo de reacción (TOS), relación catalizador alimento (cat/oil) y temperatura de reacción en la conversión del n-heptano.

Cuando se consideran sistemas con desactivación en la ecuación cinética, debe tenerse en cuenta la disminución de la actividad con el tiempo de reacción, con el fin de obtener por medio de la ecuación de desactivación una expresión que relacione el grado de conversión obtenido con las variables de operación.

En el craqueo de parafinas se utiliza por lo general una cinética de pseudo primer orden (Turkevich y Ono, 1969; Nace, 1969; Rastelli y col., 1982; Wang y col., 1979; Corma y col., 1982) de forma que la velocidad de desaparición del n-heptano vendrá dada por:

$$r_{\text{n-heptano}} = k [S]^n c_A \quad (8.3)$$

donde k es la constante cinética que depende de la temperatura, $[S]$ es la concentración de centros accesibles en un instante determinado, n es el orden de reacción con el que intervienen los centros activos y c_A es la concentración de n-heptano en la fase gas. Si se combinan las ecuaciones (8.2) y (8.3) se obtiene una expresión para la velocidad de reacción en la que aparece el tiempo durante el cual el catalizador ha estado en contacto con la mezcla reactante (TOS)

$$r_{\text{n-heptano}} = k [S_0]^n (1+Gt)^{-N} c_A \quad (8.3)$$

$$G = (m-1) k_d \quad (8.4)$$

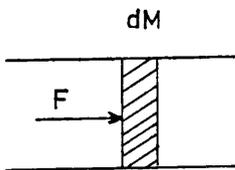
$$N = \frac{n}{m-1} \quad (8.5)$$

donde $[S_0]$ es la concentración de centros que son activos al inicio de la reacción.

Cuando los experimentos se realizan en un reactor integral en donde se supone que el régimen de circulación se acerca al ideal de flujo de pistón, se puede obtener una relación entre el grado de conversión y las variables de operación aplicando un balance de materia.

En este caso puede decirse que:

$$r_{n\text{-heptano}} = -F \frac{d\zeta}{dM} \quad (8.6)$$



en donde F representa el flujo molar de reactante, ζ el grado de conversión y M la masa de catalizador.

Combinando las ecuaciones (8.3) y (8.6) y considerando que no hay aumento de volumen debido a la reacción, puede obtenerse la ecuación

$$k [S_o]^n (1+Gt)^{-N} (1-\zeta) = -Q_{vo} \frac{d\zeta}{dM} \quad (8.7)$$

donde Q_{vo} representa el caudal volumétrico de la fase gaseosa que puede obtenerse en función de la masa total alimentada, densidad del alimento y tiempo que dura el experimento mediante la ecuación:

$$Q_{vo} = \frac{m_{\text{alimento}}}{\rho_{\text{alimento}} t_f} = \frac{F}{c_{Ao}} \quad (8.8)$$

Finalmente, si se integra la ecuación (8.7) teniendo en cuenta que para $M = 0$, $\zeta = 0$ se obtiene:

$$\zeta = 1 - \exp \left(-k [S_o]^n (1+Gt)^{-N} P \rho_{\text{alimento}} t_f \right) \quad (8.9)$$

donde P representa la relación entre la masa del catalizador y la masa del n-heptano alimentado (cat/oil).

En la ecuación (8.9) ζ es el grado de conversión instantáneo a la salida del reactor, que como vemos depende del tiempo y no es una variable

fácilmente medible. Sin embargo el grado de conversión medio ($\bar{\zeta}$) puede obtenerse analizando todos los productos líquidos y gaseosos obtenidos durante la reacción, y se puede relacionar con las variables de operación mediante la ecuación:

$$\bar{\zeta} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \zeta dt \quad (8.10)$$

8.2. Método de las curvas de selectividad en ausencia de desactivación (OPE) para el cálculo de las selectividades iniciales.

Este procedimiento fue desarrollado por Campbell y Wojciechowski (1970) para estudiar el comportamiento de catalizadores sometidos a desactivación en reactores de lecho fijo.

En el craqueo catalítico, la selectividad de cada uno de los productos de reacción viene influenciada por la desactivación del catalizador y la presencia de reacciones secundarias. En este sentido si se representa el rendimiento de los productos frente al grado de conversión medio para cada relación cat/oil, aparece un sistema de curvas de selectividad, tal y como ilustra la figura 8.1. Este sistema de curvas determina una envolvente, denominada OPE (Optimum Performance Envelope), que en teoría muestra el comportamiento del mismo catalizador en ausencia de desactivación. La OPE puede obtenerse de forma teórica a relaciones cat/oil infinitas, o puede obtenerse de forma aproximada, a partir de los datos de experimentos a tiempos de reacción cortos donde los efectos de la desactivación del catalizador son pequeños (Best y Wojciechowski, 1977b). Una vez generadas las curvas de selectividad en ausencia de desactivación, 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. Existen casos en los que la OPE coincide con las curvas de selectividad a cat/oil constante. Esto indica que la desactivación no modifica la selectividad del producto, pues para un mismo grado de conver-

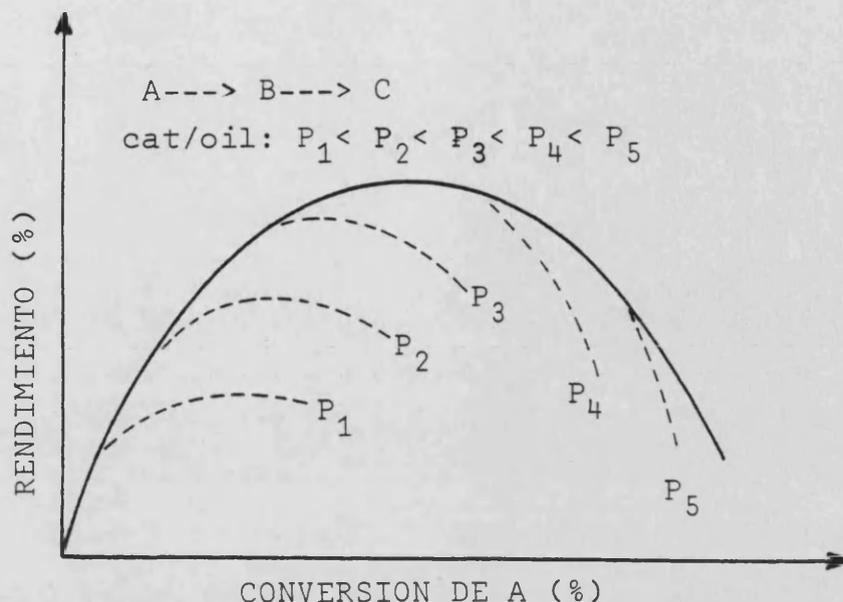


Fig. 8.1. Curvas de selectividad para un producto primario e inestable en un sistema con desactivación. Las curvas de puntos muestran los resultados obtenidos para cada relación cat/oil. La curva de trazo continuo es la envolvente de tales curvas (OPE). Ref. (Corma y Wojciechowski, 1982b).

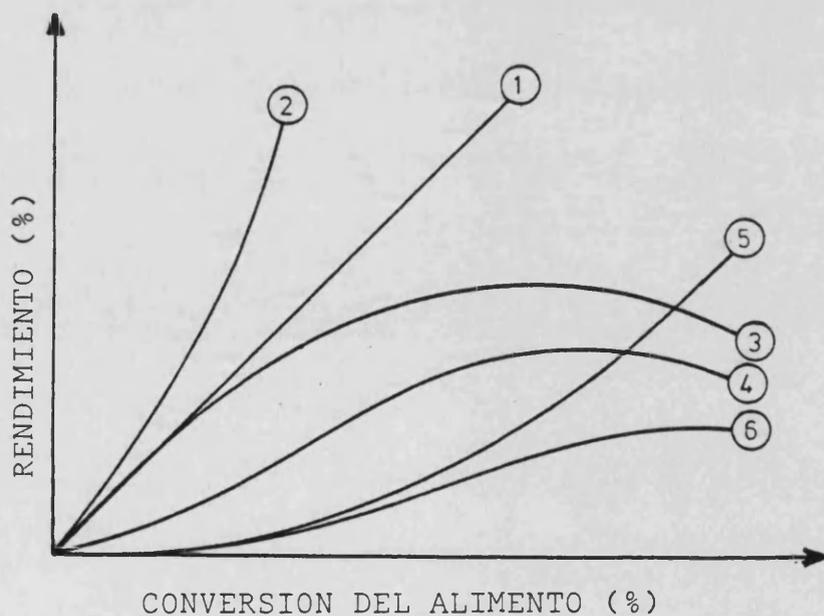


Fig. 8.2. Tipos de OPE. (1) Producto primario estable. (2) Producto primario secundario estable. (3) Producto primario inestable. (4) Producto primario secundario inestable. (5) Producto secundario estable. (6) Producto secundario inestable. Ref. (Corma y Wojciechowski, 1982b).

sión se obtiene el mismo rendimiento a diferentes tiempos de reacción.

La figura 8.2 muestra la forma que toman las curvas OPE para los diferentes tipos de productos: primarios, secundarios (que provienen de reacciones secundarias), estables (no participan en reacciones secundarias) o inestables (participan en reacciones secundarias).

Para los productos primarios la pendiente en el origen de la curva OPE toma un valor no nulo, mientras que para los productos secundarios esta pendiente vale cero. La pendiente en el origen determina la selectividad inicial de los productos primarios y representa la relación entre la velocidad inicial de formación de los mismos y la velocidad total inicial de desaparición del reactante.

Así pues, la construcción de las curvas OPE permitirá estudiar el comportamiento del catalizador en ausencia de desactivación, y midiendo la pendiente de la tangente en el origen, se podrá calcular la selectividad del catalizador hacia cada una de las reacciones primarias.

9.- CRAQUEO DEL N-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA HY

Para estudiar la actividad y desactivación de este catalizador, durante el craqueo del n-heptano, se realizaron varias series de experimentos a cat/oil constante alimentando en todos ellos la misma cantidad de n-heptano ($8.625 \text{ gr} \cong 12.5 \text{ cm}^3$). Con cada carga de catalizador se realizó una serie de experimentos de distinta duración variando entre ellos la velocidad de alimentación del reactante. Cambiando la cantidad de catalizador y operando de la misma forma se pudieron obtener series de experimentos a diferente cat/oil.

Este estudio se realizó a 430, 450 y 470°C para llegar a obtener la variación de los parámetros cinéticos con la temperatura.

La tabla 9.1 indica los valores del grado de conversión medio obtenidos en cada caso.

9.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad

En cada experimento se calculó el rendimiento de todos y cada uno de los productos de reacción aplicando la ecuación (5.1) y el procedimiento descrito en el apartado 5.3. Las tablas 9.2 - 9.10, muestran los resultados obtenidos a cada cat/oil y temperatura.

Utilizando estos valores y el método descrito en el apartado 8.2 se construyeron las curvas de selectividad de todos los productos a las tres temperaturas. Estas curvas determinan una envolvente (OPE) que de forma aproximada representa el comportamiento del catalizador en ausencia de desactivación, pues su construcción se realiza fundamentalmente con los datos obtenidos en experimentos de corta duración. En las figuras 9.1 - 9.3 se ha representado el rendimiento de cada producto frente al grado de conversión. En las mismas, las curvas de trazo discontinuo están constituidas por experimentos realizados a una relación cat/oil constante y las curvas de trazo continuo son las OPEs.

TABLA 9.1

Conversión media del n-heptano sobre una zeolita HY a 430,450 y 470°C.

430°C				450°C				470°C			
cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$
0.0290	150	0.041	0.036	0.0290	75	0.042	0.035	0.0209	150	0.051	0.039
	273	0.047	0.041		150	0.049	0.040		150	0.051	0.039
	375	0.053	0.044		273	0.061	0.041		273	0.061	0.045
	749	0.056	0.050		375	0.061	0.049		375	0.070	0.040
	1500	0.064	0.056		749	0.073	0.055		749	0.075	0.054
0.0580	150	0.070	0.068	1500	0.084	0.063	1500	0.083	0.061		
	273	0.079	0.077	0.0580	75	0.071	0.066	0.0580	75	0.088	0.086
	375	0.085	0.082		150	0.078	0.076		150	0.097	0.099
	375	0.082	0.082		273	0.088	0.085		273	0.107	0.110
	749	0.092	0.092		375	0.092	0.090		375	0.121	0.116
1500	0.099	0.104	749		0.110	0.102	749		0.130	0.130	
0.1160	150	0.116	0.125	1500	0.121	0.114	1500	0.146	0.145		
	273	0.125	0.139	0.1160	150	0.123	0.138	0.1160	150	0.171	0.175
	375	0.130	0.146		273	0.136	0.152		273	0.168	0.192
	749	0.140	0.163		375	0.148	0.160		375	0.185	0.202
	1500	0.162	0.181		749	0.164	0.197		749	0.202	0.223
			1500		0.190	0.178	1500		0.221	0.246	

TABLA 9.2

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 430°C y cat/oil=0.029

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.032	0.047	0.052	0.071	0.094
Etano	0.080	0.114	0.116	0.137	0.183
Etileno	0.095	0.143	0.150	0.179	0.209
Propano	1.716	1.983	2.087	2.388	2.759
Propileno	1.345	1.635	1.681	1.855	1.994
Isobutano	1.562	1.772	1.948	2.195	2.504
n-Butano	0.914	1.074	1.401	1.248	1.435
Butenos	0.893	1.111	1.294	1.220	1.343
Isopentano	0.182	0.202	0.242	0.228	0.272
n-Pentano	0.050	0.045	0.062	0.052	0.058
Pentenos	0.025	0.019	0.030	0.024	0.022
2Metilpentano	0.069	0.075	0.088	0.092	0.108
3Metilpentano	0.034	0.039	0.044	0.046	0.053
n-Hexano	0.023	0.029	0.030	0.030	0.028
Hexenos	0.043	0.048	0.056	0.061	0.084
2Metilhexano	0.129	0.151	0.169	0.190	0.230
3Metilhexano	0.203	0.227	0.249	0.271	0.322
Tolueno	0.028	0.038	0.059	0.069	0.108
m,p-xilenos	0.033	0.035	0.043	0.051	0.058
o-xileno	0.010	0.011	0.013	0.015	0.018
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.09	4.71	5.32	5.61	6.42

TABLA 9.3

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 430°C y cat/oil=0.0580

T.O.S.(s)	150	273	375	375	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.088	0.080	0.155	0.090	0.155	0.211
Etano	0.138	0.172	0.181	0.155	0.216	0.252
Etileno	0.196	0.216	0.253	0.239	0.314	0.323
Propano	3.084	3.223	3.826	3.780	4.336	4.788
Propileno	2.110	2.214	2.412	2.365	2.574	2.412
Isobutano	2.688	2.880	3.306	3.522	4.027	4.448
n-Butano	1.176	2.223	1.952	1.638	1.795	2.001
Butenos	1.563	1.796	1.683	1.555	1.629	1.615
Isopentano	0.342	0.394	0.424	0.366	0.412	0.438
n-Pentano	0.087	0.088	0.126	0.109	0.112	0.088
Pentenos	0.030	0.029	0.044	0.034	0.035	0.024
2Metilpentano	0.124	0.137	0.158	0.146	0.167	0.187
3Metilpentano	0.064	0.069	0.080	0.074	0.085	0.095
n-Hexano	0.046	0.047	0.051	0.048	0.047	0.048
Hexenos	0.075	0.089	0.096	0.094	0.106	0.114
2Metilhexano	0.213	0.249	0.276	0.278	0.315	0.351
3Metilhexano	0.283	0.336	0.374	0.365	0.416	0.470
Tolueno	0.071	0.078	0.131	0.121	0.187	0.249
m,p-xilenos	0.070	0.101	0.091	0.087	0.106	0.114
o-xileno	0.020	0.062	0.026	0.027	0.032	0.034
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\zeta}$ (%)	7.00	7.90	8.46	8.17	9.21	9.89

TABLA 9.4

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 430°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.096	0.232	0.186	0.228	0.344
Etano	0.119	0.170	0.196	0.230	0.301
Etileno	0.238	0.301	0.329	0.378	0.458
Propano	4.916	5.890	5.728	6.133	7.304
Propileno	2.655	2.910	2.841	2.852	2.910
Isobutano	4.233	4.950	4.725	5.246	6.006
n-Butano	3.696	3.363	4.154	5.011	5.574
Butenos	2.585	2.435	2.609	2.764	2.938
Isopentano	0.776	0.743	0.831	0.931	1.002
n-Pentano	0.217	0.197	0.212	0.213	0.208
Pentenos	0.082	0.064	0.068	0.065	0.059
2Metilpentano	0.242	0.240	0.264	0.290	0.328
3Metilpentano	0.123	0.128	0.133	0.147	0.166
n-Hexano	0.075	0.072	0.071	0.070	0.069
Hexenos	0.111	0.123	0.131	0.150	0.157
2Metilhexano	0.333	0.383	0.402	0.464	0.506
3Metilhexano	0.458	0.565	0.553	0.631	0.694
Tolueno	0.098	0.122	0.146	0.188	0.269
m,p-xilenos	0.105	0.119	0.124	0.125	0.154
o-xileno	0.031	0.034	0.036	0.035	0.047
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	11.64	12.53	13.00	14.39	16.16

TABLA 9.5

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 450°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	75	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.036	0.048	0.063	0.071	0.104	0.155
Etano	0.090	0.100	0.136	0.143	0.157	0.190
Etileno	0.118	0.140	0.177	0.186	0.223	0.284
Propano	1.797	2.064	2.562	2.597	3.119	3.687
Propileno	1.592	1.751	2.180	2.145	2.481	2.817
Isobutano	1.532	1.790	2.211	2.263	2.712	3.376
n-Butano	0.895	1.020	1.322	1.403	1.741	1.760
Butenos	1.098	1.327	1.630	1.504	1.830	1.931
Isopentano	0.188	0.219	0.266	0.254	0.314	0.348
n-Pentano	0.079	0.091	0.106	0.065	0.075	0.079
Pentenos	0.034	0.040	0.046	0.033	0.031	0.031
2Metilpentano	0.064	0.078	0.091	0.093	0.110	0.136
3Metilpentano	0.035	0.040	0.046	0.047	0.055	0.069
n-Hexano	0.029	0.032	0.036	0.033	0.034	0.040
Hexenos	0.025	0.041	0.049	0.052	0.064	0.078
2Metilhexano	0.096	0.129	0.152	0.167	0.199	0.238
3Metilhexano	0.165	0.202	0.230	0.247	0.285	0.333
Tolueno	0.025	0.038	0.056	0.062	0.108	0.152
m,p-xilenos	0.031	0.040	0.048	0.049	0.063	0.073
o-xileno	0.010	0.012	0.012	0.015	0.019	0.022
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\xi}$ (%)	4.19	4.93	6.08	6.08	7.33	8.42

TABLA 9.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 450°C y cat/oil=0.0580

T.O.S.(s)	75	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.067	0.084	0.104	0.122	0.187	0.272
Etano	0.111	0.133	0.133	0.154	0.206	0.269
Etileno	0.184	0.210	0.239	0.260	0.332	0.395
Propano	3.177	3.478	3.826	4.220	4.835	5.403
Propileno	2.354	2.574	2.701	2.864	3.107	3.177
Isobutano	2.655	2.874	3.164	3.523	3.958	4.437
n-Butano	1.632	1.870	2.306	2.150	2.996	3.348
Butenos	1.794	1.958	2.077	2.101	2.452	2.538
Isopentano	0.352	0.384	0.452	0.431	0.582	0.652
n-Pentano	0.133	0.140	0.153	0.111	0.168	0.166
Pentenos	0.057	0.059	0.057	0.039	0.059	0.058
2Metilpentano	0.113	0.126	0.146	0.157	0.189	0.220
3Metilpentano	0.059	0.066	0.075	0.080	0.096	0.110
n-Hexano	0.044	0.048	0.053	0.051	0.051	0.053
Hexenos	0.055	0.063	0.077	0.082	0.099	0.107
2Metilhexano	0.158	0.187	0.220	0.255	0.305	0.350
3Metilhexano	0.240	0.272	0.312	0.354	0.417	0.477
Tolueno	0.042	0.064	0.097	0.110	0.176	0.231
m,p-xilenos	0.057	0.068	0.080	0.085	0.104	0.114
o-xileno	0.017	0.022	0.023	0.025	0.030	0.034
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\xi}$ (%)	7.08	7.84	8.75	9.19	10.96	12.08

TABLA 9.7

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 450°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0,144	0,235	0,292	0,358	0,587
Etano	0,181	0,217	0,248	0,312	0,458
Etileno	0,313	0,379	0,437	0,525	0,664
Propano	5,948	6,528	7,154	8,197	9,554
Propileno	3,513	3,722	3,896	4,151	4,371
Isobutano	5,120	5,404	5,827	7,076	7,470
n-Butano	2,713	3,362	3,757	3,768	5,252
Butenos	2,590	2,882	3,067	3,047	3,544
Isopentano	0,634	0,750	0,815	0,841	1,031
n-Pentano	0,209	0,225	0,233	0,221	0,245
Pentenos	0,085	0,078	0,081	0,072	0,074
2Metilpentano	0,224	0,241	0,264	0,291	0,342
3Metilpentano	0,116	0,124	0,136	0,150	0,175
n-Hexano	0,076	0,075	0,077	0,076	0,082
Hexenos	0,093	0,110	0,115	0,128	0,141
2Metilhexano	0,303	0,347	0,363	0,420	0,470
3Metilhexano	0,417	0,471	0,493	0,569	0,638
Tolueno	0,115	0,154	0,192	0,266	0,349
m,p-xilenos	0,119	0,129	0,146	0,162	0,176
o-xileno	0,037	0,038	0,045	0,048	0,053
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\xi}$ (%)	12,29	13,64	14,78	16,38	18,98

TABLA 9.8

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 470°C y cat/oil=0.0209

T.O.S.(s)	150	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.082	0.099	0.112	0.151	0.195	0.250
Etano	0.144	0.161	0.199	0.247	0.286	0.314
Etileno	0.210	0.239	0.267	0.318	0.377	0.422
Propano	2.214	2.168	2.586	3.072	3.258	3.594
Propileno	2.087	2.145	2.446	2.841	2.899	3.096
Isobutano	1.814	1.733	2.156	2.597	2.821	3.134
n-Butano	1.062	1.030	1.256	1.361	1.445	1.656
Butenos	1.491	1.570	1.721	1.874	1.869	1.919
Isopentano	0.173	0.189	0.209	0.225	0.254	0.310
n-Pentano	0.066	0.098	0.078	0.089	0.080	0.119
Pentenos	0.030	0.043	0.039	0.040	0.035	0.048
2Metilpentano	0.062	0.061	0.072	0.084	0.095	0.110
3Metilpentano	0.033	0.034	0.037	0.045	0.048	0.055
n-Hexano	0.033	0.034	0.035	0.045	0.038	0.040
Hexenos	0.034	0.032	0.040	0.052	0.050	0.056
2Metilhexano	0.092	0.093	0.115	0.124	0.151	0.174
3Metilhexano	0.132	0.109	0.160	0.174	0.203	0.232
Tolueno	0.054	0.036	0.082	0.115	0.168	0.221
m,p-xilenos	0.047	0.037	0.059	0.069	0.078	0.084
o-xileno	0.014	0.012	0.017	0.019	0.023	0.026
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\xi}$ (%)	5.13	5.13	6.07	7.01	7.46	8.26

TABLA 9.9

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 470°C y cat/oil=0.0580

T.O.S.(s)	75	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.153	0.151	0.201	0.256	0.349	0.483
Etano	0.211	0.197	0.245	0.288	0.339	0.420
Etileno	0.328	0.319	0.387	0.446	0.526	0.610
Propano	3.838	4.475	4.661	5.206	6.052	6.609
Propileno	3.119	3.490	3.617	3.942	4.243	4.348
Isobutano	2.987	3.610	3.672	4.086	4.872	5.184
n-Butano	2.172	2.116	2.717	3.244	3.023	3.813
Butenos	2.573	2.542	2.847	3.246	3.057	3.389
Isopentano	0.398	0.427	0.519	0.616	0.613	0.725
n-Pentano	0.137	0.177	0.194	0.219	0.203	0.224
Pentenos	0.058	0.075	0.073	0.078	0.074	0.082
2Metilpentano	0.123	0.136	0.158	0.176	0.191	0.227
3Metilpentano	0.065	0.073	0.081	0.092	0.100	0.121
n-Hexano	0.053	0.058	0.059	0.062	0.060	0.078
Hexenos	0.069	0.060	0.069	0.074	0.084	0.106
2Metilhexano	0.158	0.181	0.212	0.220	0.269	0.305
3Metilhexano	0.231	0.263	0.303	0.315	0.370	0.432
Tolueno	0.067	0.091	0.126	0.166	0.232	0.303
m,p-xilenos	0.069	0.083	0.096	0.105	0.124	0.139
o-xileno	0.021	0.026	0.028	0.032	0.038	0.042
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\zeta}$ (%)	8.82	9.73	10.67	12.07	13.03	14.58

TABLA-9.10

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY a 470°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.328	0.401	0.511	0.623	0.883
Etano	0.242	0.318	0.391	0.438	0.662
Etileno	0.481	0.575	0.676	0.744	0.897
Propano	7.432	8.348	9.264	10.330	11.409
Propileno	4.638	4.916	5.333	5.333	5.484
Isobutano	5.936	6.517	6.990	8.245	8.745
n-Butano	5.392	4.127	4.870	4.963	5.670
Butenos	4.592	3.741	4.214	4.050	4.463
Isopentano	0.983	0.843	0.877	0.990	1.142
n-Pentano	0.336	0.269	0.221	0.282	0.308
Pentenos	0.128	0.084	0.074	0.096	0.090
2Metilpentano	0.262	0.263	0.269	0.319	0.351
3Metilpentano	0.134	0.134	0.140	0.163	0.182
n-Hexano	0.087	0.080	0.083	0.083	0.092
Hexenos	0.094	0.104	0.104	0.121	0.131
2Metilhexano	0.286	0.322	0.334	0.390	0.414
2Metilhexano	0.398	0.444	0.457	0.543	0.574
Tolueno	0.174	0.220	0.279	0.351	0.465
m,p-xilenos	0.141	0.157	0.173	0.205	0.228
o-xileno	0.040	0.049	0.054	0.062	0.069
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\xi}$ (%)	17.12	16.79	18.50	20.16	22.14

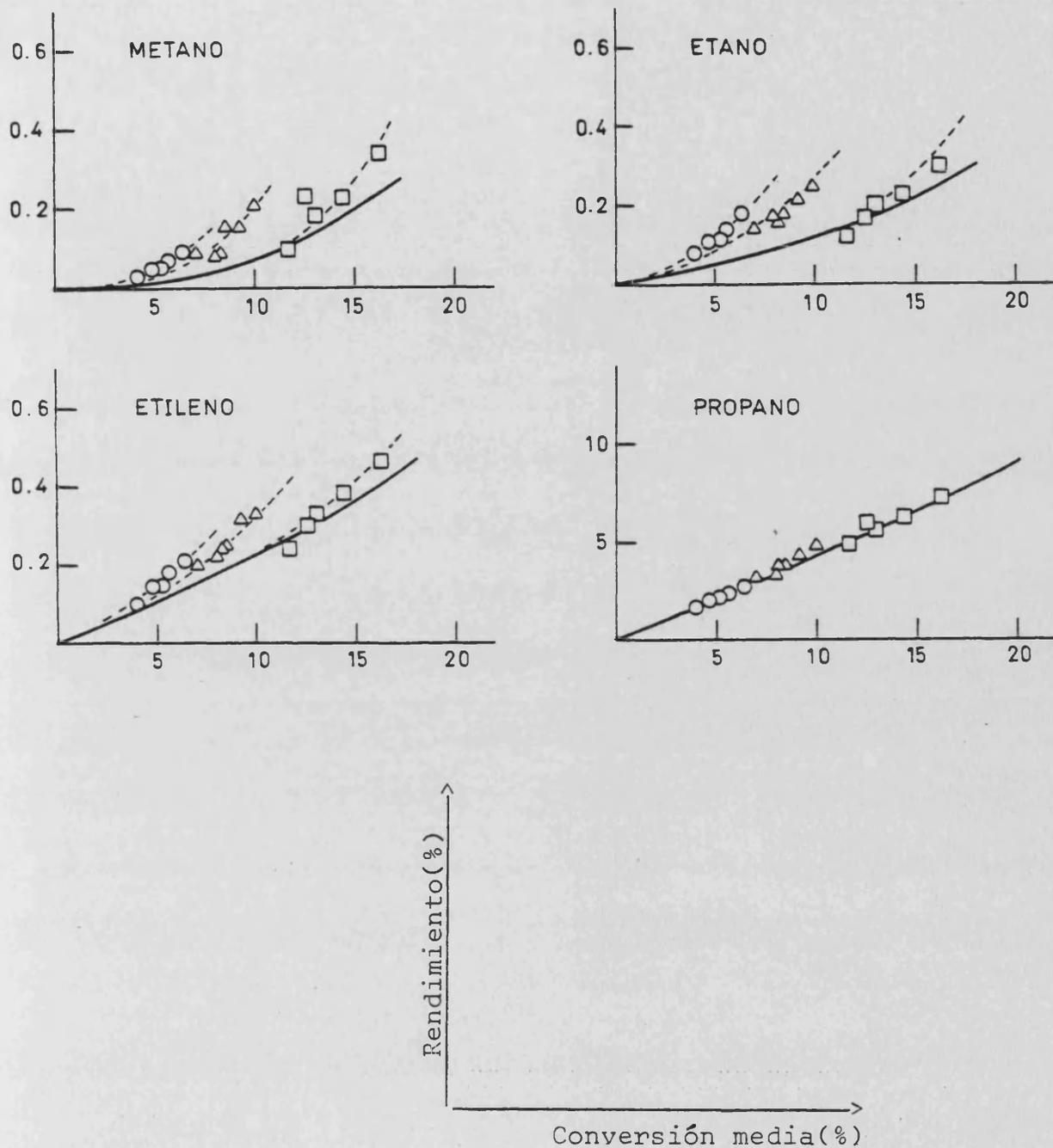


Fig.9.1. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HY a 430°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O)cat/oil=0.0290; (Δ)cat/oil=0.0580; (□)cat/oil=0.1160

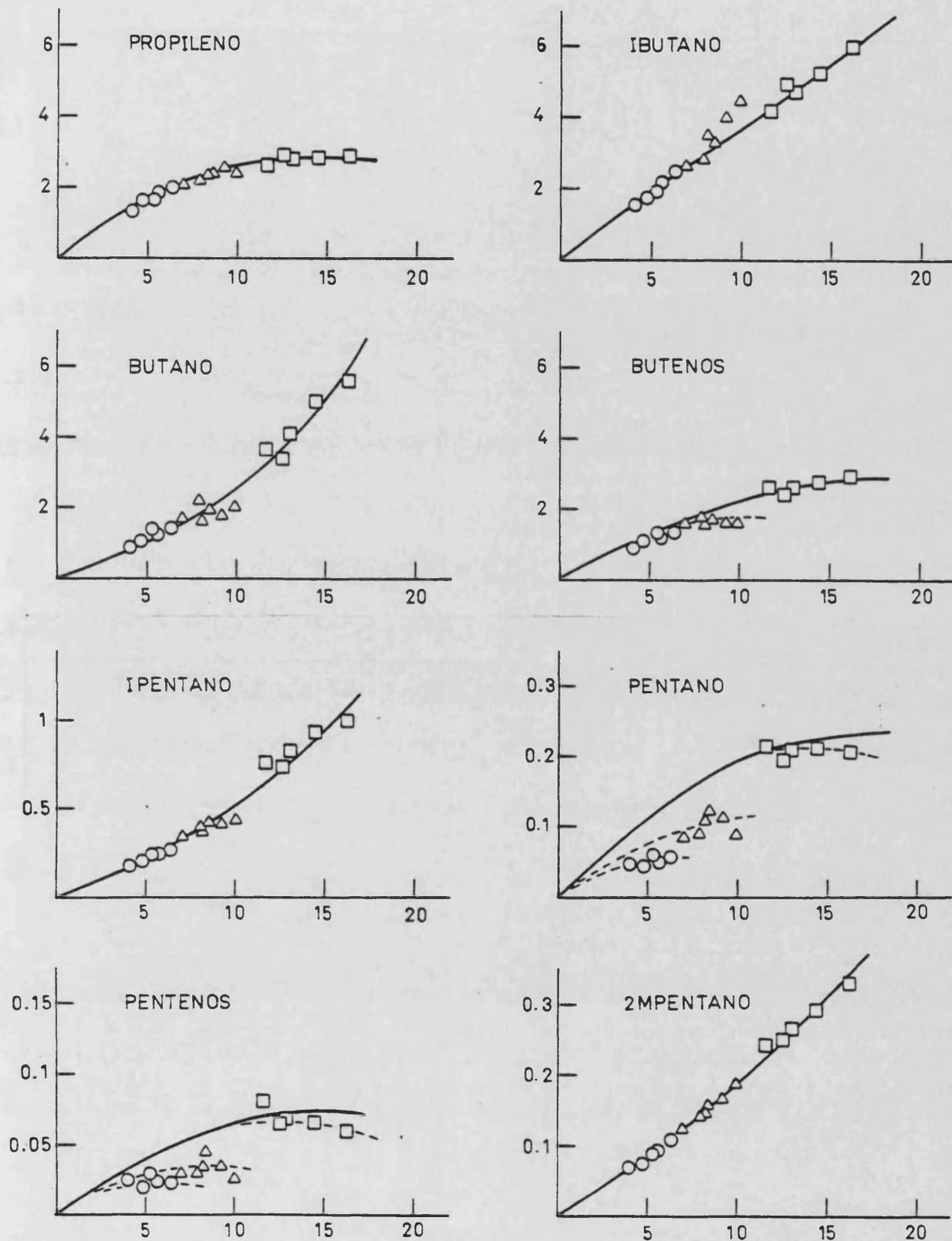


Fig.9.1 (cont.)

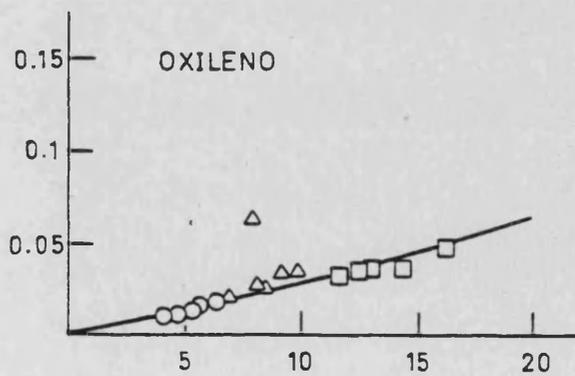
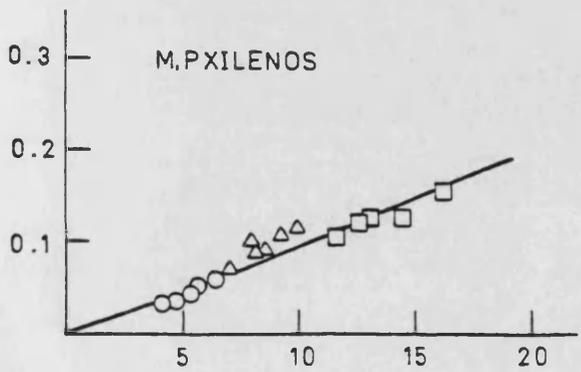
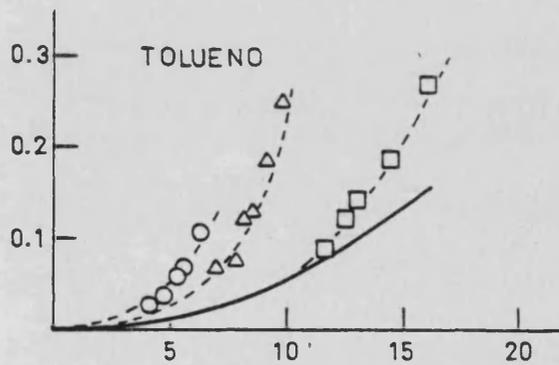
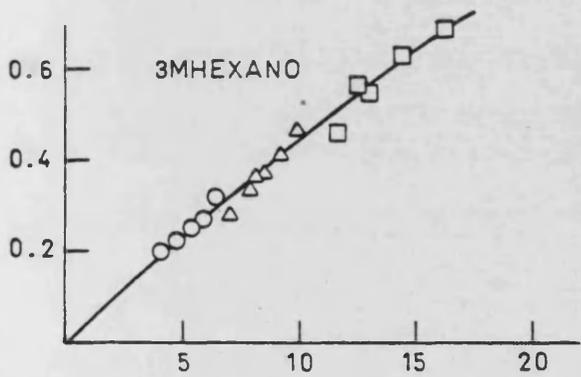
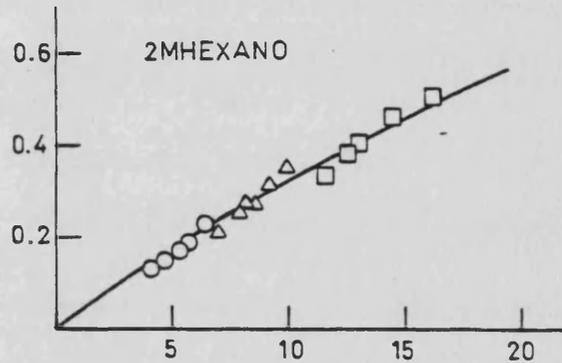
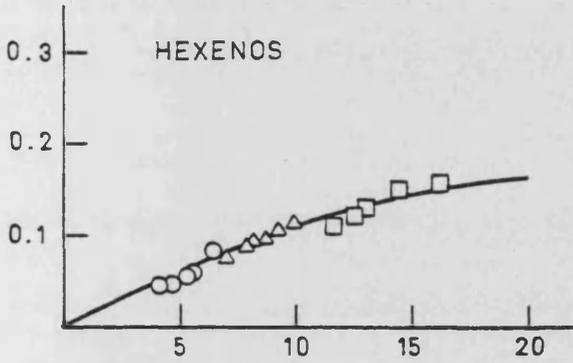
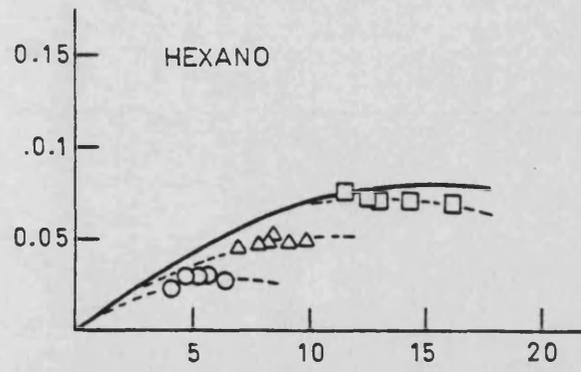
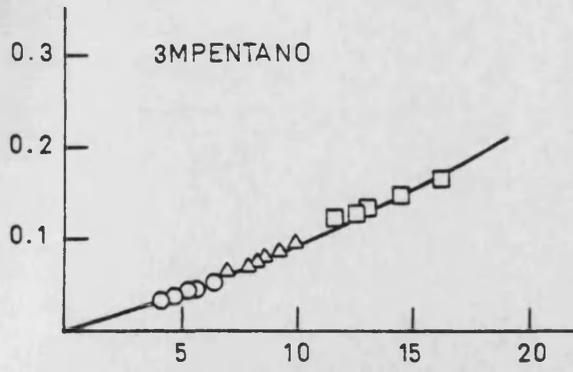


Fig. 9.1 (cont.)

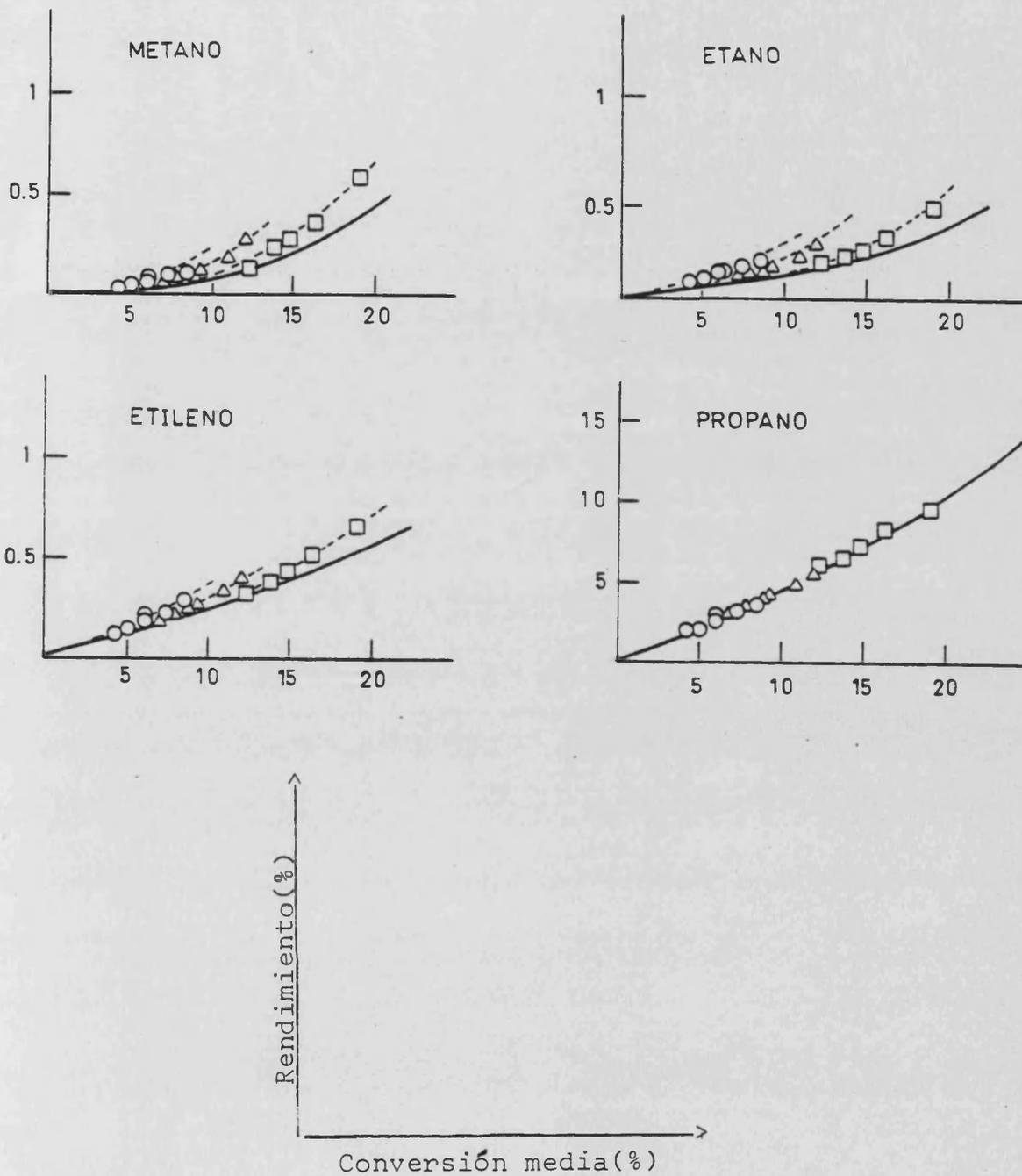


Fig. 9.2. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HY a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O)cat/oil=0.0290; (Δ)cat/oil=0.0580; (\square)cat/oil=0.1160

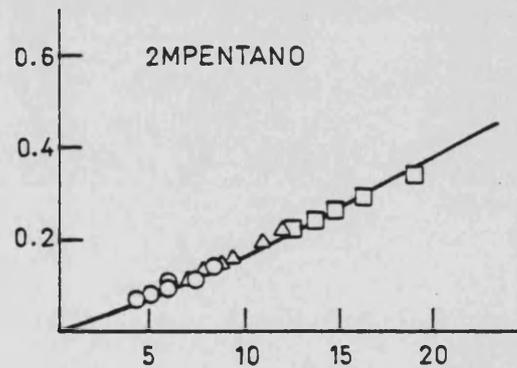
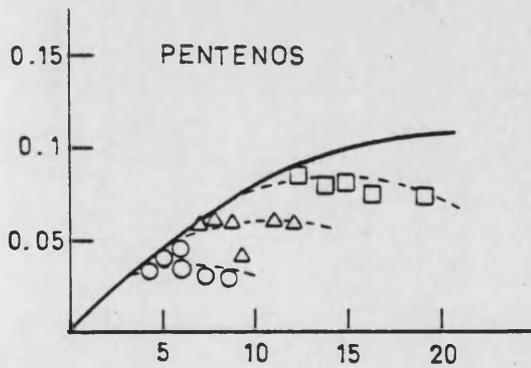
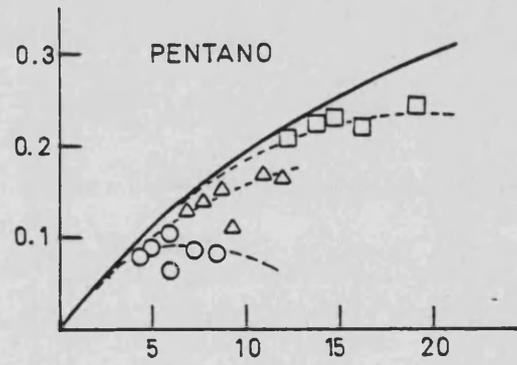
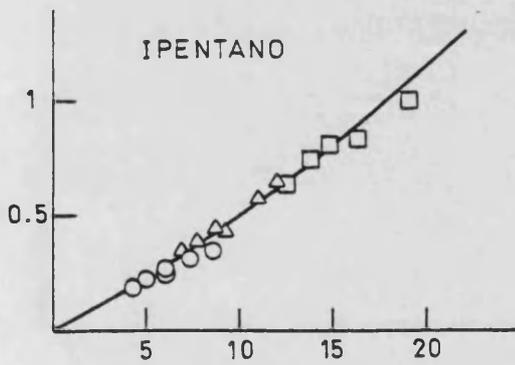
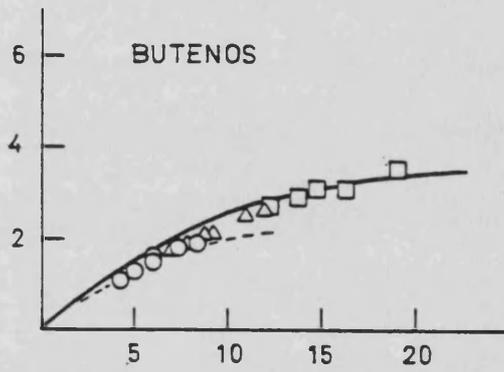
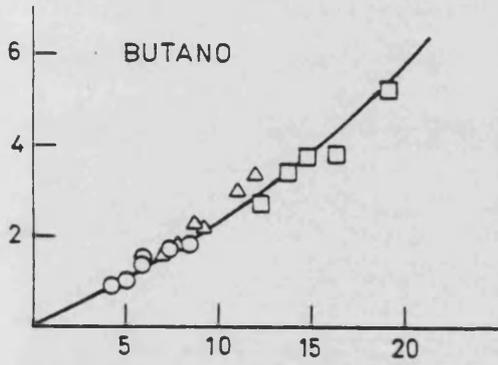
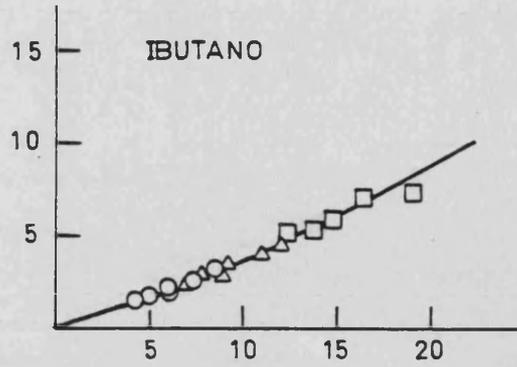
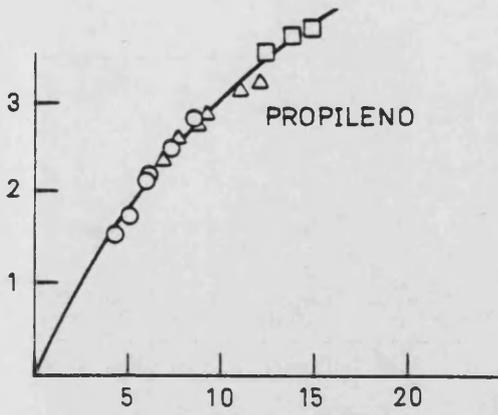


Fig. 9.2 (cont.)

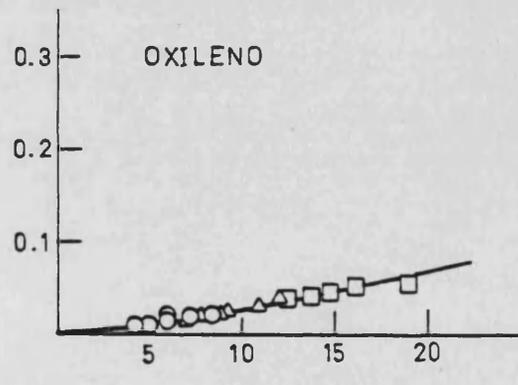
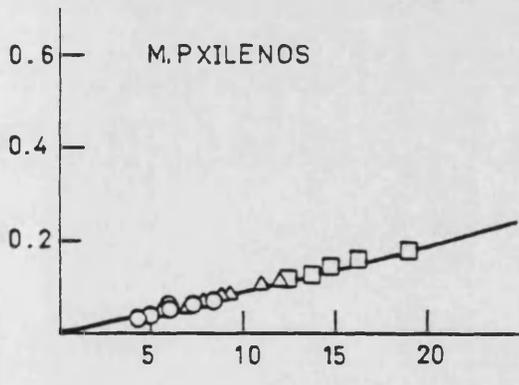
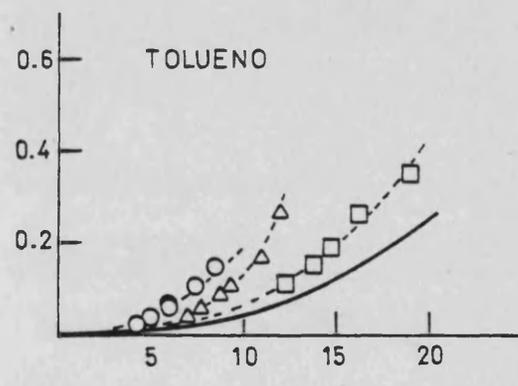
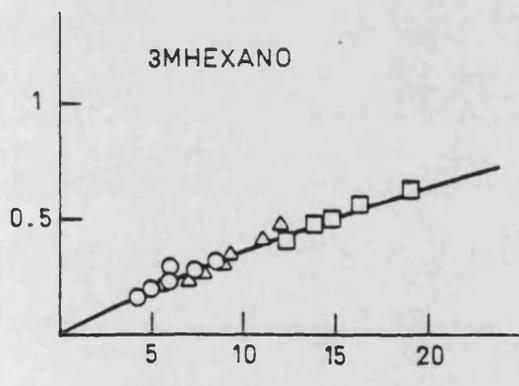
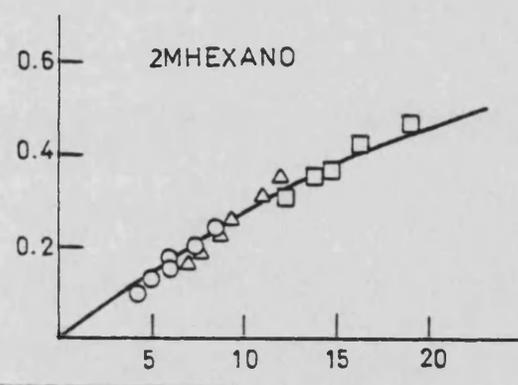
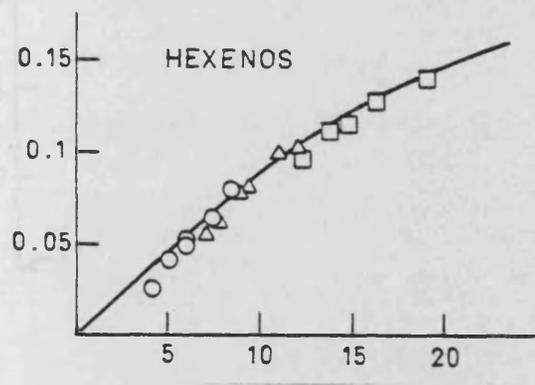
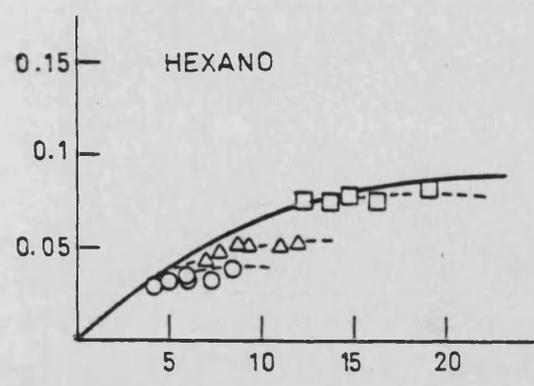
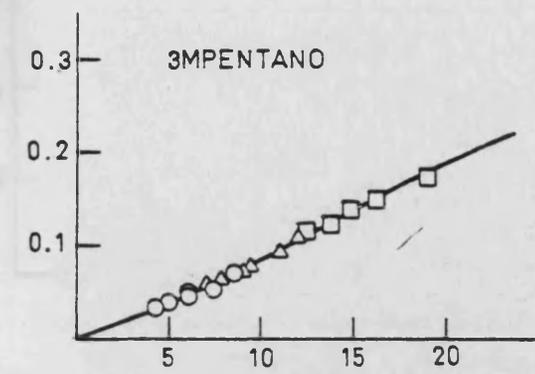


Fig. 9.2 (cont.)

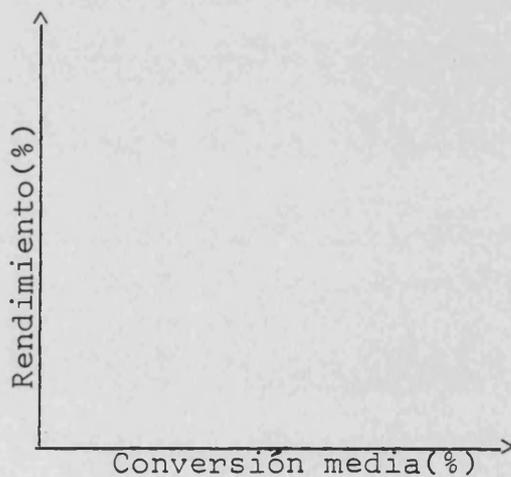
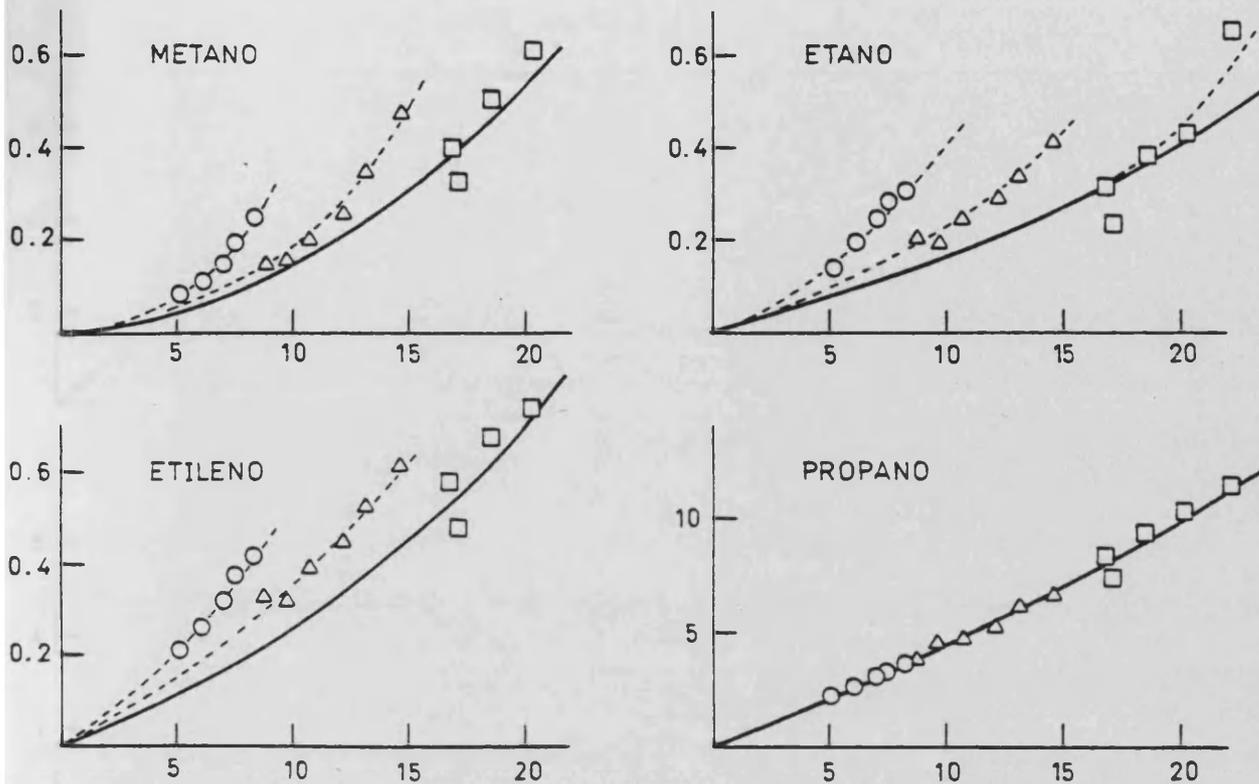


Fig 9.3. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HY a 470°C. (-) curvas OPE; (--)curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0209; (Δ) cat/oil=0.0580; (\square) cat/oil=0.1160.

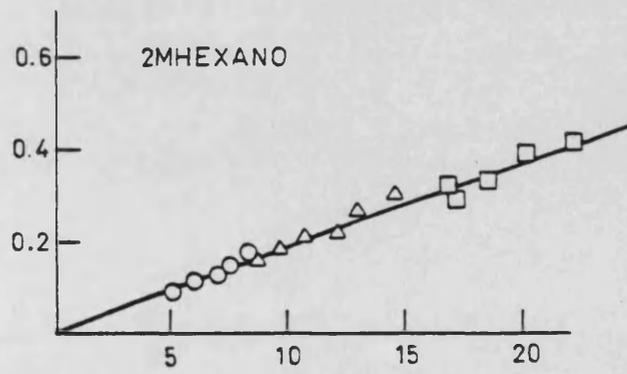
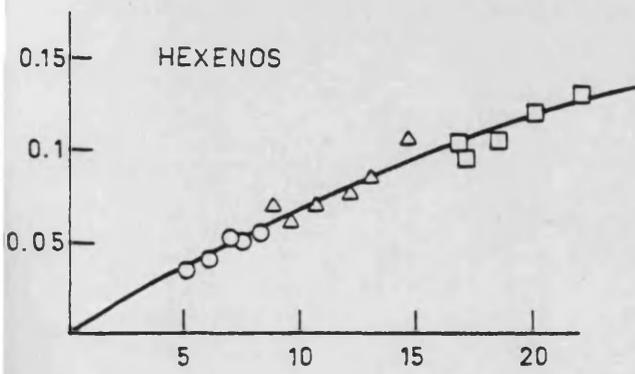
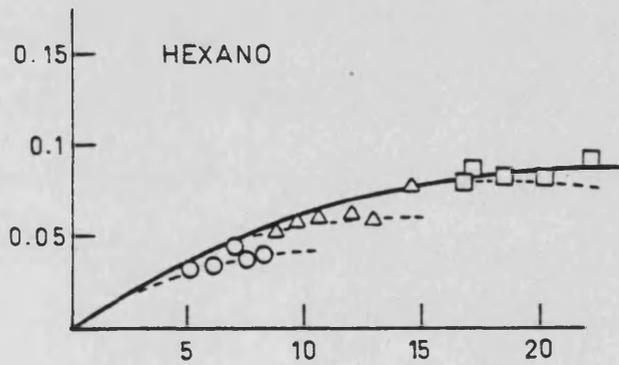
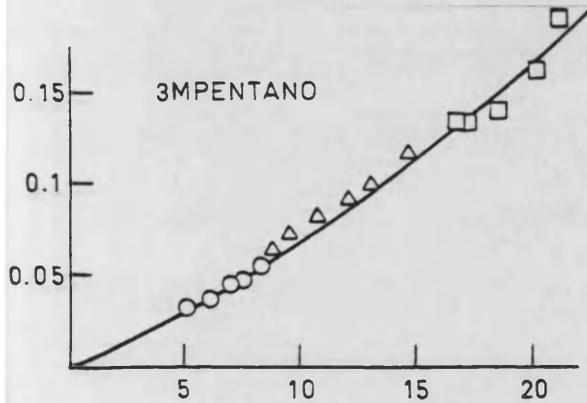
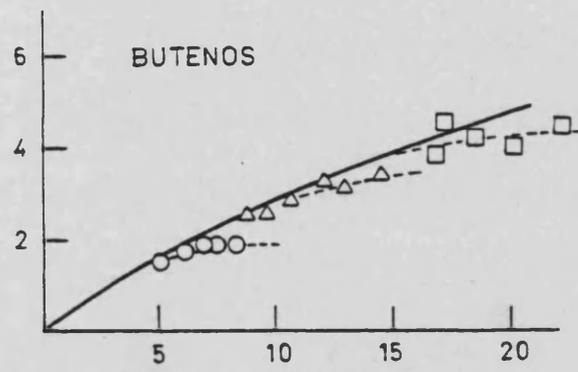
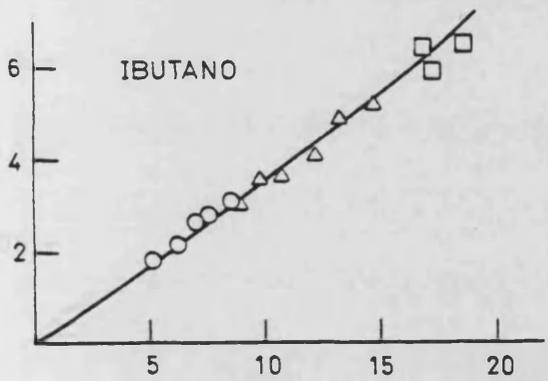
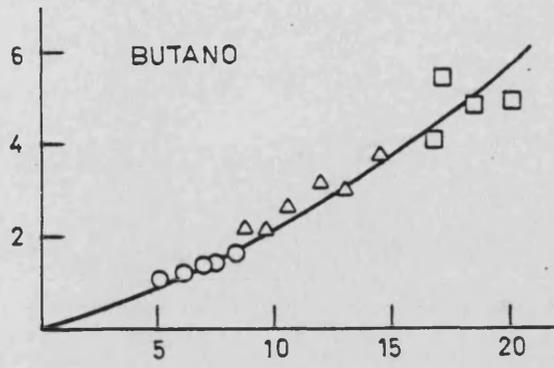
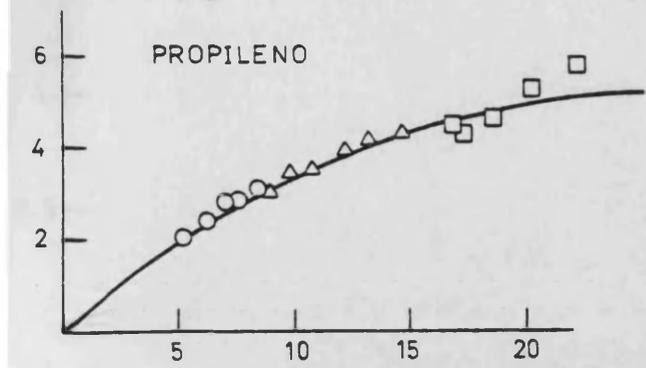


Fig. 9.3 (cont.)

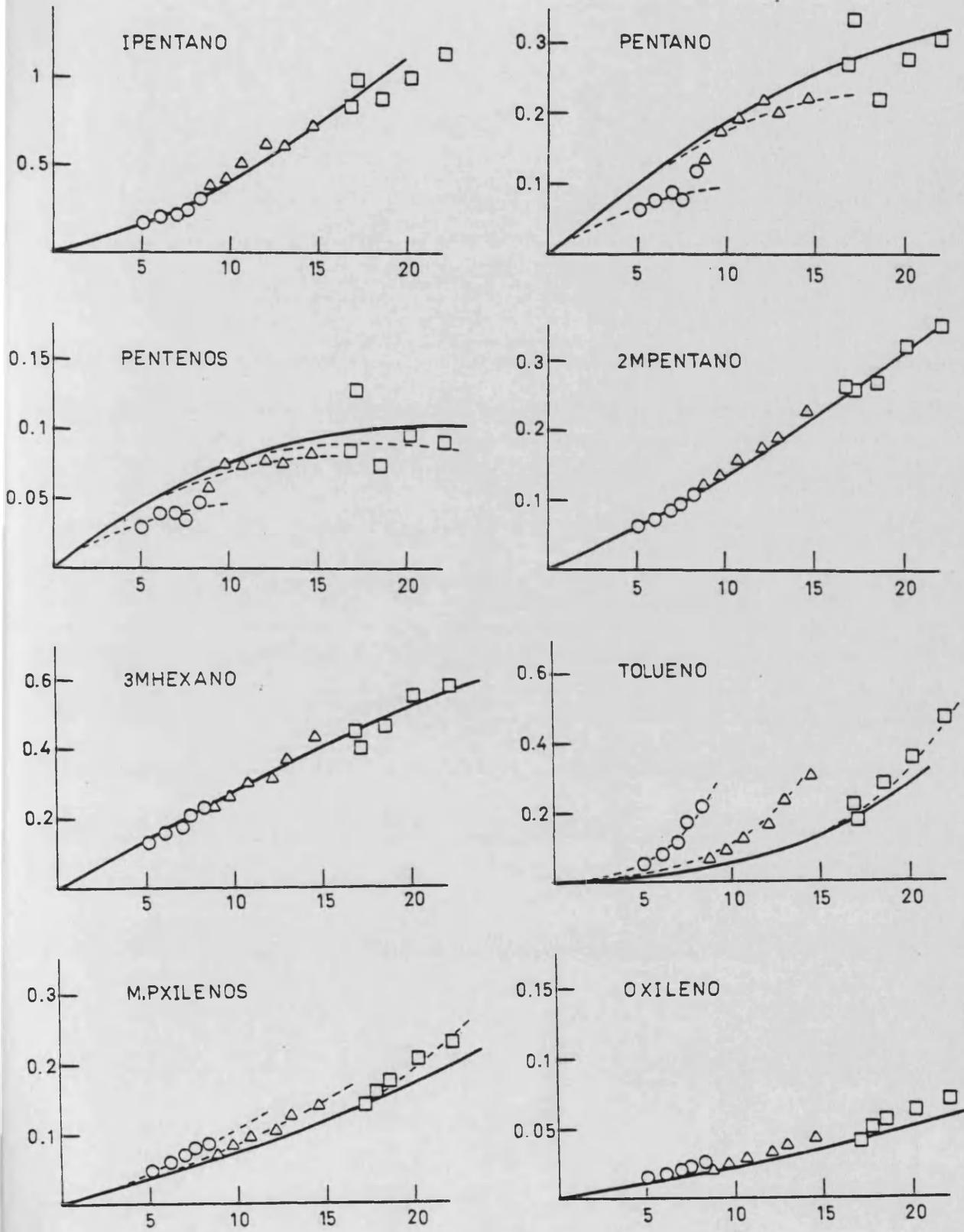


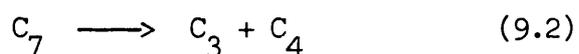
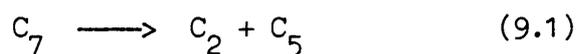
Fig. 9.3. (cont.)

A partir de las OPEs se pudo establecer la naturaleza de los productos de reacción y se obtuvo la selectividad inicial de cada uno de los productos primarios, midiendo la pendiente de la tangente en el origen. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 9.11 y 9.12.

9.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporcionación e isomerización.

De las tablas 9.11 y 9.12 se dedujo que sobre el mismo catalizador concurren reacciones de craqueo e isomerización, pues los isómeros del n-heptano (2 Metilpentano y 3 Metilpentano) aparecían como productos de reacción primarios. Ya que la reacción de isomerización era primaria, su selectividad inicial se pudo calcular con facilidad sumando las selectividades iniciales de los dos productos mencionados anteriormente.

Por otra parte, del análisis de los datos presentados en la tabla 9.12, se observó que un mecanismo de craqueo tan sencillo como el representado por las ecuaciones



no explicaba la distribución de productos ni la selectividad inicial obtenida experimentalmente. Como puede apreciarse, la selectividad inicial de la fracción C_5 no coincide con la de la fracción C_2 ni tampoco son iguales las selectividades iniciales de las fracciones C_3 y C_4 . Además de este hecho, la fracción C_6 es un producto primario, que no puede obtenerse a partir de reacciones de craqueo, pues por esta vía se formaría un carbocatión con un solo átomo de carbono que está muy desfavorecido energéticamente.

Como en otros casos (Bolton y Bujalski, 1971; López Agudo y col., 1981; Weisz, 1970) para explicar la distribución de productos en el craqueo

TABLA 9.11

Productos de reacción en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY.

<u>Producto</u>	<u>Tipo</u>
Metano	Secundario estable
Etano	Primario + secundario estable
Etileno	Primario + secundario estable
Propano	Primario + secundario estable
Propileno	Primario inestable
Isobutano	Primario + secundario estable
n-Butano	Primario + secundario estable
Butenos	Primario inestable
Isopentano	Primario + secundario estable
n-Pentano	Primario inestable
Pentenos	Primario inestable
2Metilpentano	Primario + secundario estable
3Metilpentano	Primario + secundario estable
n-Hexano	Primario inestable
Hexenos	Primario + secundario inestable
2Metilhexano	Primario inestable
3Metilhexano	Primario inestable
Tolueno	Secundario estable
xilenos	Primario + secundario estable

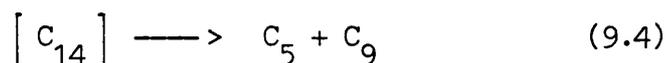
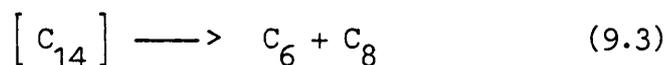
TABLA 9.12

Selectividades iniciales de los productos primarios en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY.

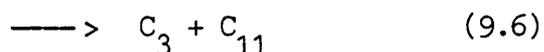
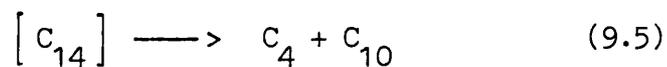
<u>Producto</u>	<u>430°C</u>	<u>450°C</u>	<u>470°C</u>
Etano	0.010	0.013	0.016
Etileno	0.013	0.018	0.022
Propano	0.373	0.364	0.390
Propileno	0.393	0.432	0.435
Isobutano	0.362	0.333	0.351
n-Butano	0.172	0.200	0.200
Butenos	0.296	0.290	0.312
Isopentano	0.046	0.038	0.033
n-Pentano	0.019	0.025	0.020
Pentenos	0.008	0.011	0.009
2Metilpentano	0.016	0.013	0.012
3Metilpentano	0.008	0.007	0.006
n-Hexano	0.009	0.009	0.008
Hexenos	0.013	0.008	0.008
2Metilhexano	0.030	0.028	0.023
3Metilhexano	0.054	0.040	0.032
xilenos	0.011	0.008	0.009

de parafinas se consideró un mecanismo adicional de desproporcionación del reactante. De forma esquemática un mecanismo de este tipo supone una reacción bimolecular por la que dos moléculas de n-heptano se unen para formar una especie $[C_{14}]$ que craquea hacia productos de cadena más corta.

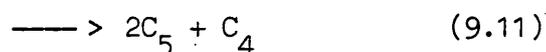
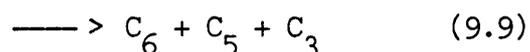
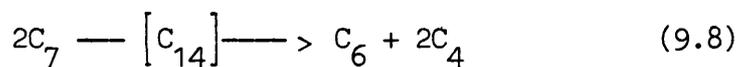
El gran número de reacciones que tienen lugar por la vía de las reacciones de desproporcionación, hace que la determinación cuantitativa de la selectividad inicial de los productos de estas reacciones sea prácticamente imposible. Por esta razón se asumió en primera aproximación que las reacciones



se daban en mayor extensión que las reacciones



De esta forma las reacciones de desproporcionación que se tuvieron en cuenta fueron



ya que se supuso que las especies C_8 y C_9 producidas por las reacciones (9.3) y (9.4), podían craquear a especies de cadena más corta.

En la tabla 9.12 puede verse que la selectividad inicial para la fracción C_2 es mucho más pequeña que la selectividad inicial de las fracciones C_3 y C_4 . Esta observación permitió afirmar que la reacción (9.10) se produce en mucha menor extensión que las reacciones (9.8), (9.9) y (9.11) y si admitimos que la fracción C_2 únicamente proviene de las reacciones de craqueo, el valor de su selectividad inicial será una medida de la selectividad de la reacción a C_2+C_5 (reacción 9.1).

Con estas tres reacciones de desproporcionación y las selectividades iniciales de la tabla 9.12, se pudo calcular la selectividad inicial para las reacciones de craqueo y reacciones de desproporcionación mediante cálculos estequiométricos sencillos.

Si llamamos x_1 , x_2 y x_3 a los grados de avance de las reacciones (9.8), (9.9) y (9.11) respectivamente se pueden establecer las relaciones estequiométricas siguientes:

$$(SIC_5)_D = (SIC_5)_T - (SIC_5)_K = (SIC_5)_T - (SIC_2)_T \quad (9.12)$$

$$(SIC_5)_D = x_2 + 2x_3 \quad (9.13)$$

$$(SIC_6)_D = x_1 + x_2 \quad (9.14)$$

donde SI indica selectividad inicial y los subíndices D, K y T, hacen referencia respectivamente a la desproporcionación, craqueo y total (valor dado en la tabla 9.12) .

Por otra parte, ya que la selectividades iniciales hacia las fracciones C_3 y C_4 obtenidas por craqueo deben coincidir, $(SIC_3)_K = (SIC_4)_K$ se debe cumplir que

$$(SIC_3)_T - (SIC_3)_D = (SIC_4)_T - (SIC_4)_D \quad (9.15)$$

es decir

$$(SIC_3)_T - x_2 = (SIC_4)_T - 2x_1 - x_3 \quad (9.16)$$

Resolviendo de forma analítica las ecuaciones (9.13), (9.14) y (9.16), se pudieron calcular las selectividades para las reacciones de craqueo y desproporcionación del n-heptano, utilizando las expresiones:

$$(SI)_D = 2(x_1 + x_2 + x_3) \quad (9.17)$$

$$(SI)_{KC_2+C_5} = (SIC_2)_T \quad (9.18)$$

$$(SI)_{KC_3+C_4} = (SIC_3)_T - x_2 \quad (9.19)$$

Los valores obtenidos para las tres reacciones paralelas (craqueo, desproporcionación e isomerización) se detallan en la tabla 9.13.

TABLA 9.13

Selectividades iniciales corregidas para las reacciones de craqueo desproporcionación e isomerización del n-heptano sobre una zeolita HY.

Reacción	Selectividad inicial		
	430°C	450°C	470°C
Craqueo C ₂ + C ₅	0.023	0.031	0.038
Craqueo C ₃ + C ₄	0.744	0.776	0.813
Isomerización	0.084	0.068	0.055
Desproporcionación	0.120	0.098	0.080
Selectividad total para las reacciones primarias	0.971	0.973	0.986

A la vista de estos resultados, la suma de las selectividades iniciales de las diferentes reacciones, es la unidad dentro de los límites del error experimental. Este hecho permite afirmar que en una primera aproximación las reacciones (9.8), (9.9) y (9.10), junto con las de craqueo e isomerización, explican adecuadamente los valores de selectividad inicial obtenidos experimentalmente y que se muestran en la tabla 9.12. Respecto a la selectividad inicial de los aromáticos, puede decirse que aunque estos productos resultan ser primarios, se dan en una extensión tan pequeña que no van a modificar prácticamente la selectividad inicial de las reacciones primarias consideradas en la tabla 9.13. Posteriormente se hablará de la posible influencia de estos aromáticos en la formación de parafinas.

9.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano.

Como se ha indicado en un apartado anterior, el estudio cinético de la descomposición del n-heptano se realizó aplicando la teoría general del Tiempo de reacción (Wojciechowski, 1968). En este caso, de acuerdo con las ecuaciones (8.9) y (8.10), una ecuación tal como ésta

$$\zeta = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp \left(-k \left[S_0 \right]^n (1+Gt)^{-N} P \rho_{\text{alimento}} t_f \right) dt \quad (9.20)$$

representará los valores del grado de conversión medio al final de cada experimento.

Una ecuación del tipo (9.20) sólo es aplicable a cinéticas de primer orden y ya se vió en el apartado anterior que sobre el n-heptano concurren paralelamente reacciones de primer orden (craqueo e isomerización) y una reacción de segundo orden (desproporcionación). Sin embargo, a la vista de los resultados presentados en la tabla 9.13 puede decirse que la reacción bimolecular es de mucha menor magnitud que las reacciones de primer orden, por lo que una cinética global de primer orden como la indicada por la ecuación:

$$-r_{\text{n-heptano}} = k_T [S]^n C_A$$

podría explicar, con suficiente aproximación los valores experimentales observados del grado de conversión del n-heptano. En estas circunstancias se propuso como ecuación para desaparición del n-heptano la:

$$\bar{\xi} = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp \left(-k_T [S_0]^n (1+Gt)^{-N} P \rho_{\text{alimento}} t_f \right) dt \quad (9.21)$$

donde k_T representa la constante cinética de desaparición global del n-heptano.

Los valores de las constantes de la ecuación (9.21) se calcularon ajustando a la misma los valores experimentales del grado de conversión presentados en la tabla 9.1. El proceso de cálculo se realizó en un ordenador HP-83, utilizando un método de optimización propuesto por Rosenbrok (Beveridge y Schechter, 1970; Kuester y Mize, 1973). El programa de optimización utilizado se detalla y explica en el apéndice y la función objetivo a minimizar fue la suma de los errores relativos de los valores calculados frente a los experimentales. En la tabla 9.14 se indica el valor de las constantes cinéticas de la ecuación (9.21) para cada una de las temperaturas de reacción.

TABLA 9.14

Parámetros cinéticos (actividad y desactivación) para la "desaparición" del n-heptano sobre una zeolita HY.

	Temperatura		
	430°C	450°C	470°C
$k_T [S_0]^n (\text{m}^3 \text{seg}^{-1} \text{kgcat}^{-1})$	$1.55 \cdot 10^{-1}$	$2.25 \cdot 10^{-1}$	$3.15 \cdot 10^{-1}$
$G (\text{seg}^{-1})$	2.02	2.60	2.73
N	0.81	0.81	0.81
m	2.23	2.23	2.23
$k_d (\text{seg}^{-1})$	1.65	2.11	2.22

Los valores de m y k_d se calcularon a partir de las ecuaciones (8.4) y (8.5) admitiendo que el orden con que intervienen los centros activos del catalizador en la reacción es la unidad ($n=1$). Esta suposición es perfectamente válida pues como se ha visto en la introducción estas reacciones (craqueo, isomerización y desproporcionación) tienen lugar a través de carbocationes que se forman por la adsorción de una molécula de reactante sobre un centro activo.

9.3.1. Comparación entre las conversiones medias calculadas y experimentadas.

En la tabla 9.1 se han indicado los valores del grado de conversión calculados con las constantes propuestas en la tabla 9.14 y la ecuación (9.21). En la figura 9.4 se da una comparación entre los mismos y los valores experimentales. Puede observarse que la concordancia con el modelo propuesto es satisfactoria, habiéndose obtenido un error relativo medio del 10.5%, para el conjunto de las tres temperaturas.

9.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos para el craqueo, isomerización y desproporcionación.

Como ha quedado establecido con anterioridad, en el "craqueo" del *n*-heptano sobre una zeolita HY, tienen lugar otras reacciones iniciales diferentes a ésta. Consecuentemente la velocidad total de desaparición del reactante no puede utilizarse como una medida de la velocidad de la reacción de craqueo y deben considerarse las selectividades iniciales de cada una de las reacciones primarias.

La selectividad inicial de una determinada reacción representa el cociente entre la velocidad inicial de desaparición del reactante a través de esa reacción y la velocidad inicial de desaparición total del mismo.

En nuestro caso, donde se dan de forma paralela tres reacciones de primer orden y una de segundo orden, las selectividades iniciales de cada reacción vendrán determinadas por las ecuaciones:

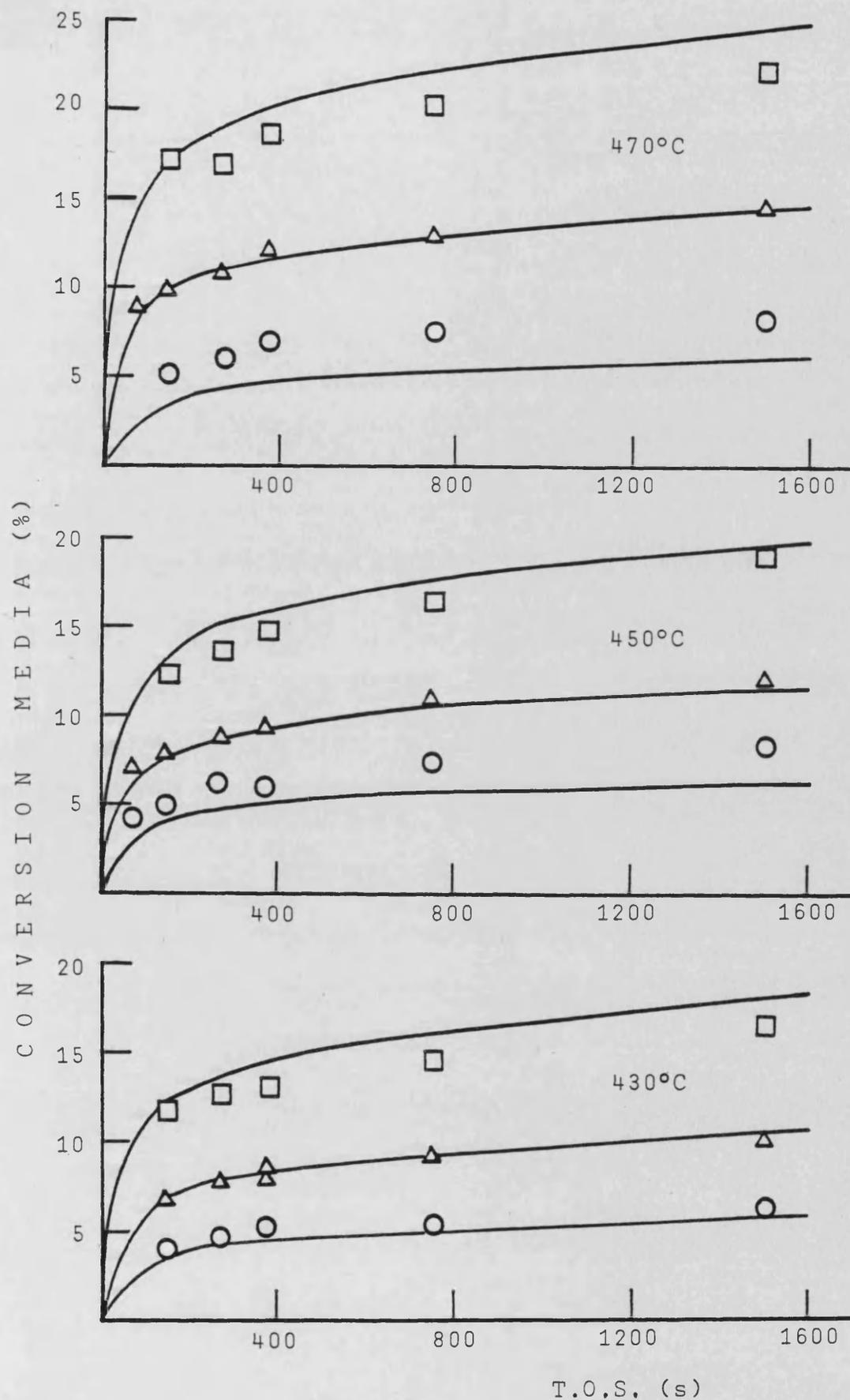


Fig. 9.4. Grados de conversión del n-heptano sobre una zeolita HY. Predicción (-). Puntos experimentales: 430 y 450°C, cat/oil: (O)=0.029, (Δ)=0.058, (□)=0.116; 470°C, cat/oil: (O)=0.0209, (Δ)=0.058, (□)=0.116.

$$SI_{C_2+C_5} = \frac{k_{C_2+C_5} [S_O]}{k_T [S_O]} \quad (9.22)$$

$$SI_{C_3+C_4} = \frac{k_{C_3+C_4} [S_O]}{k_T [S_O]} \quad (9.23)$$

$$SI_{I_{some}} = \frac{k_{i_{som}} [S_O]}{k_T [S_O]} \quad (9.24)$$

$$SI_{desp.} = \frac{k_{desp} [S_O] C_{Ao}}{k_T [S_O]} \quad (9.25)$$

Aplicando estas ecuaciones se pudieron calcular las constantes cinéticas de cada una de las reacciones primarias a partir de las selectividades iniciales (tabla 9.13) y los valores de $k_T [S_O]$ y C_{Ao} . El cálculo de la concentración inicial de reactante (C_{Ao}) se realizó a la temperatura de reacción y a la presión atmosférica a partir de la ecuación de los gases perfectos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9.15.

TABLA 9.15

Constantes cinéticas iniciales para las reacciones primarias en el craqueo de n-heptano sobre una zeolita HY.

$k_i \left[\frac{\text{s}_o}{\text{s}} \right]^*$	430°C	450°C	470°C
Craqueo a C_2+C_5	$3.56 \cdot 10^{-3}$	$6.98 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$
Craqueo a C_3+C_4	$1.15 \cdot 10^{-1}$	$1.75 \cdot 10^{-1}$	$2.56 \cdot 10^{-1}$
Craqueo global **	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-1}$	$2.68 \cdot 10^{-1}$
Isomerización	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$1.53 \cdot 10^{-2}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$
Desproporciónación	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$

* Las unidades de $k_i \left[\frac{\text{s}_o}{\text{s}} \right]$ son $(\text{m}^3)^{n'} / \text{s kgcat.mol}^{n'-1}$ donde n' es el orden de la reacción.

** La constante cinética de craqueo global se obtiene sumando las constantes de craqueo a C_2+C_5 y a C_3+C_4 .

9.3.3. Cálculo de las energías de activación.

Las constantes cinéticas presentadas en la tabla 9.15 se ajustaron a una ecuación de Arrhenius con el fin de calcular las energías de activación y los factores de frecuencia de cada una de las reacciones. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 9.16 y en la figura 9.5. En todos los casos el coeficiente de correlación fue superior a 0.99.

TABLA 9.16

Energías de activación y factores de frecuencia de las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY.

Reacción	n'	Factores de frecuencia* (m ³) ^{n'} / S.kgcat.mol ^{n'-1}	Energía de activación (kcal/mol)
Craqueo a C ₂ +C ₅	1	2.64.10 ⁷	31.8
Craqueo a C ₃ +C ₄	1	3.65.10 ⁵	20.93
Craqueo global	1	4.99.10 ⁵	21.33
Isomerización	1	2.85	7.53
Desproporciónación	2	7.74.10 ⁻²	9.18

* n' es el orden de reacción.

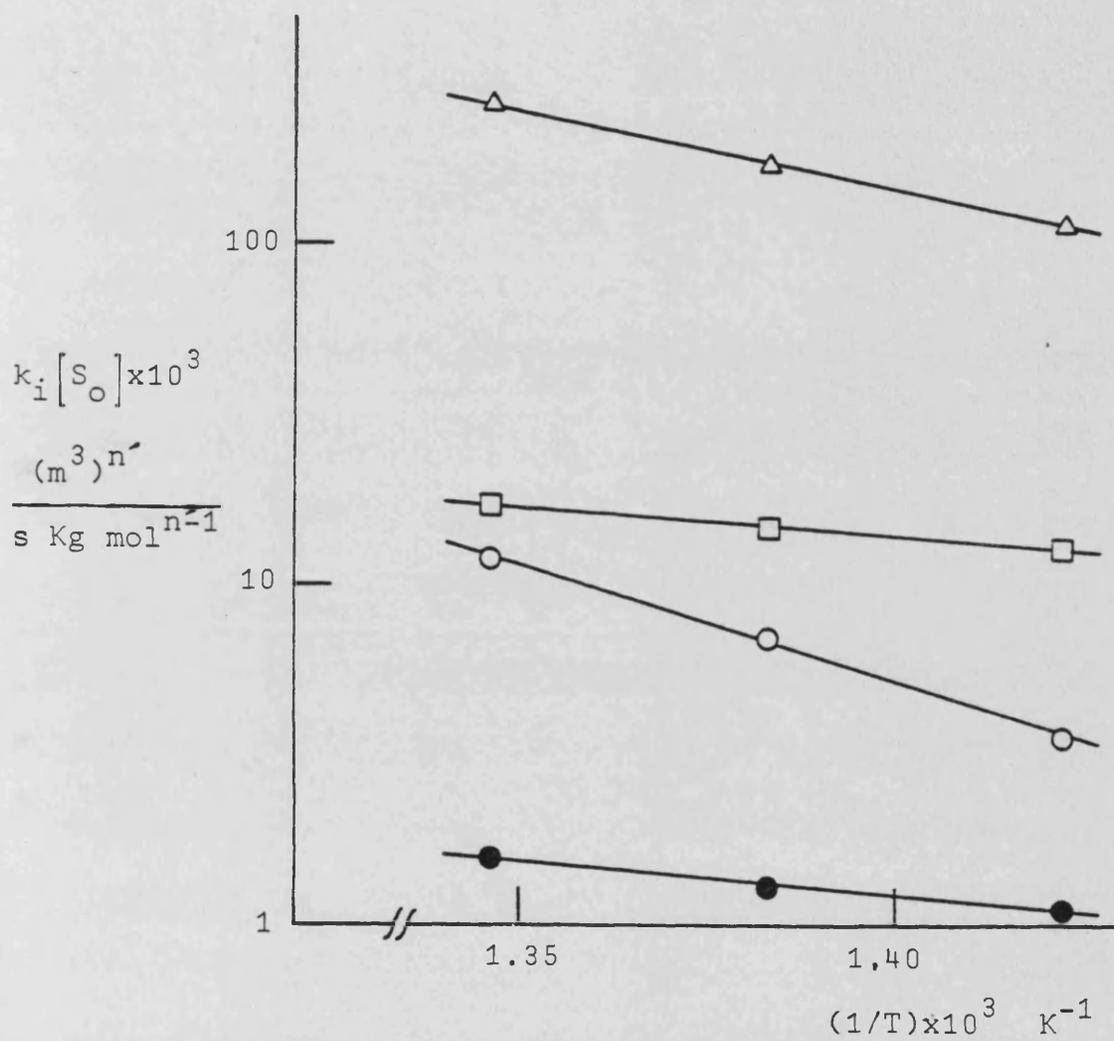


Fig. 9.5. Energías de activación para las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HY. (Δ) craqueo C_3+C_4 ; (\circ) craqueo C_2+C_5 ; (\square) isomerización; (\bullet) desproporción.

10.- CRAQUEO DEL N-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA LaY

El procedimiento de trabajo fue idéntico al utilizado con la zeolita HY. Para este catalizador se efectuaron varias series de experimentos a cat/oil constante alimentando siempre la misma cantidad de reactante (8.625 gr), pero variando la velocidad de alimentación del mismo. La relación cat/oil se modificó cambiando la cantidad de catalizador introducido en el reactor.

El estudio se realizó a tres temperaturas (430, 450 y 470°C). Los resultados correspondientes al grado de conversión medio presentados en la tabla 10.1 fueron obtenidos a partir de los análisis de los productos, siguiendo el método descrito en el apartado 5.3.

El rendimiento y selectividad de los diferentes productos así como la selectividad de las diferentes reacciones, se obtuvieron de forma similar a la indicada en el caso de la zeolita HY. También el estudio cinético y tratamiento de los datos experimentales fue análogo al del catalizador anterior.

10.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad.

Los rendimientos de cada producto frente al grado de conversión para las distintas temperaturas y relaciones cat/oil, se detallan en las tablas 10.2 - 10.10 y se han representado en las figuras 10.1 - 10.3. Las curvas de trazo discontinuo representan series de experimentos realizados a cat/oil constante. Las curvas de trazo continuo que envuelven a los anteriores, constituyen las OPEs.

El comportamiento de cada producto viene tabulado en la tabla 10.11 y fue obtenido a partir de la forma de las OPEs. La selectividad inicial de todos los productos primarios, se calculó midiendo la pendiente de la tangente en el origen de dichas curvas y los resultados vienen dados en la

TABLA 10.1

Conversión media del n-heptano sobre una zeolita LaY a 430, 450 y 470°C.

430°C				450°C				470°C			
cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$
0.2319	150	0.043	0.045	0.0580	749	0.033	0.026	0.1160	150	0.049	0.038
	273	0.054	0.055		1500	0.044	0.032		273	0.061	0.046
	375	0.060	0.060		2727	0.050	0.039		1500	0.100	0.079
	749	0.077	0.074	0.1740	273	0.054	0.054	0.2319	150	0.066	0.072
	1500	0.094	0.090		749	0.078	0.074		273	0.091	0.087
0.3478	150	0.068	0.066	1500	0.090	0.091	375	0.098	0.096		
	273	0.089	0.079	0.3478	75	0.068	0.068	749	0.116	0.119	
	375	0.089	0.087		273	0.112	0.102	1500	0.144	0.145	
	749	0.106	0.106	749	0.147	0.136	0.3478	75	0.065	0.083	
	1500	0.129	0.129	1500	0.173	0.165		150	0.105	0.104	
0.4637	150	0.086	0.086	0.4637	150	0.105	0.110	273	0.124	0.125	
	273	0.104	0.103		273	0.124	0.131	749	0.168	0.168	
	375	0.109	0.113		375	0.134	0.143	1500	0.204	0.203	
	749	0.125	0.136		749	0.160	0.173				
	1500	0.159	0.164		1500	0.193	0.208				

TABLA 10.2

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 430°C y cat/oil=0,2319

T.O.S. (s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.015	0.022	0.032	0.062	0.123
Etano	0.055	0.064	0.093	0.099	0.143
Etileno	0.070	0.090	0.102	0.147	0.201
Propano	1.925	2.377	2.771	3.478	4.475
Propileno	1.623	1.959	2.064	2.330	2.400
Isobutano	1.831	2.230	2.652	3.298	4.128
n-Butano	0.759	0.948	0.987	1.332	1.751
Butenos	1.046	1.273	1.252	1.449	1.497
Isopentano	0.139	0.195	0.201	0.288	0.408
n-Pentano	0.037	0.085	0.058	0.099	0.114
Pentenos	0.023	0.045	0.028	0.040	0.034
2Metilpentano	0.068	0.089	0.105	0.143	0.192
3Metilpentano	0.034	0.043	0.053	0.072	0.097
n-Hexano	0.032	0.036	0.042	0.049	0.051
Hexenos	0.050	0.068	0.076	0.103	0.138
2Metilhexano	0.146	0.197	0.231	0.300	0.432
3Metilhexano	0.183	0.240	0.284	0.370	0.539
Tolueno	0.016	0.028	0.045	0.089	0.162
m,p-xilenos	0.031	0.046	0.059	0.112	0.107
o-xileno	0.008	0.013	0.018	0.103	0.035
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.33	5.42	6.02	7.67	9.38

TABLA 10.3

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 430°C y cat/oil=0.3478

T.O.S. (s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.050	0.126	0.085	0.143	0.234
Etano	0.093	0.210	0.123	0.154	0.235
Etileno	0.124	0.291	0.187	0.254	0.326
Propano	2.968	3.930	3.896	4.788	6.245
Propileno	2.284	2.945	2.759	2.841	2.980
Isobutano	2.582	3.337	3.302	3.952	5.124
n-Butano	1.440	1.885	1.983	2.547	2.951
Butenos	1.665	2.096	1.964	2.079	2.122
Isopentano	0.325	0.335	0.468	0.591	0.682
n-Pentano	0.130	0.168	0.148	0.163	0.163
Pentenos	0.067	0.075	0.069	0.050	0.050
2Metilpentano	0.125	0.173	0.183	0.232	0.289
3Metilpentano	0.061	0.086	0.092	0.117	0.145
n-Hexano	0.050	0.066	0.064	0.071	0.072
Hexenos	0.076	0.099	0.106	0.141	0.175
2Metilhexano	0.213	0.290	0.311	0.419	0.540
3Metilhexano	0.262	0.356	0.386	0.530	0.689
Tolueno	0.039	0.065	0.072	0.145	0.230
m,p-xilenos	0.051	0.084	0.094	0.122	0.161
O-xileno	0.016	0.028	0.028	0.038	0.046
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.80	8.91	8.88	10.64	12.85

TABLA 10.4

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 430°C y cat/oil=0.4637

T.O.S. (s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.033	0.075	0.080	0.153	0.356
Etano	0.067	0.101	0.113	0.162	0.314
Etileno	0.126	0.177	0.190	0.271	0.448
Propano	4.058	5.032	5.275	6.365	8.487
Propileno	2.817	3.304	3.096	3.188	3.293
Isobutano	3.813	4.531	4.826	5.947	7.917
n-Butano	1.431	1.884	1.979	2.176	2.741
Butenos	1.875	2.155	2.943	2.075	2.233
Isopentano	0.344	0.415	0.509	0.521	0.668
n-Pentano	0.138	0.150	0.162	0.151	0.162
Pentenos	0.069	0.065	0.067	0.058	0.045
2Metilpentano	0.160	0.184	0.230	0.263	0.359
3Metilpentano	0.083	0.093	0.115	0.136	0.186
n-Hexano	0.063	0.067	0.072	0.077	0.090
Hexenos	0.093	0.106	0.126	0.150	0.144
2Metilhexano	0.284	0.345	0.406	0.486	0.646
3Metilhexano	0.347	0.417	0.502	0.619	0.849
Tolueno	0.038	0.052	0.070	0.105	0.179
m,p-xilenos	0.067	0.092	0.109	0.138	0.172
o-xileno	0.020	0.026	0.031	0.040	0.066
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	8.58	10.35	10.87	12.54	15.91

TABLA 10.5

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 450°C.

T.O.S.(s)	cat/oil=0.0580			cat/oil=0.1740		
	749	1500	2727	273	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.045	0.067	0.090	0.056	0.125	0.195
Etano	0.124	0.160	0.183	0.139	0.221	0.240
Etileno	0.125	0.152	0.172	0.158	0.255	0.297
Propano	1.206	1.693	1.971	2.249	3.339	3.849
Propileno	1.426	1.751	1.855	2.284	2.806	2.806
Isobutano	1.003	1.380	1.662	1.847	2.746	3.097
n-Butano	0.728	1.028	1.073	1.048	1.679	2.219
Butenos	0.166	1.253	1.341	1.598	1.930	2.054
Isopentano	0.118	0.175	0.192	0.174	0.348	0.431
n-Pentano	0.072	0.081	0.078	0.068	0.134	0.110
Pentenos	0.042	0.042	0.036	0.039	0.056	0.038
2Metilpentano	0.041	0.061	0.072	0.068	0.131	0.167
3Metilpentano	0.020	0.030	0.036	0.035	0.066	0.084
n-Hexano	0.023	0.029	0.030	0.040	0.052	0.053
Hexenos	0.024	0.037	0.052	0.050	0.083	0.107
2Metilhexano	0.069	0.112	0.145	0.146	0.240	0.319
3Metilhexano	0.092	0.144	0.187	0.180	0.299	0.397
Tolueno	0.022	0.058	0.091	0.032	0.096	0.162
m,p-xilenos	0.017	0.036	0.045	0.041	0.077	0.097
o-xileno	0.007	0.011	0.012	0.023	0.025	0.030
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\xi}$ (%)	3.33	4.36	4.95	5.40	7.84	9.03

TABLA 10.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 450°C y cat/oil=0.3478

T.O.S.(s)	75	273	749	1500
<u>Producto</u>				
Metano	0.074	0.150	0.334	0.574
Etano	0.122	0.182	0.305	0.407
Etileno	0.166	0.285	0.443	0.553
Propano	3.142	5.125	7.014	8.603
Propileno	2.458	3.710	4.034	4.081
Isobutano	2.641	4.161	5.595	6.793
n-Butano	1.360	2.430	3.467	4.209
Butenos	1.874	2.655	2.948	3.133
Isopentano	0.288	0.550	0.784	0.929
n-Pentano	0.133	0.212	0.224	0.226
Pentenos	0.070	0.090	0.080	0.058
2Metilpentano	0.079	0.199	0.293	0.365
3Metilpentano	0.052	0.101	0.150	0.188
n-Hexano	0.058	0.077	0.088	0.092
Hexenos	0.053	0.103	0.148	0.122
2Metilhexano	0.138	0.293	0.432	0.541
3Metilhexano	0.175	0.364	0.561	0.717
Tolueno	0.034	0.101	0.246	0.361
m,p-xilenos	0.047	0.117	0.186	0.211
o-xileno	0.013	0.037	0.060	0.065
<u>Conversión</u>				
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.81	11.18	14.74	17.33

TABLA 10.7

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 450°C y cat/oil=0.4637

T.O.S. (s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.076	0.125	0.183	0.320	0.612
Etano	0.111	0.137	0.165	0.241	0.385
Etileno	0.190	0.248	0.294	0.407	0.563
Propano	5.020	5.913	6.643	8.070	10.330
Propileno	3.896	4.197	4.278	4.452	4.661
Isobutano	4.457	5.206	6.169	7.023	9.470
n-Butano	1.835	2.348	2.291	3.246	3.474
Butenos	2.517	2.783	2.697	3.049	3.074
Isopentano	0.365	0.497	0.457	0.705	0.719
Pentano	0.173	0.197	0.174	0.213	0.189
Pentenos	0.088	0.090	0.078	0.080	0.061
2Metilpentano	0.167	0.217	0.230	0.305	0.365
3Metilpentano	0.090	0.116	0.118	0.154	0.192
n-Hexano	0.088	0.098	0.082	0.085	0.095
Hexenos	0.102	0.118	0.114	0.152	0.175
2Metilhexano	0.262	0.320	0.368	0.466	0.588
3Metilhexano	0.311	0.397	0.456	0.594	0.769
Tolueno	0.046	0.085	0.124	0.167	0.248
m,p-xilenos	0.082	0.110	0.152	0.165	0.210
o-xileno	0.024	0.033	0.041	0.082	0.067
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	10.52	12.36	13.38	16.03	19.26

TABLA 10.8

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 470°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	150	273	1500
<u>Producto</u>			
Metano	0.147	0.141	0.359
Etano	0.351	0.278	0.468
Etileno	0.339	0.323	0.557
Propano	2.029	2.579	4.568
Propileno	2.365	2.899	4.139
Isobutano	1.539	2.015	4.005
n-Butano	0.902	1.086	1.711
Butenos	1.691	2.022	2.402
Isopentano	0.122	0.136	0.266
n-Pentano	0.069	0.073	0.123
Pentenos	0.043	0.049	0.056
2Metilpentano	0.042	0.055	0.123
3Metilpentano	0.022	0.031	0.067
n-Hexano	0.025	0.042	0.061
Hexenos	0.019	0.042	0.077
2Metilhexano	0.069	0.097	0.210
3Metilhexano	0.074	0.103	0.243
Tolueno	0.026	0.017	0.107
m,p-xilenos	0.023	0.027	0.080
o-xileno	0.008	0.007	0.027
<u>Conversión</u>			
media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.93	6.05	9.99

TABLA 10.9

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 470°C y cat/oil=0.2319

T.C.S. (s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.091	0.133	0.155	0.255	0.463
Etano	0.188	0.231	0.241	0.303	0.390
Etileno	0.226	0.289	0.317	0.398	0.530
Propano	2.991	4.046	4.487	5.530	7.038
Propileno	3.003	3.884	4.116	4.429	4.765
Isobutano	2.377	3.224	3.732	4.742	6.117
n-Butano	1.217	1.702	1.765	2.153	2.659
Butenos	1.937	2.693	2.616	2.806	3.011
Isopentano	0.189	0.293	0.300	0.377	0.541
n-Pentano	0.122	0.170	0.173	0.129	0.184
Pentenos	0.065	0.094	0.085	0.058	0.067
2Metilpentano	0.072	0.111	0.125	0.161	0.238
3Metilpentano	0.040	0.060	0.069	0.086	0.121
n-Hexano	0.049	0.069	0.072	0.071	0.070
Hexenos	0.048	0.070	0.077	0.091	0.112
2Metilhexano	0.113	0.169	0.190	0.263	0.364
3Metilhexano	0.121	0.191	0.223	0.308	0.451
Tolueno	0.021	0.078	0.058	0.112	0.197
m,p-xilenos	0.031	0.054	0.073	0.100	0.158
o-xileno	0.010	0.017	0.024	0.032	0.051
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.61	9.10	9.78	11.64	14.40

TABLA 10.10

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY a 470°C y cat/oil=0.3478

T.O.S. (s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.118	0.170	0.249	0.486	0.900
Etano	0.189	0.228	0.283	0.397	0.620
Etileno	0.226	0.330	0.417	0.566	0.790
Propano	2.945	4.533	5.885	7.988	10.006
Propileno	2.539	3.954	4.614	5.043	5.345
Isobutano	2.275	3.413	4.547	6.199	7.711
n-Butano	1.382	2.464	2.759	3.930	4.904
Butenos	1.900	3.188	3.130	3.700	4.176
Isopentano	0.263	0.486	0.596	0.843	1.081
n-Pentano	0.140	0.245	0.257	0.269	0.304
Pentenos	0.062	0.118	0.113	0.103	0.102
2Metilpentano	0.078	0.148	0.203	0.303	0.387
3Metilpentano	0.041	0.078	0.103	0.154	0.197
n-Hexano	0.042	0.084	0.084	0.095	0.103
Hexenos	0.033	0.083	0.093	0.130	0.151
2Metilhexano	0.092	0.183	0.183	0.390	0.470
3Metilhexano	0.119	0.227	0.326	0.501	0.605
Tolueno	0.030	0.066	0.121	0.289	0.450
m,p-xilenos	0.042	0.082	0.131	0.199	0.254
o-xileno	0.013	0.024	0.034	0.057	0.087
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.46	10.54	12.42	16.76	20.40

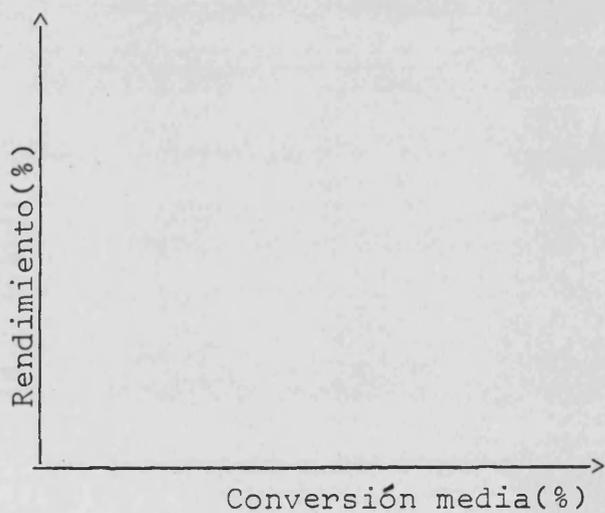
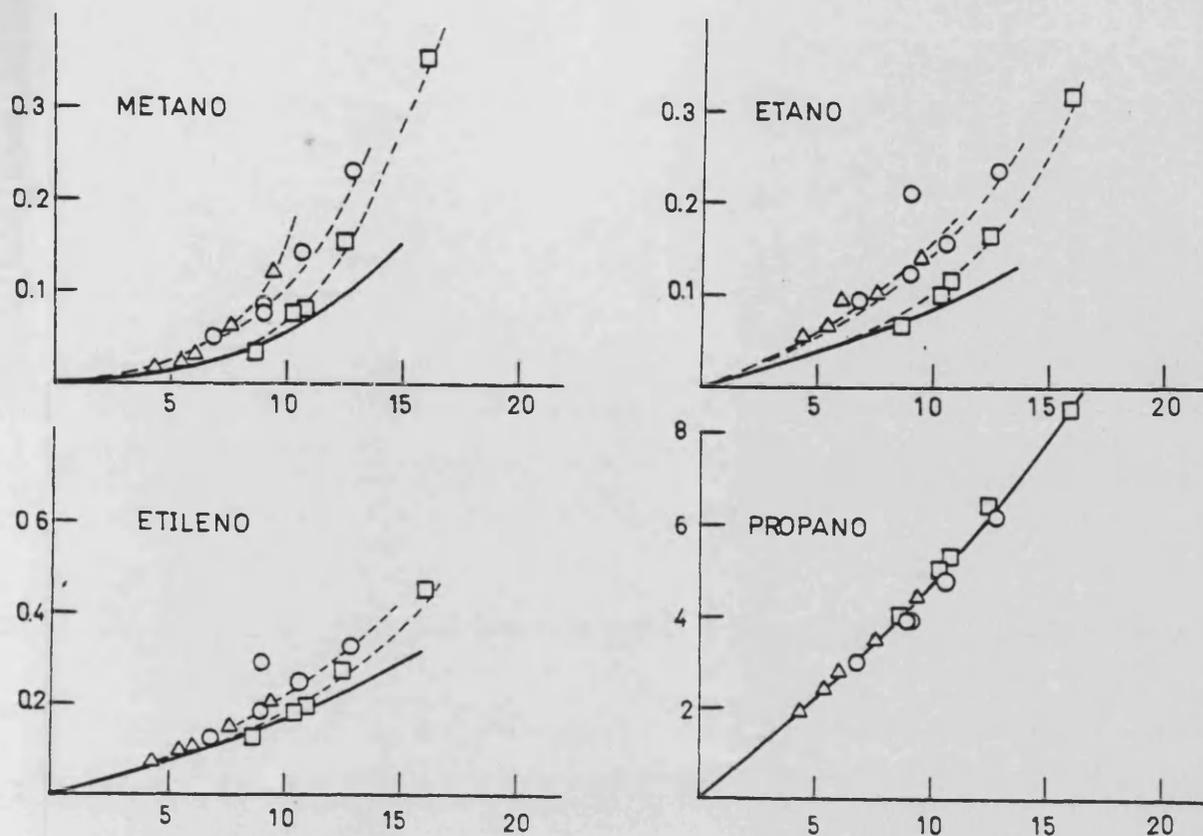


Fig. 10.1. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita LaY a 430°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (Δ) cat/oil=0.2319; (O) cat/oil=0.3478; (\square) cat/oil=0.4637.

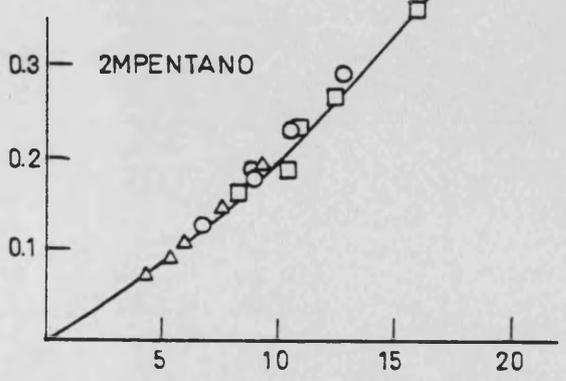
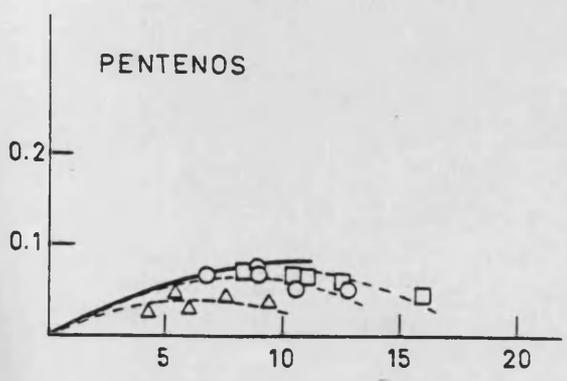
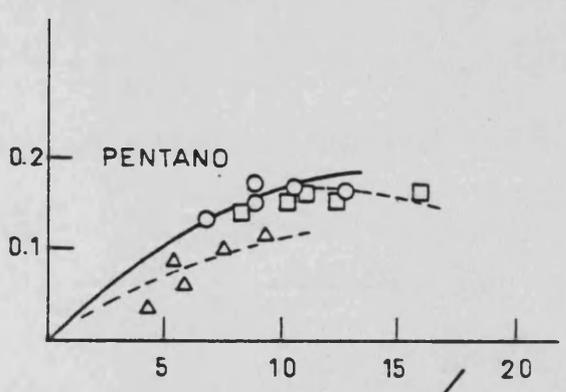
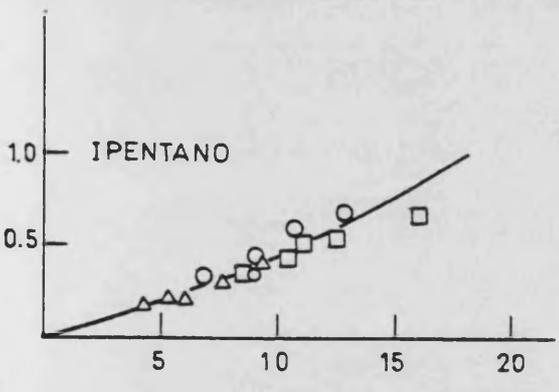
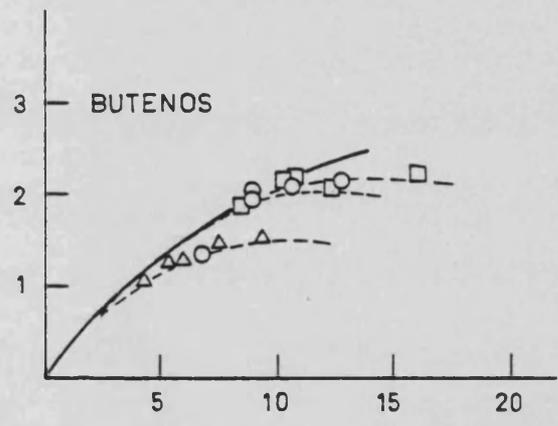
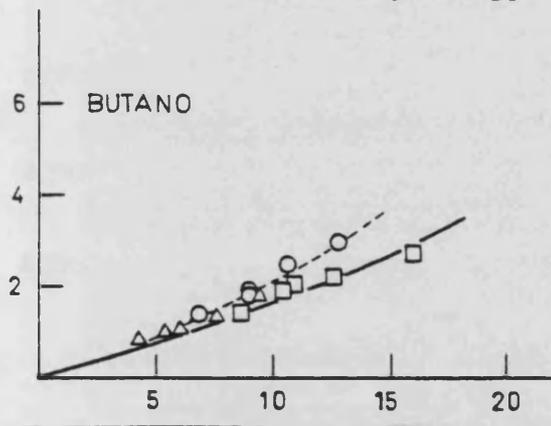
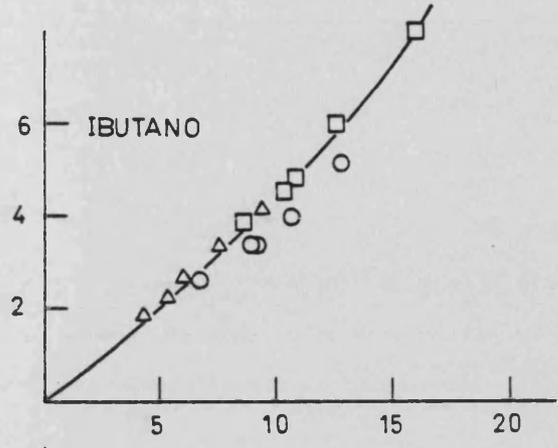
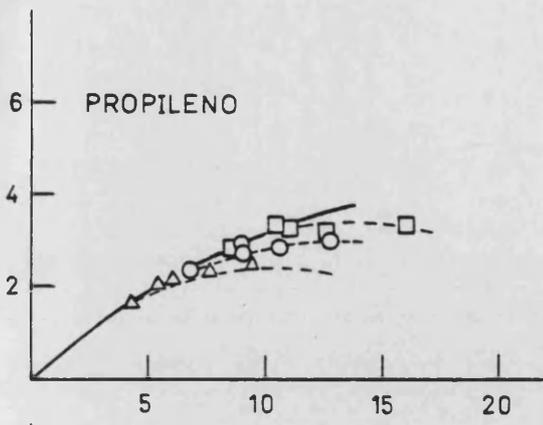


Fig. 10.1 (cont.)

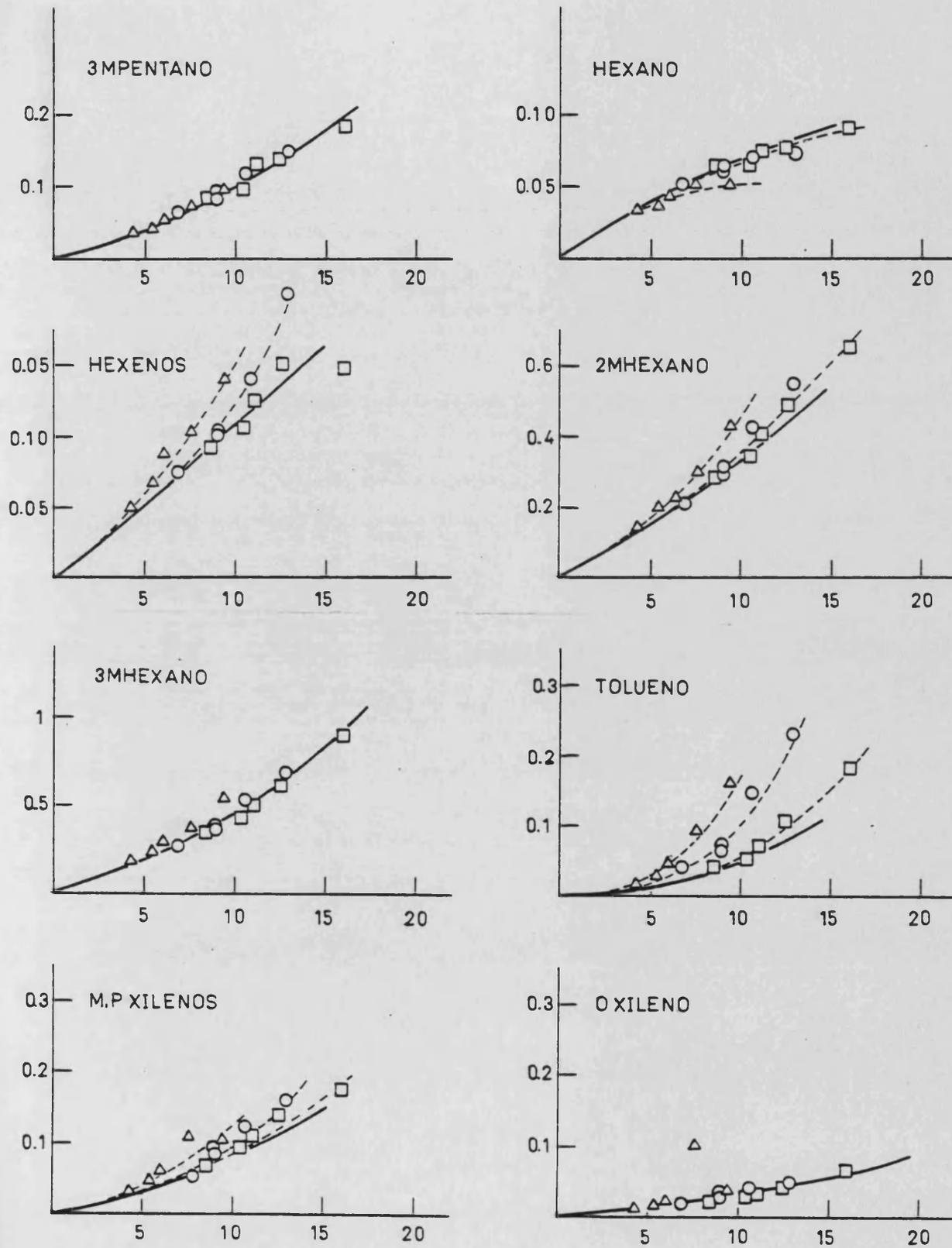


Fig. 10.1 (cont.)

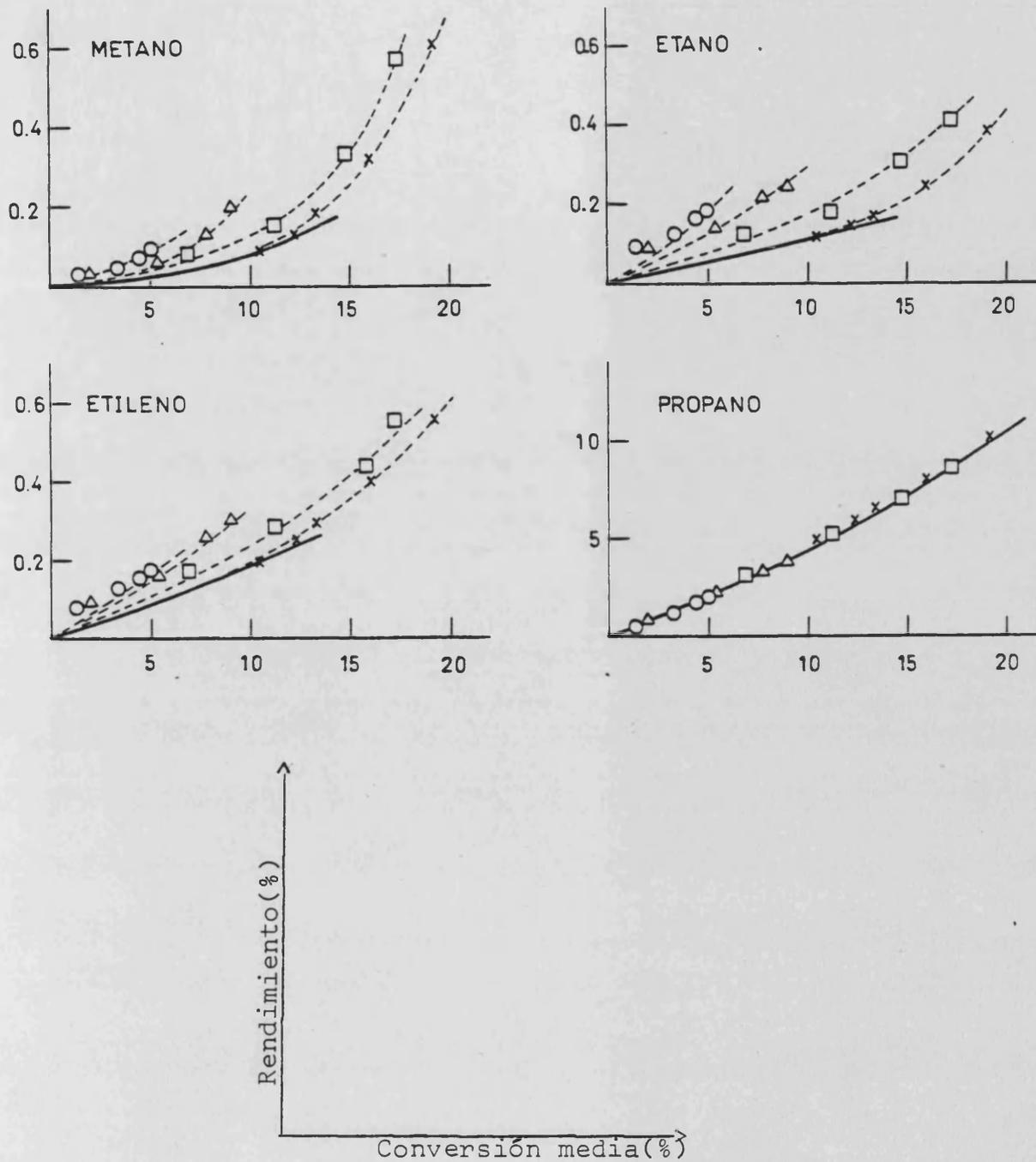


Fig. 10.2. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita LaY a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0580; (Δ) cat/oil=0.1740; (□) cat/oil=0.3478; (x) cat/oil=0.4637.

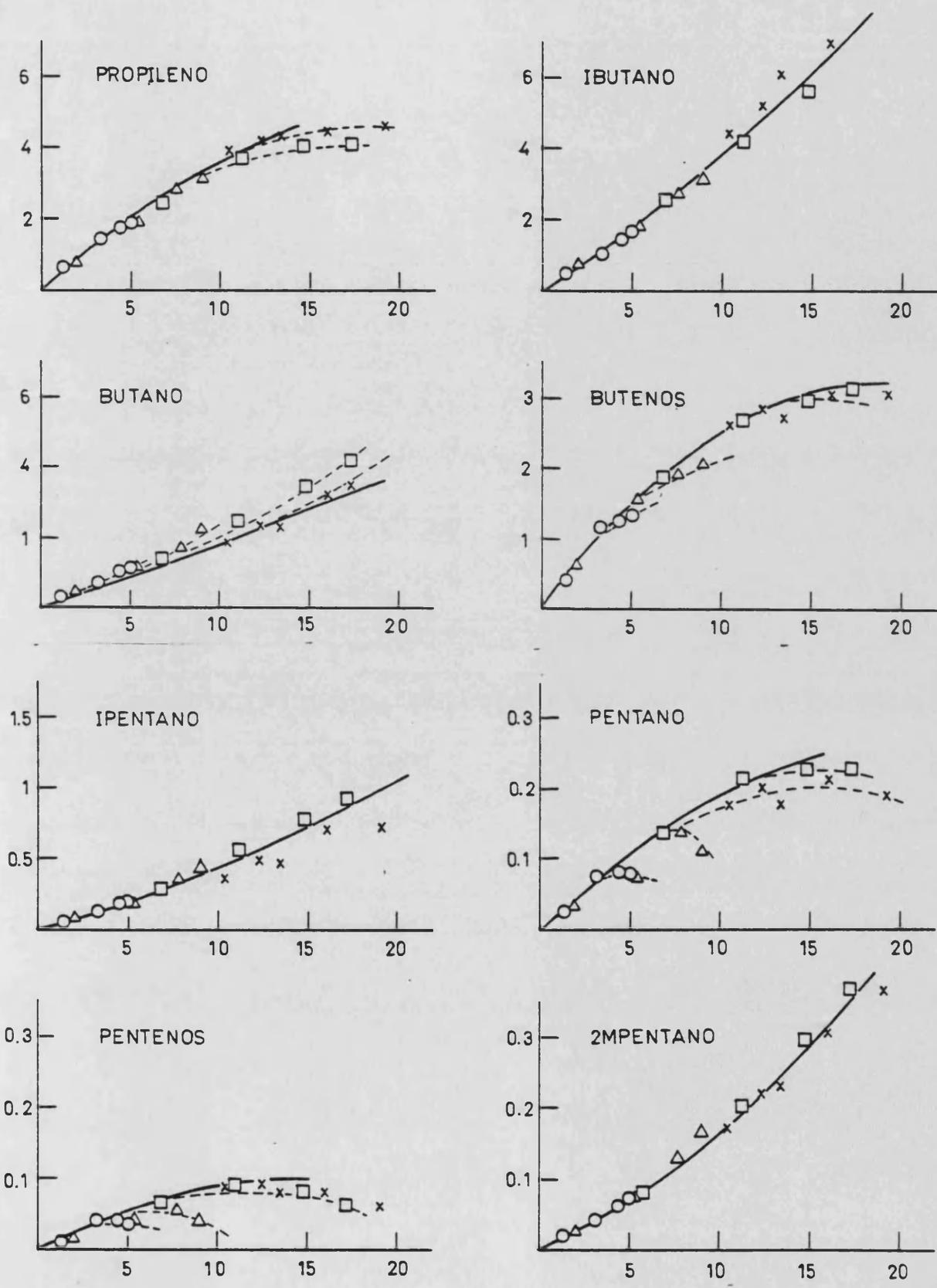


Fig. 10,2 (cont.)

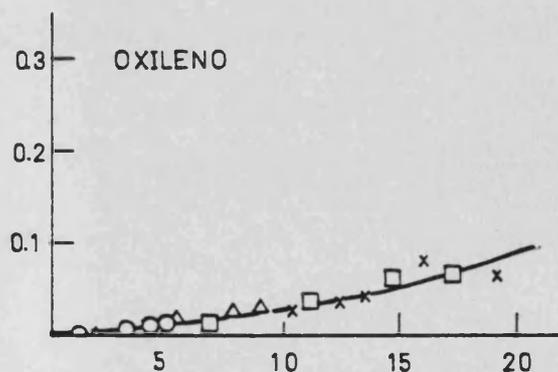
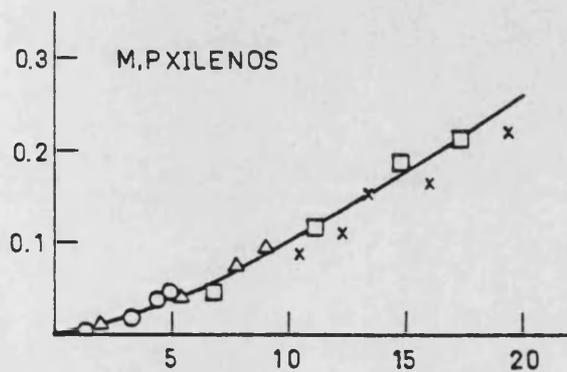
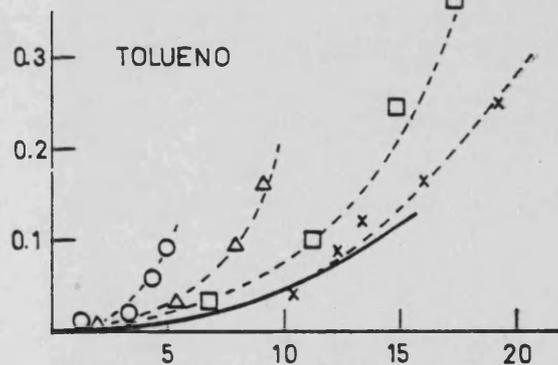
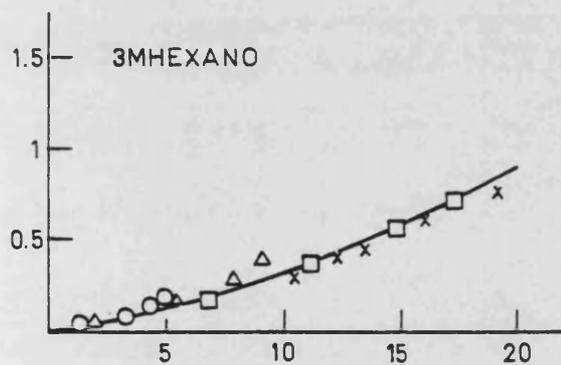
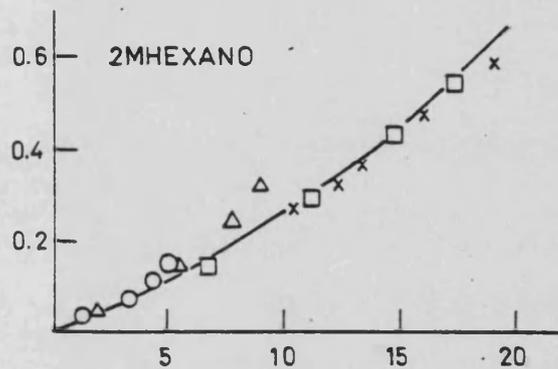
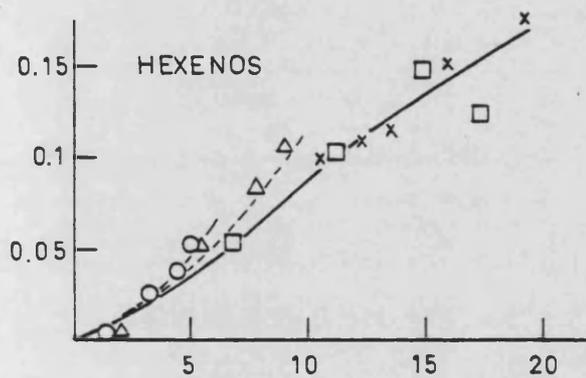
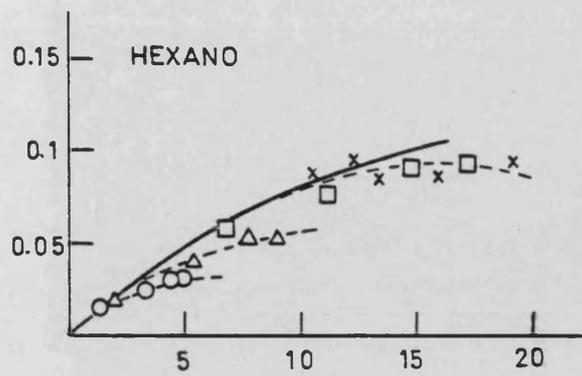
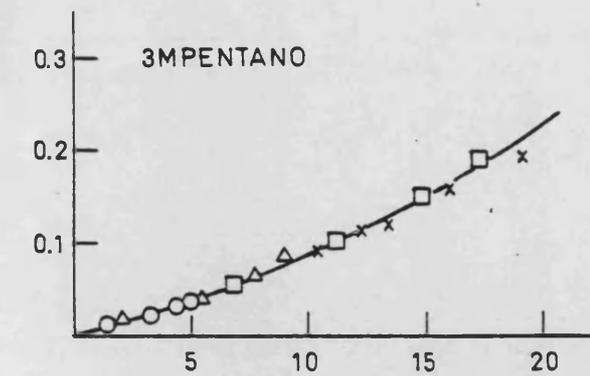


Fig. 10.2 (cont.)

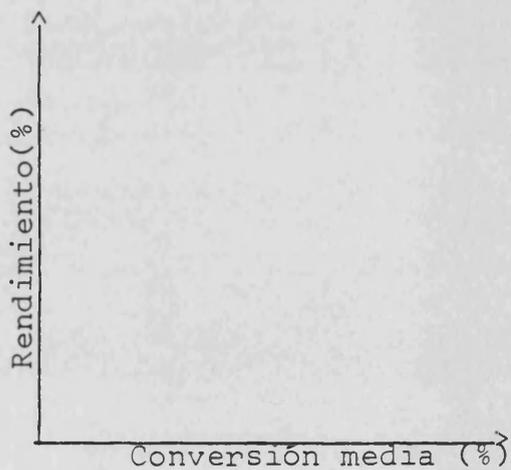
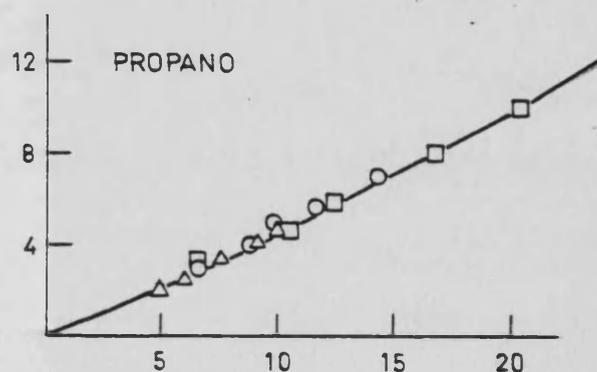
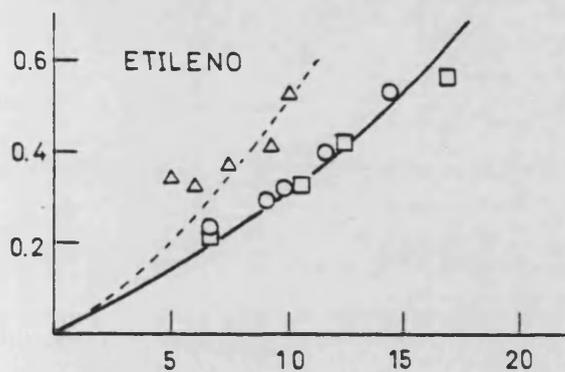
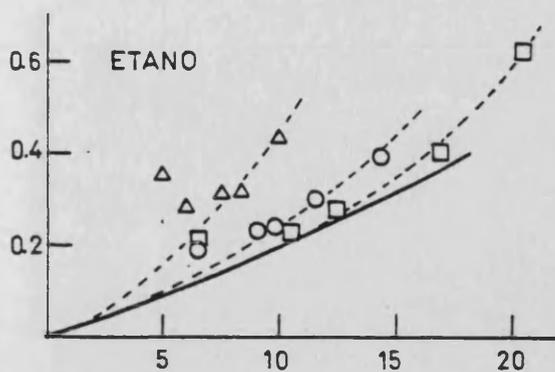
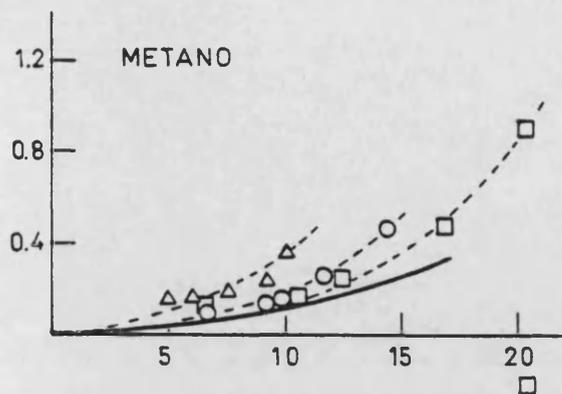


Fig. 10.3. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita LaY a 470°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (Δ) cat/oil=0.1160; (○) cat/oil=0.2319; (□) cat/oil=0.3478

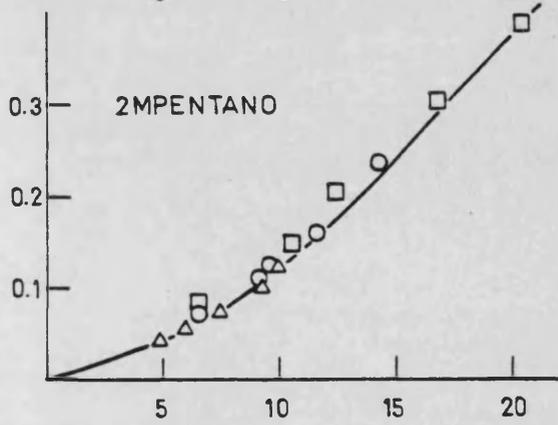
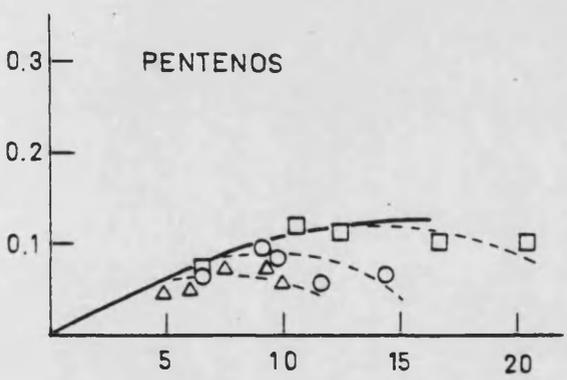
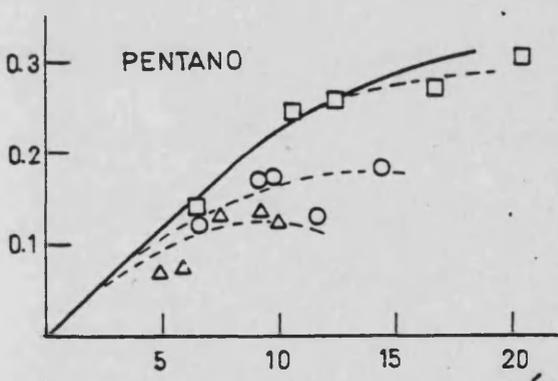
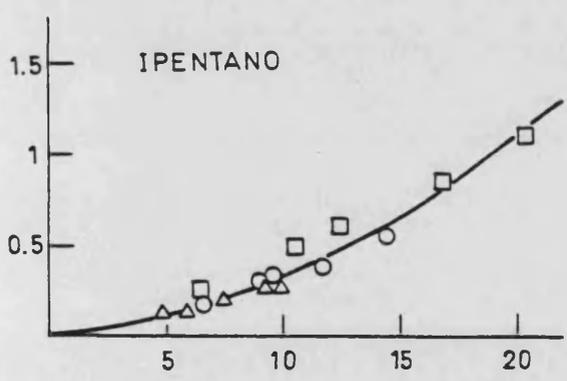
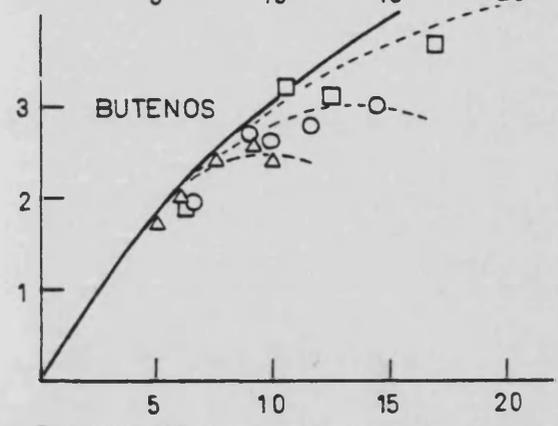
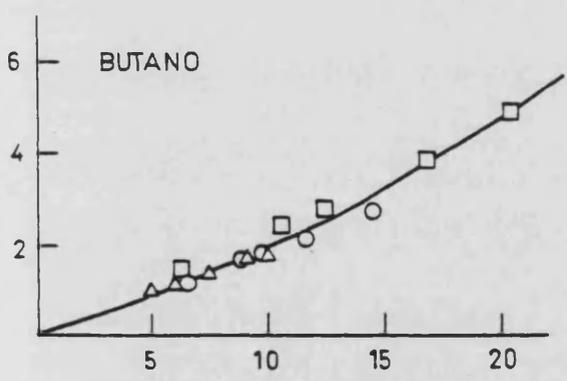
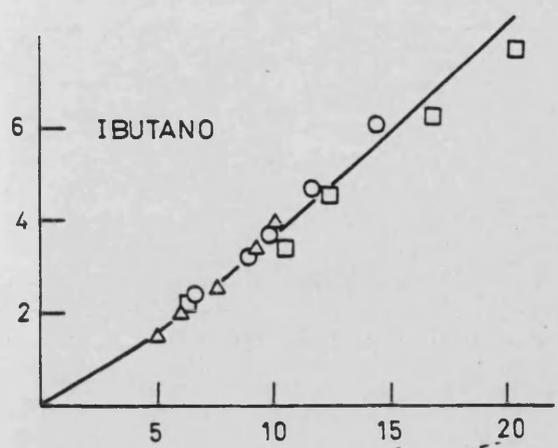
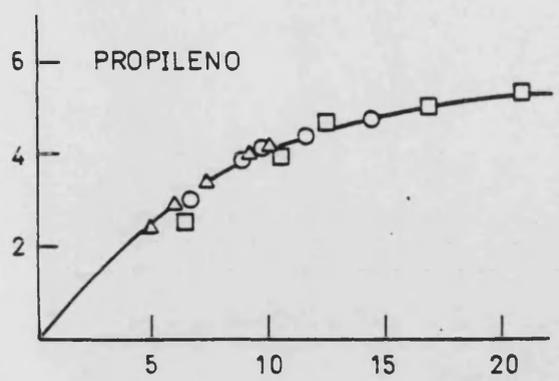


Fig. 10.3 (cont.)

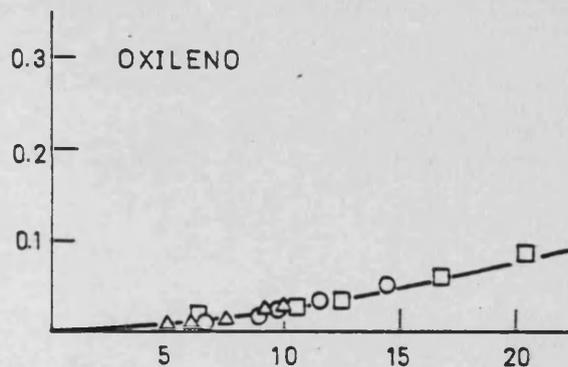
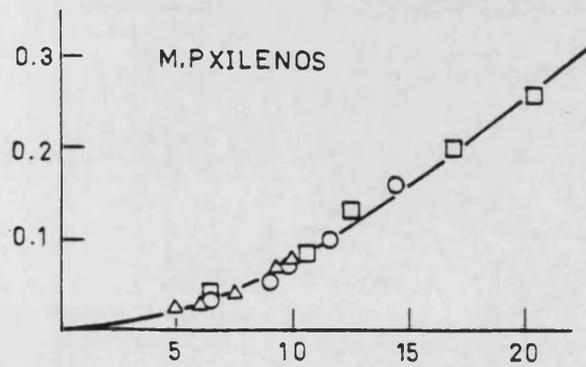
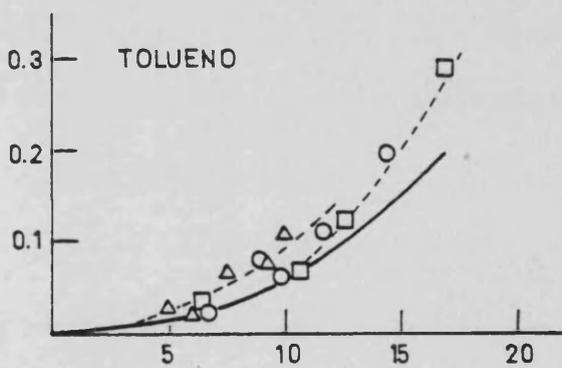
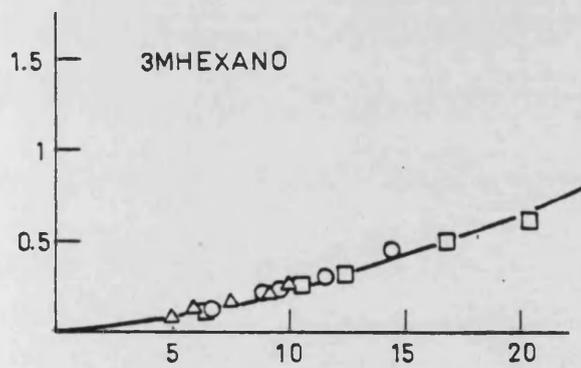
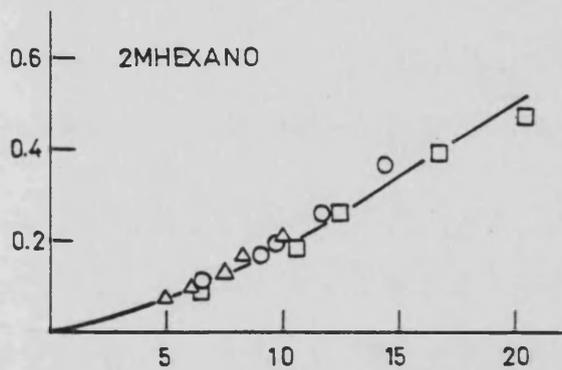
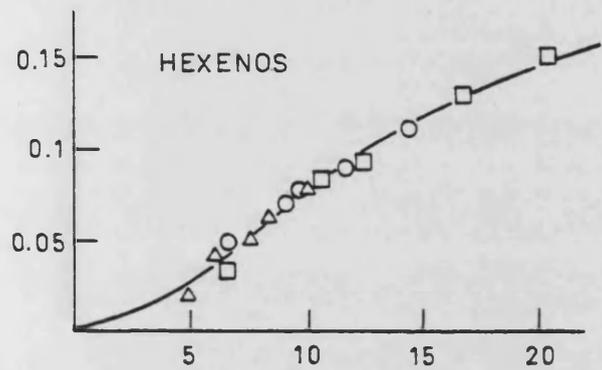
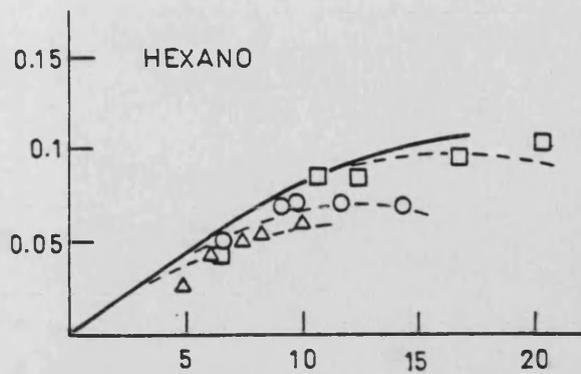
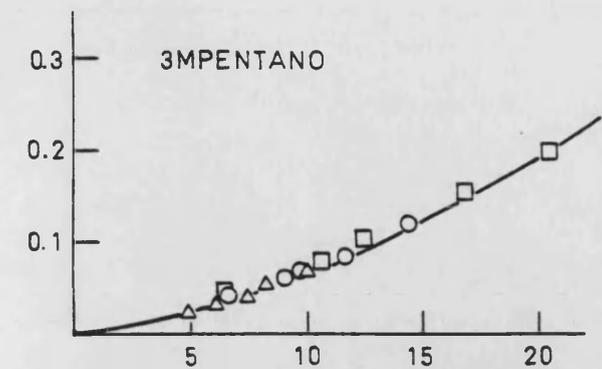
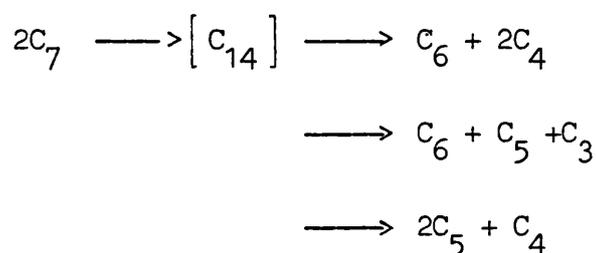


Fig. 10.3 (cont.)

tabla 10.12.

10.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporciónación e isomerización.

En los datos presentados en la tabla 10.12, pueden apreciarse las mismas anomalías que en el caso de la zeolita HY. Por esta razón se propuso un mecanismo de desproporciónación para el n-heptano análogo al anterior, representado por las reacciones:



Mediante este procedimiento se pudo calcular la selectividad, para las reacciones de craqueo y desproporciónación, aplicando las ecuaciones (9.17), (9.18), (9.19), tal como se vio en el apartado 9.2.

Además de estas dos reacciones, la isomerización es también una reacción primaria, puesto que los isómeros del n-heptano aparecen como productos primarios en las tablas 10.11 y 10.12. La selectividad inicial de esta reacción se calculó sumando las selectividades iniciales del 2Metilhexano y 3Metilhexano.

En la tabla 10.13 aparecen los valores de las selectividades iniciales para las reacciones primarias del n-heptano sobre una zeolita LaY. También en este caso la suma de todas ellas está próxima a la unidad, por lo que se puede afirmar que un mecanismo compuesto por desproporción, craqueo e isomerización, puede explicar satisfactoriamente los valores experimentales de la tabla 10.12.

TABLA 10.11

Productos de reacción en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY.

<u>Producto</u>	<u>Tipo</u>
Metano	Secundario estable
Etano	Primario + secundario estable
Etileno	Primario + secundario estable
Propano	Primario + secundario estable
Propileno	Primario inestable
Isobutano	Primario + secundario estable
n-Butano	Primario + secundario estable
Butenos	Primario inestable
Isopentano	Primario + secundario estable
n-Pentano	Primario inestable
Pentenos	Primario inestable
2Metilpentano	Primario + secundario estable
3Metilpentano	Primario + secundario estable
n-Hexano	Primario inestable
Hexenos	Primario + secundario inestable
2Metilhexano	Primario + secundario estable
3Metilhexano	Primario + secundario estable
Tolueno	Secundario estable
m,p-xilenos	Primario + secundario estable
o-xileno	Secundario estable

TABLA 10.12

Selectividades iniciales de los productos primarios en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY

<u>Producto</u>	<u>430°C</u>	<u>450°C</u>	<u>470°C</u>
Etano	0.008	0.010	0.013
Etileno	0.013	0.016	0.023
Propano	0.402	0.417	0.420
Propileno	0.427	0.443	0.470
Isobutano	0.375	0.328	0.306
n-Butano	0.143	0.185	0.190
Butenos	0.292	0.338	0.380
Isopentano	0.038	0.032	0.025
n-Pentano	0.022	0.021	0.025
Péntenos	0.013	0.012	0.014
2Metilpentano	0.013	0.010	0.009
3Metilpentano	0.007	0.006	0.004
n-Hexano	0.009	0.009	0.009
Hexenos	0.010	0.005	0.003
2Metilhexano	0.024	0.020	0.016
3Metilhexano	0.034	0.023	0.018
xilenos	0.040	0.035	0.020

TABLA 10.13

Selectividades iniciales de las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY.

Reacción	430 C	450 C	470 C
Craqueo C_2+C_5	0.021	0.026	0.036
Craqueo C_3+C_4	0.794	0.833	0.868
Isomerización	0.058	0.043	0.034
Desproporciónación	0.095	0.072	0.056
Selectividad total de las reacciones primarias	0.968	0.974	0.994

10.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano.

En este caso también, las reacciones primarias de primer orden se dan en una extensión mucho mayor que la reacción bimolecular de desproporciónación. En estas circunstancias una cinética de orden uno, deberá ajustar los datos experimentales de desaparición total del reactante, sin excesivo error adicional. Por esta razón se propuso para el grado de conversión medio experimental una ecuación tal como la (9.21), y las constantes cinéticas de la misma se obtuvieron de igual manera a la descrita para la zeolita HY (apartado 9.3). Los valores de estas constantes vienen dados en la tabla 10.14. En la misma aparecen los parámetros m y k_d que fueron calculados considerando un valor de $n=1$ y aplicando las ecuaciones (8.4) y (8.5).

TABLA 10.14

Parámetros cinéticos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY.

	Temperatura		
	430°C	450°C	470°C
$k_T [S_o] \text{ (m}^3 \text{ seg}^{-1} \text{ kgcat}^{-1}\text{)}$	$2.06 \cdot 10^{-2}$	$3.26 \cdot 10^{-2}$	$4.68 \cdot 10^{-2}$
$G \text{ (seg}^{-1}\text{)}$	3.19	4.37	5.67
N	0.68	0.67	0.66
m	2.47	2.49	2.57
$k_d \text{ (seg}^{-1}\text{)}$	2.17	2.93	3.47

10.3.1. Comparación entre los valores experimentales y calculados del grado de conversión medio.

En la tabla 10.1 y la figura 10.4 se muestra una comparación entre las conversiones medias experimentales y las calculadas con las constantes de la tabla 10.14. La bondad del método propuesto es elevada, a las tres temperaturas estudiadas, habiéndose obtenido para los valores calculados un error relativo medio del 6.8%.

10.3.2. Determinación de los parámetros cinéticos para el craqueo, isomerización y desproporciónación.

Teniendo en cuenta lo indicado en el apartado 9.3.2. y las selectividades iniciales de la tabla 10.13, se pudo calcular las constan-

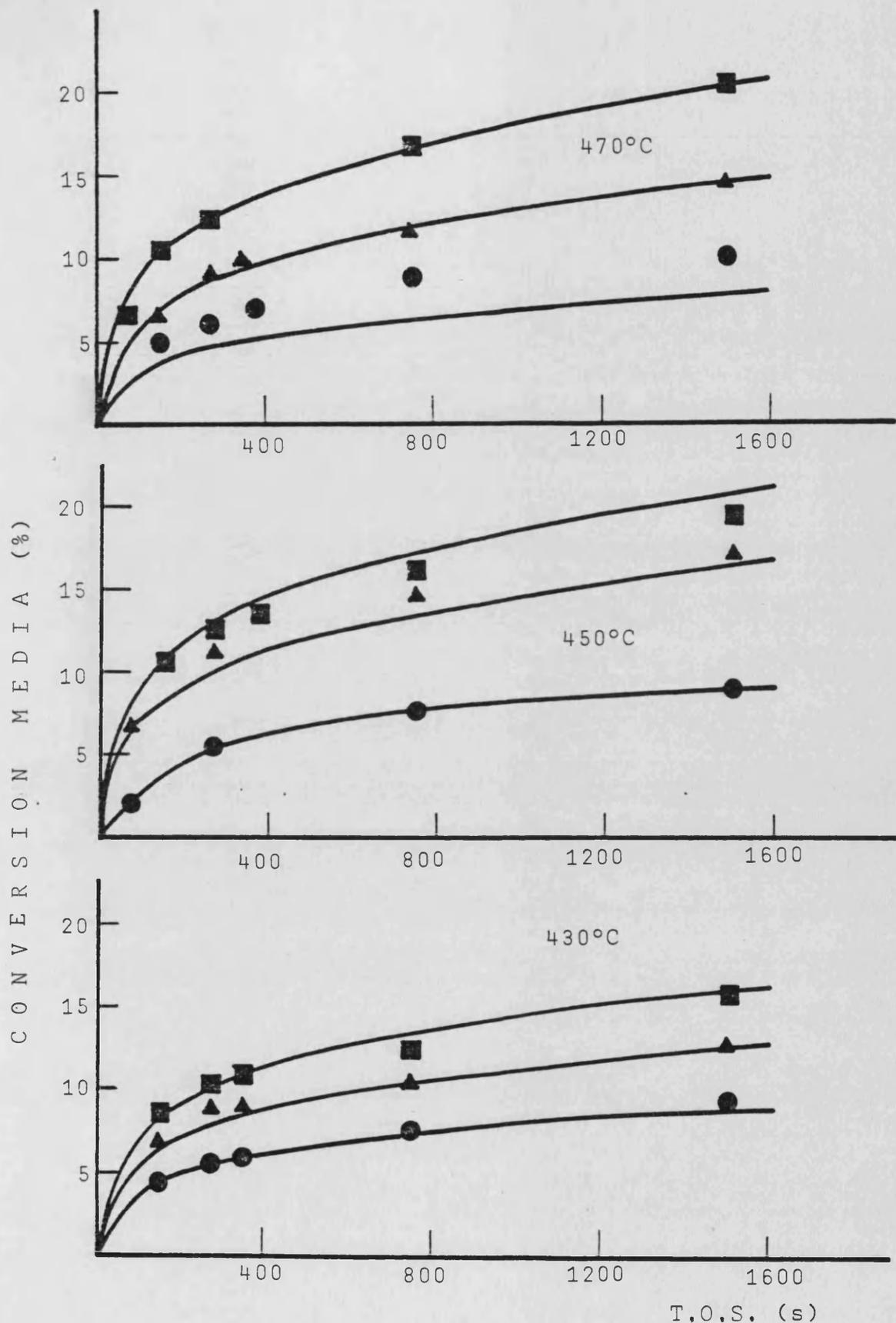


Fig. 10.4. Grados de conversión en el craqueo del n-heptano sobre la zeólita LaY. (-) Predicción del modelo. Puntos experimentales: 430°C cat/oil (●)=0,2319, (▲)=0,3478, (■)=0,4637; 450°C cat/oil(●)=0,1740, (▲)=0,3478, (■)=0,4639; 470°C cat/oil(●)=0,1160, (▲)=0,2319, (■)=0,3478

tes cinéticas de los procesos de craqueo, desproporcionación e isomerización. Los valores de las mismas se presentan en la tabla 10.15.

10.3.3. Cálculo de las energías de activación.

Las constantes cinéticas de la tabla 10.15 se ajustaron a una ecuación de Arrhenius para calcular los factores de frecuencia y las energías de activación. Los resultados se detallan en la tabla 10.16 y figura 10.5. En todos los casos el coeficiente de correlación fue superior a 0.99

TABLA 10.15

Constantes cinéticas para las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY.

$k_i [s_o]^{*}$	Temperaturas		
	430°C	450°C	470°C
Craqueo a C_2+C_5	$4.33 \cdot 10^{-4}$	$8.47 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$
Craqueo C_3+C_4	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	$4.06 \cdot 10^{-2}$
Craqueo global **	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$4.23 \cdot 10^{-2}$
Isomerización	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$
Desproporcionación	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-4}$

* $(m^3)^{n'}/seg \text{ kgcat mol}^{n'-1}$; n'orden de reacción

~~**~~ suma de craqueo a C_2+C_5 y C_3+C_4

TABLA 10.16

Factores de frecuencia y energías de activación para la zeolita
LaY en el craqueo del n-heptano.

Reacción	n'	Factor de frecuencia (m ³) ^{n'} / seg kgcat mol ^{n'-1}	Energía de activación kcal/mol.
Craqueo a C ₂ +C ₅	1	4.64.10 ⁷	35.53
Craqueo a C ₃ +C ₄	1	4.06.10 ⁵	23.80
Craqueo global	1	5.46.10 ⁵	24.17
Isomerización	1	2.50.10 ⁻¹	7.47
Desproporciónación	2	7.40.10 ⁻²	9.05

n' es el orden de reacción.

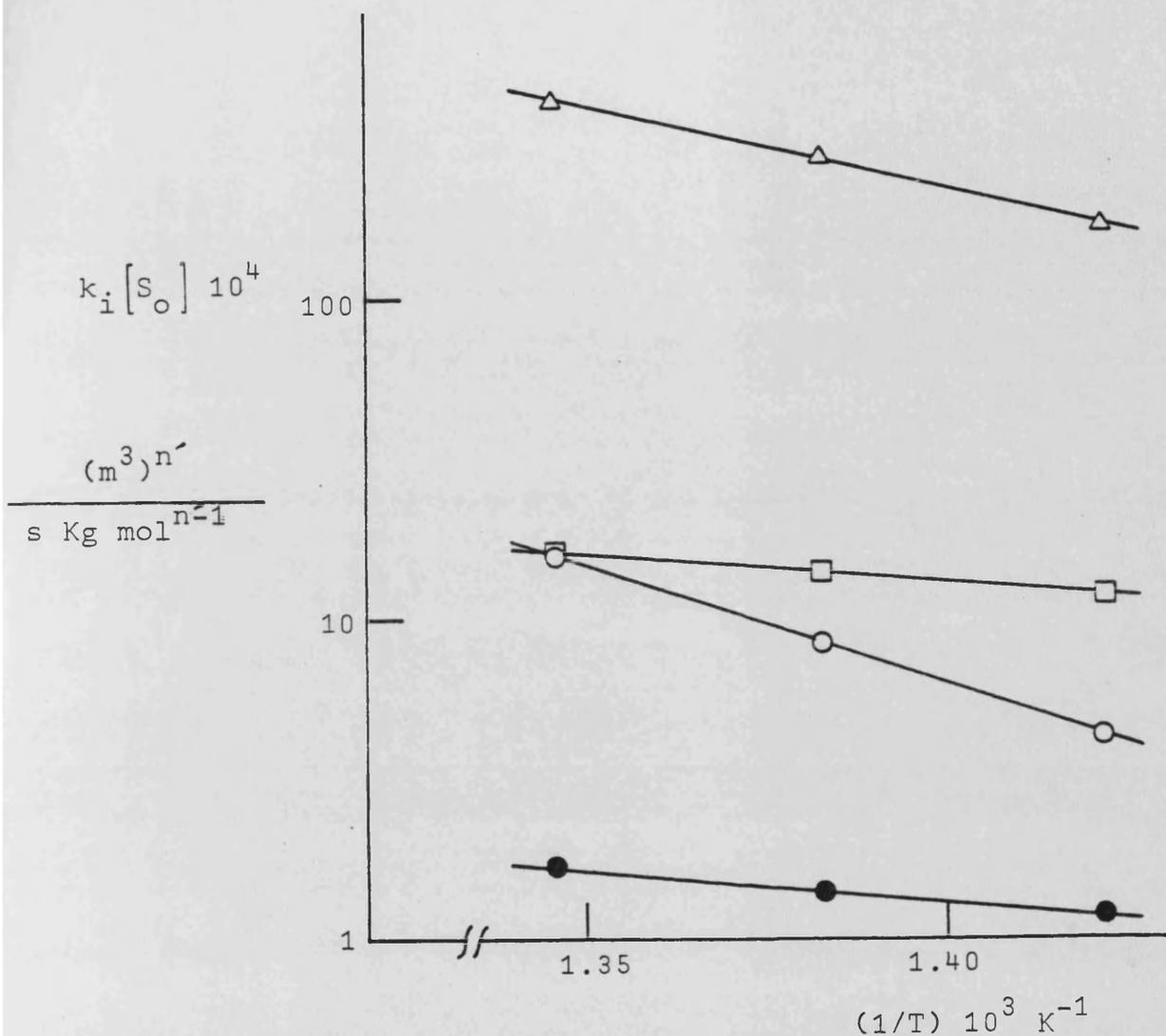


Fig. 10.5. Energías de activación para las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita LaY. (○) craqueo a C₂+C₅; (Δ) craqueo a C₃+C₄; (□) isomerización; (●) desproporción.

11.- CRAQUEO DEL N-HEPTANO SOBRE LA ZEOLITA HLaY1

Con esta zeolita se realizó un estudio similar a los anteriores a 430, 450 y 470°C. Los resultados del grado de conversión medio frente a la relación cat/oil y el tiempo de duración del experimento (TOS), se presentan en la tabla 11.1.

11.1. Rendimiento de los distintos productos: Curvas de selectividad.

Los rendimientos de cada producto en los experimentos realizados se presenta en las tablas 11.2 - 11.10, y vienen representados frente al grado de conversión en las figuras 11.1 - 11.3. En estas figuras, las curvas de trazo continuo representan las OPE con las que se pudo establecer el comportamiento de cada producto y calcular su selectividad inicial (Tabla 11.11). El comportamiento fue similar al indicado en la zeolita totalmente intercambiada con Lantano, con la excepción del isopentano que en este caso se comportó como un producto primario-secundario inestable.

11.2. Cálculo de las selectividades iniciales para el craqueo, desproporciónación e isomerización.

Las selectividades iniciales de estas tres reacciones se calcularon utilizando las ecuaciones (9.17), (9.18) y (9.19) y los valores de la tabla 11.11, según el método descrito en el apartado 9.2. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11.12, donde puede verse que la suma de todas las selectividades iniciales se aproxima a la unidad.

TABLA 11.1

Conversión media del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 430, 450 y 470°C.

430°C				450°C				470°C			
cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$
0.0290	150	0.042	0.041	0.0290	150	0.054	0.047	0.0290	75	0.057	0.055
	273	0.049	0.045		273	0.060	0.052		150	0.069	0.062
	375	0.051	0.047		375	0.065	0.054		273	0.077	0.069
	749	0.056	0.052		749	0.074	0.060		749	0.091	0.080
	1500	0.065	0.056		1500	0.081	0.065		1500	0.098	0.088
0.0580	75	0.069	0.068	0.0580	75	0.070	0.078	0.0580	75	0.101	0.101
	150	0.076	0.077		150	0.080	0.088		150	0.114	0.113
	273	0.080	0.084		273	0.091	0.095		273	0.120	0.124
	749	0.096	0.094		749	0.109	0.107		749	0.142	0.142
	1500	0.101	0.101		1500	0.122	0.116		1500	0.155	0.155
0.1160	75	0.109	0.125	0.1160	75	0.125	0.141	0.1160	75	0.147	0.171
	150	0.119	0.138		150	0.141	0.155		150	0.156	0.189
	273	0.131	0.147		273	0.151	0.166		273	0.179	0.204
	749	0.148	0.163		749	0.178	0.185		749	0.214	0.230
	1500	0.169	0.173		1500	0.198	0.198		1500	0.236	0.250

TABLA 11,2

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 430°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.038	0.046	0.059	0.103	0.103
Etano	0.073	0.102	0.111	0.231	0.167
Etileno	0.112	0.146	0.158	0.259	0.228
Propano	2.075	2.261	2.365	2.388	3.026
Propileno	1.635	1.820	1.832	1.913	2.064
Isobutano	1.957	2.104	2.205	2.272	2.818
n-Butano	0.741	0.881	0.922	1.024	1.210
Butenos	1.004	1.113	1.112	1.216	1.198
Isopentano	0.138	0.162	0.175	0.199	0.235
n-Pentano	0.037	0.043	0.040	0.052	0.046
Pentenos	0.020	0.021	0.018	0.026	0.017
2Metilpentano	0.066	0.075	0.081	0.092	0.108
3Metilpentano	0.033	0.039	0.040	0.044	0.054
n-Hexano	0.025	0.033	0.026	0.026	0.029
Hexenos	0.046	0.036	0.024	0.063	0.079
2Metilhexano	0.137	0.161	0.174	0.199	0.259
3Metilhexano	0.161	0.182	0.206	0.256	0.311
Tolueno	0.020	0.037	0.044	0.071	0.091
m,p-xilenos	0.027	0.038	0.029	0.048	0.056
o-xileno	0.008	0.012	0.010	0.016	0.016
<hr/>					
Conversión					
media, \bar{x} (%)	4.17	4.92	5.09	5.57	6.48

TABLA 11.3

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 430°C y cat/oil=0.0580

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.030	0.068	0.055	0.107	0.147
Etano	0.050	0.075	0.090	0.143	0.176
Etileno	0.115	0.143	0.166	0.238	0.269
Propano	3.339	3.757	3.954	4.754	5.183
Propileno	2.261	2.412	2.516	2.643	2.667
Isobutano	3.162	3.532	3.764	4.551	5.197
n-Butano	1.166	1.336	1.346	1.723	1.621
Butenos	1.482	1.585	1.531	1.734	1.607
Isopentano	0.235	0.271	0.268	0.355	0.293
n-Pentano	0.069	0.078	0.071	0.101	0.066
Pentenos	0.033	0.035	0.029	0.038	0.022
2Metilpentano	0.116	0.128	0.132	0.166	0.169
3Metilpentano	0.061	0.066	0.068	0.085	0.088
n-Hexano	0.043	0.045	0.043	0.047	0.044
Hexenos	0.066	0.072	0.082	0.104	0.118
2Metilhexano	0.213	0.228	0.262	0.332	0.386
3Metilhexano	0.256	0.283	0.320	0.412	0.492
Tolueno	0.042	0.050	0.063	0.109	0.134
m,p-xilenos	0.052	0.060	0.073	0.090	0.086
o-xileno	0.020	0.020	0.024	0.029	0.034
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.86	7.60	7.95	9.56	10.11

TABLA 11.4

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 430°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.075	0.195	0.123	0.285	0.327
Etano	0.088	0.113	0.144	0.224	0.283
Etileno	0.212	0.250	0.303	0.400	0.470
Propano	5.496	6.203	6.829	7.919	9.333
Propileno	2.794	2.922	3.212	3.339	3.374
Isobutano	4.973	5.658	6.209	7.273	8.553
n-Butano	2.205	2.307	2.577	2.899	3.270
Butenos	2.126	2.117	2.270	2.318	2.413
Isopentano	0.555	0.573	0.660	0.639	0.727
n-Pentano	0.167	0.166	0.172	0.159	0.166
Pentenos	0.056	0.064	0.063	0.052	0.051
2Metilpentano	0.224	0.233	0.250	0.276	0.332
3Metilpentano	0.116	0.122	0.130	0.141	0.168
n-Hexano	0.074	0.072	0.072	0.070	0.074
Hexenos	0.106	0.117	0.131	0.150	0.175
2Metilhexano	0.329	0.368	0.408	0.495	0.568
3Metilhexano	0.415	0.460	0.516	0.634	0.737
Tolueno	0.068	0.077	0.126	0.155	0.208
m,p-xilenos	0.109	0.103	0.116	0.130	0.140
o-xileno	0.030	0.030	0.042	0.040	0.044
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	10.94	11.90	13.10	14.81	16.88

TABLA 11.5

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 450°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.072	0.114	0.128	0.177	0.230
Etano	0.131	0.199	0.233	0.277	0.323
Etileno	0.192	0.275	0.299	0.363	0.410
Propano	2.528	2.748	2.957	3.420	3.757
Propileno	2.214	2.388	2.574	2.806	2.922
Isobutano	2.213	2.385	2.615	3.131	3.607
n-Butano	0.959	1.103	1.161	1.307	1.315
Butenos	1.367	1.551	1.578	1.665	1.636
Isopentano	0.152	0.190	0.196	0.223	0.228
n-Pentano	0.039	0.065	0.062	0.067	0.061
Pentenos	0.020	0.034	0.027	0.032	0.026
2Metilpentano	0.068	0.076	0.086	0.103	0.115
3Metilpentano	0.036	0.038	0.044	0.052	0.058
n-Hexano	0.030	0.029	0.034	0.035	0.035
Hexenos	0.040	0.044	0.051	0.062	0.075
2Metilhexano	0.129	0.147	0.163	0.199	0.234
3Metilhexano	0.154	0.176	0.195	0.241	0.289
Tolueno	0.037	0.048	0.058	0.090	0.123
m,p-xilenos	0.037	0.049	0.049	0.068	0.069
o-xileno	0.011	0.014	0.015	0.019	0.020
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	5.40	6.04	6.46	7.44	8.07

TABLA 11.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 450°C y cat/oil=0,0580

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<hr/>					
Producto					
Metano	0.069	0.110	0.102	0.189	0.248
Etano	0.102	0.129	0.133	0.199	0.275
Etileno	0.179	0.218	0.239	0.333	0.392
Propano	3.281	3.710	4.243	5.113	5.843
Propileno	2.238	2.493	2.713	2.933	2.980
Isobutano	2.727	3.111	3.512	4.270	4.861
n-Butano	1.593	1.809	2.127	2.703	3.111
Butenos	1.596	1.810	1.983	2.056	2.122
Isopentano	0.362	0.402	0.460	0.570	0.634
n-Pentano	0.129	0.134	0.148	0.155	0.150
Pentenos	0.057	0.050	0.059	0.054	0.042
2Metilpentano	0.118	0.145	0.159	0.205	0.233
3Metilpentano	0.061	0.074	0.081	0.103	0.117
n-Hexano	0.047	0.053	0.055	0.058	0.058
Hexenos	0.064	0.078	0.091	0.117	0.134
2Metilhexano	0.166	0.214	0.248	0.326	0.393
3Metilhexano	0.219	0.276	0.326	0.435	0.517
Tolueno	0.060	0.086	0.122	0.220	0.292
m,p-xilenos	0.064	0.077	0.085	0.112	0.121
o-xilenos	0.020	0.023	0.027	0.040	0.064
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	7.02	8.04	9.09	10.91	12.24
<hr/>					

TABLA 11.7

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 450°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.183	0.190	0.256	0.493	0.649
Etano	0.162	0.201	0.242	0.347	0.503
Etileno	0.315	0.350	0.460	0.608	0.718
Propano	6.446	7.304	7.838	9.472	10.864
Propileno	3.757	4.058	4.301	4.441	4.568
Isobutano	5.606	6.539	6.793	8.691	9.607
n-Butano	2.397	2.697	3.014	3.443	3.942
Butenos	2.611	2.807	2.873	3.030	3.135
Isopentano	0.525	0.555	0.649	0.691	0.801
n-Pentano	0.190	0.190	0.205	0.192	0.198
Pentenos	0.081	0.076	0.074	0.071	0.063
2Metilpentano	0.199	0.225	0.248	0.303	0.343
3Metilpentano	0.106	0.118	0.130	0.161	0.177
n-Hexano	0.072	0.075	0.079	0.083	0.083
Hexenos	0.090	0.103	0.115	0.138	0.153
2Metilhexano	0.282	0.322	0.366	0.456	0.507
3Metilhexano	0.354	0.406	0.463	0.597	0.672
Tolueno	0.083	0.129	0.152	0.243	0.312
m,p-xilenos	0.114	0.133	0.151	0.172	0.206
o-xileno	0.035	0.038	0.049	0.053	0.059
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	12.46	14.08	15.05	17.79	19.79

TABLA 11.8

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 470°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.121	0.177	0.211	0.352	0.409
Etano	0.194	0.300	0.321	0.510	0.523
Etileno	0.283	0.393	0.436	0.654	0.669
Propano	2.609	3.119	3.386	4.104	4.394
Propileno	2.423	2.957	3.177	3.757	3.722
Isobutano	2.157	2.551	2.766	3.661	3.960
n-Butano	1.068	1.248	1.484	1.544	1.690
Butenos	1.623	1.979	2.176	2.265	2.355
Isopentano	0.160	0.189	0.239	0.246	0.305
n-Pentano	0.059	0.070	0.094	0.077	0.112
Pentenos	0.032	0.039	0.047	0.036	0.049
2Metilpentano	0.063	0.073	0.091	0.110	0.133
3Metilpentano	0.035	0.039	0.047	0.057	0.069
n-Hexano	0.037	0.041	0.039	0.042	0.051
Hexenos	0.037	0.039	0.040	0.053	0.075
2Metilhexano	0.097	0.115	0.141	0.183	0.216
3Metilhexano	0.114	0.134	0.169	0.218	0.261
Tolueno	0.029	0.072	0.067	0.126	0.155
m,p-xilenos	0.038	0.066	0.053	0.069	0.079
o-xileno	0.011	0.015	0.016	0.026	0.025
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	5.70	6.90	7.65	9.14	9.82

TABLA 11.9

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 470 °C y cat/oil=0.0580

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<hr/>					
Producto					
Metano	0.179	0.226	0.285	0.477	0.626
Etano	0.221	0.268	0.351	0.528	0.603
Etileno	0.359	0.422	0.522	0.733	0.801
Propano	5.043	5.774	5.855	7.061	7.977
Propileno	3.884	4.325	4.406	4.928	5.043
Isobutano	4.345	4.859	5.162	6.445	7.400
n-Butano	1.823	2.073	2.143	2.494	2.628
Butenos	2.532	2.781	2.710	3.005	2.918
Isopentano	0.259	0.335	0.355	0.401	0.430
n-Pentano	0.105	0.150	0.147	0.121	0.148
Pentenos	0.052	0.063	0.058	0.047	0.057
2Metilpentano	0.112	0.132	0.150	0.190	0.204
3Metilpentano	0.061	0.072	0.083	0.099	0.107
n-Hexano	0.052	0.060	0.069	0.061	0.062
Hexenos	0.050	0.059	0.082	0.088	0.096
2Metilhexano	0.159	0.192	0.221	0.293	0.328
3Metilhexano	0.191	0.234	0.274	0.357	0.399
Tolueno	0.069	0.095	0.123	0.210	0.262
m,p-xilenos	0.076	0.091	0.105	0.130	0.136
o-xileno	0.027	0.027	0.030	0.040	0.047
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\xi}$ (%)	10.06	11.43	11.95	14.23	15.52
<hr/>					

TABLA 11.10

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1 a 470°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.294	0.342	0.464	0.785	1.090
Etano	0.261	0.301	0.412	0.650	0.808
Etileno	0.475	0.546	0.710	0.957	1.086
Propano	7.501	8.023	9.025	11.304	12.986
Propileno	4.835	5.043	5.368	6.133	5.901
Isobutano	6.379	6.866	7.445	9.844	11.161
n-Butano	2.857	3.042	4.058	4.255	4.359
Butenos	3.328	3.529	3.923	4.071	3.939
Isopentano	0.530	0.581	0.794	0.800	0.776
n-Pentano	0.221	0.225	0.267	0.246	0.231
Pentenos	0.093	0.093	0.097	0.088	0.081
2Metilpentano	0.198	0.218	0.269	0.313	0.315
3Metilpentano	0.105	0.117	0.140	0.166	0.165
n-Hexano	0.080	0.086	0.090	0.091	0.084
Hexenos	0.079	0.090	0.103	0.118	0.123
2Metilhexano	0.247	0.279	0.328	0.393	0.431
3Metilhexano	0.305	0.357	0.412	0.507	0.540
Tolueno	0.141	0.141	0.208	0.344	0.416
m,p-xilenos	0.206	0.140	0.166	0.214	0.214
o-xileno	0.031	0.044	0.052	0.066	0.069
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	14.68	15.64	17.92	21.39	23.61

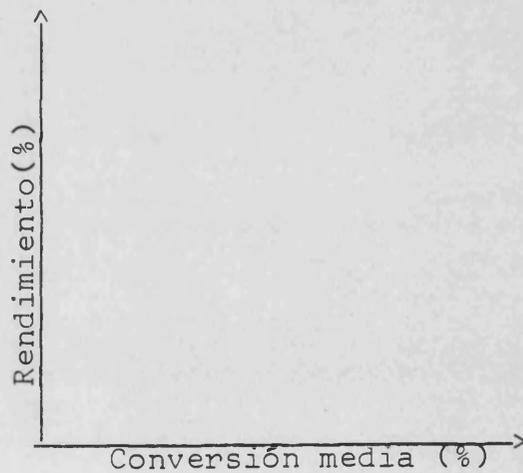
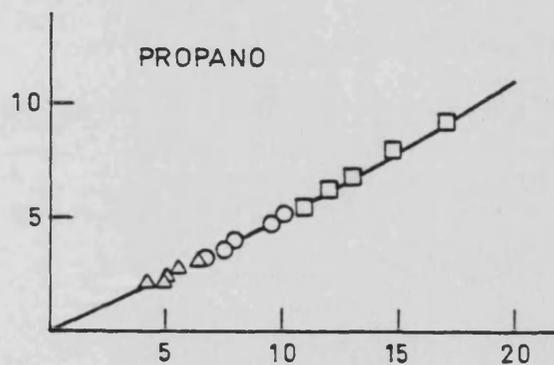
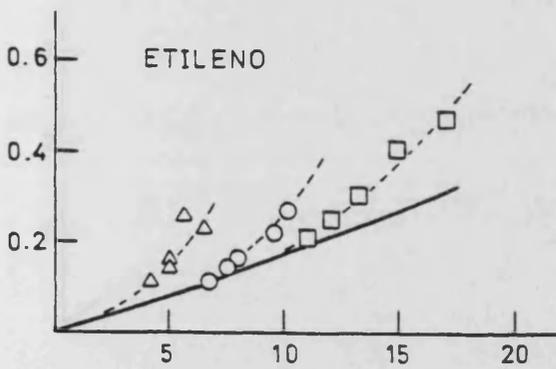
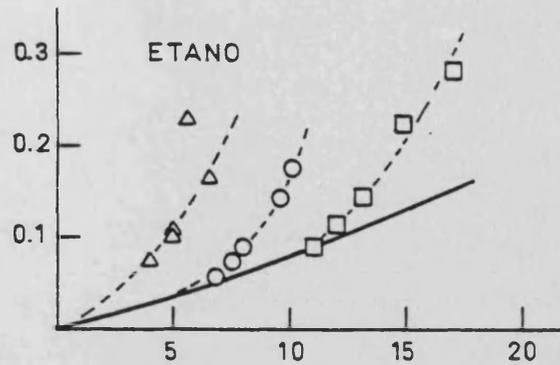
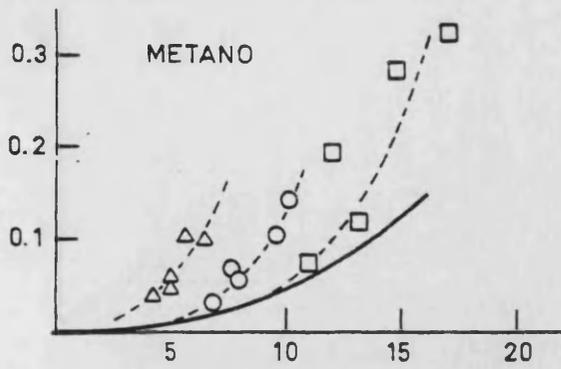


Fig. 11.1. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1 a 430°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (Δ) cat/oil=0.0290; (O) cat/oil=0.0580; (\square) cat/oil=0.1160.

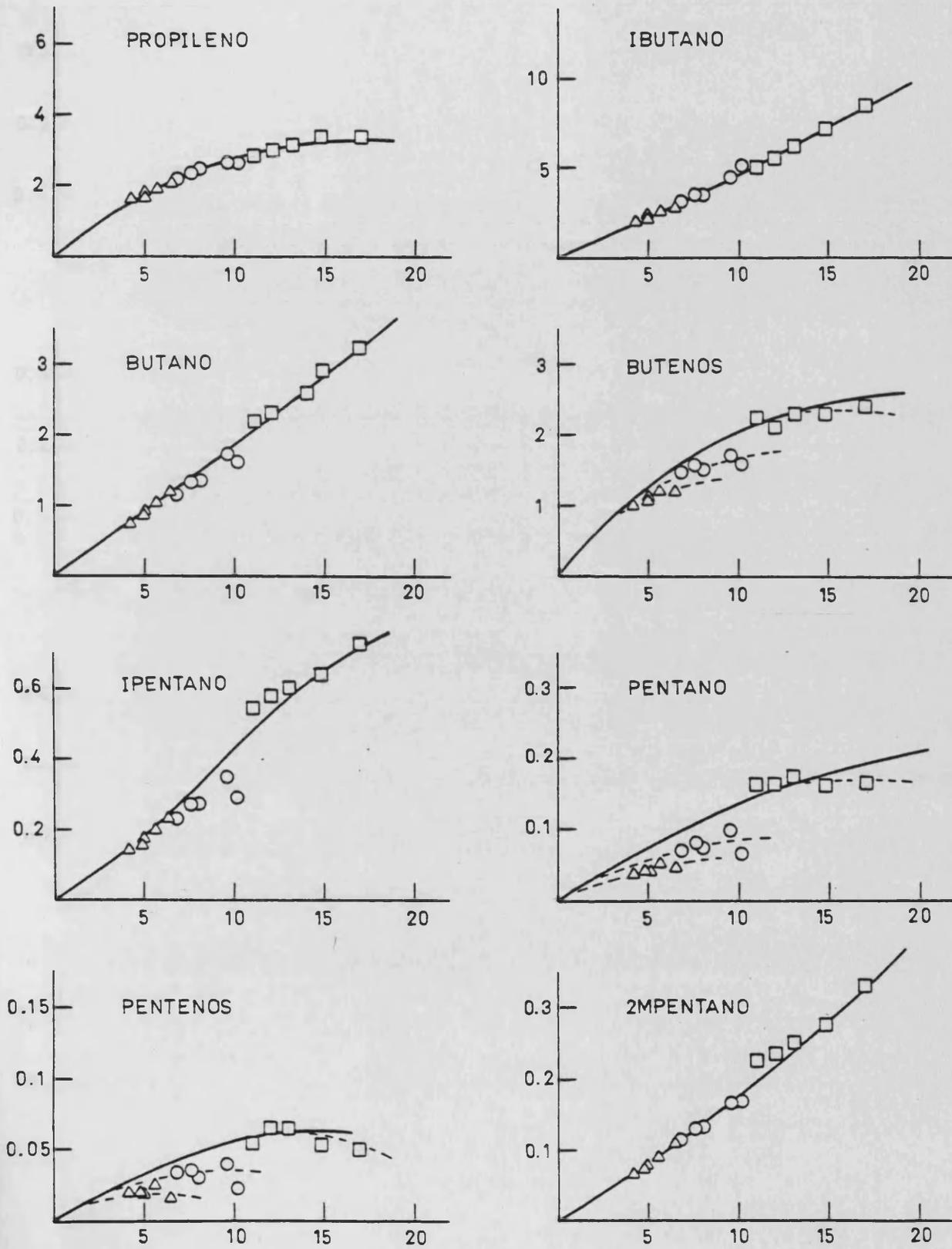


Fig. 11.1 (cont.)

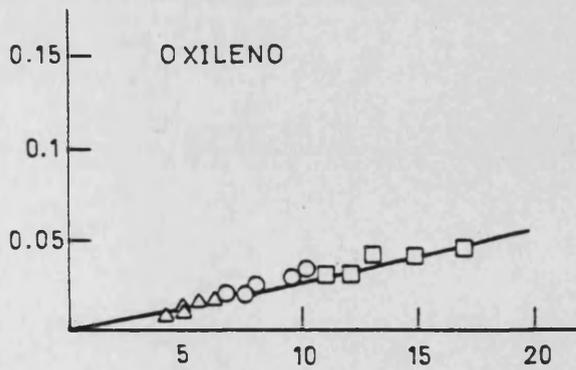
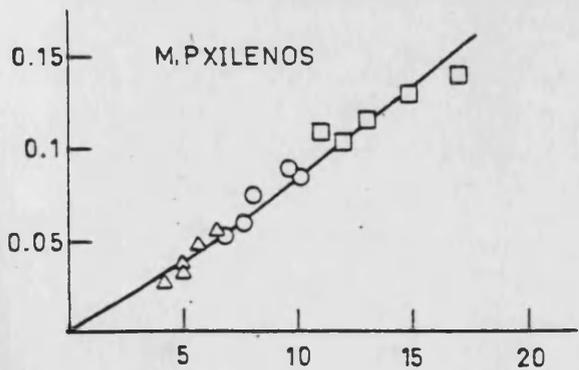
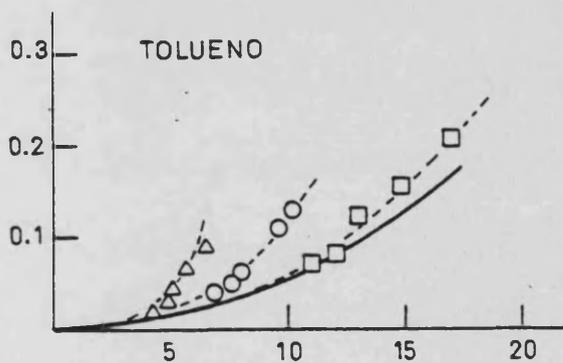
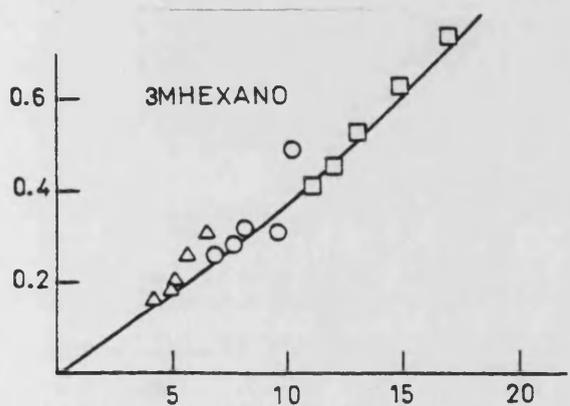
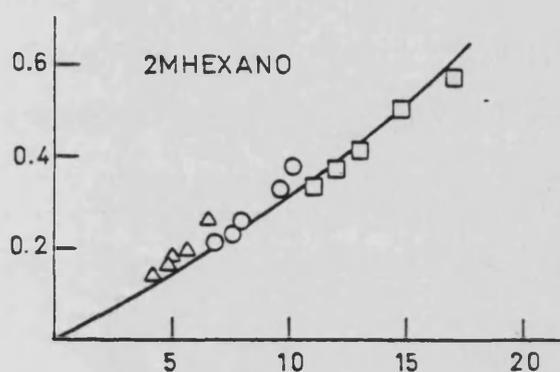
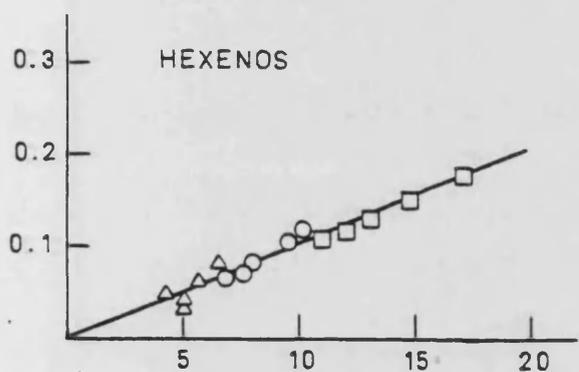
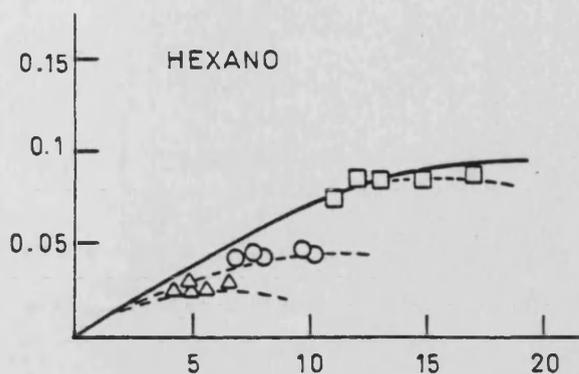
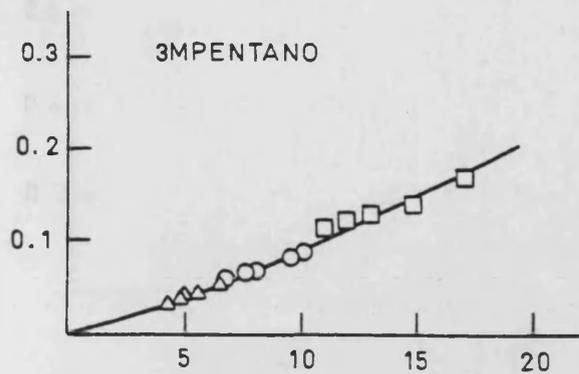


Fig. 11.1 (cont.)

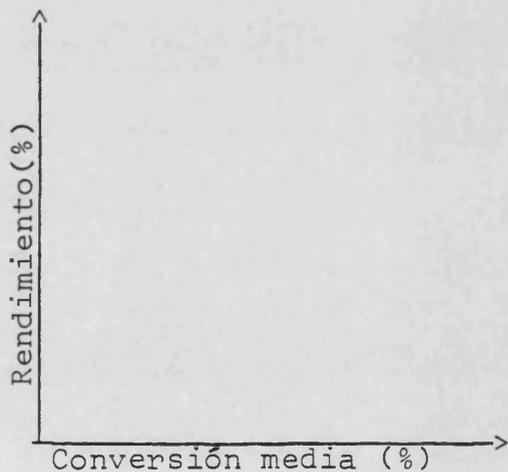
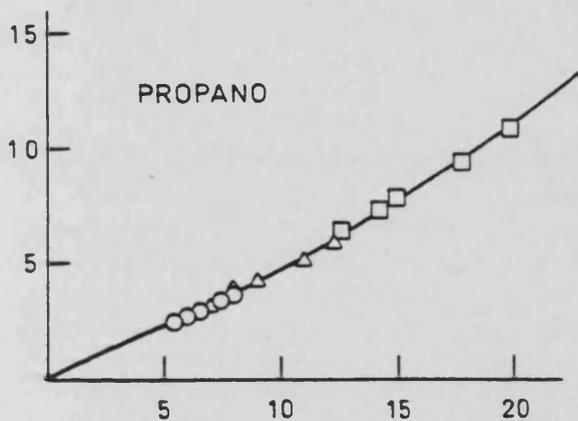
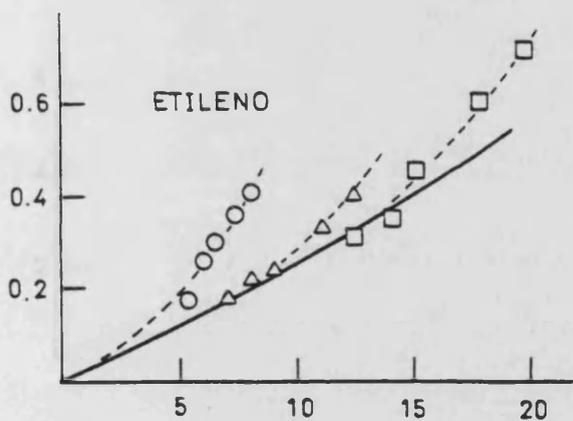
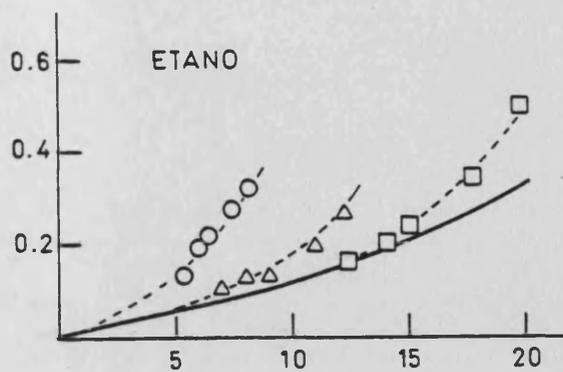
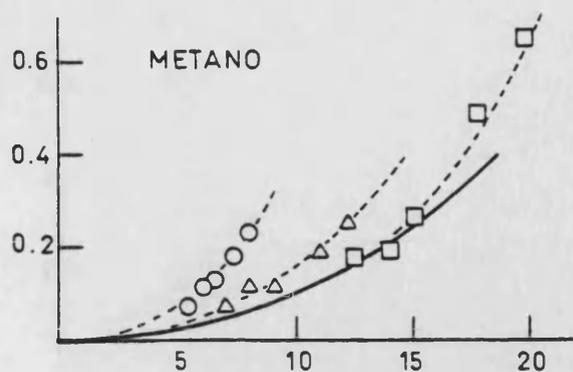


Fig. 11.2. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1 a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0290; (Δ) cat/oil=0.0579; (\square) cat/oil=0.1160.

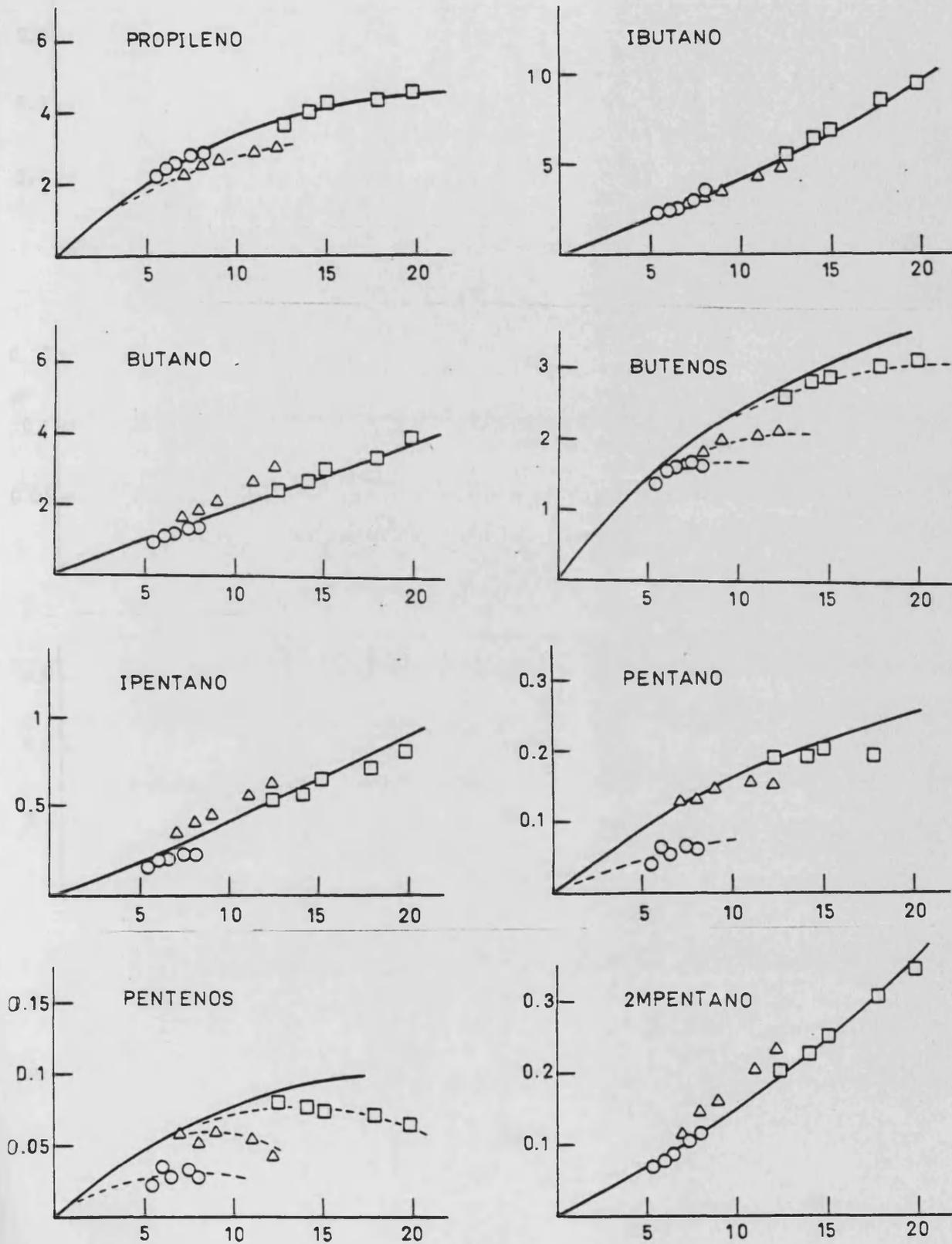


Fig. 11.2 (cont.)

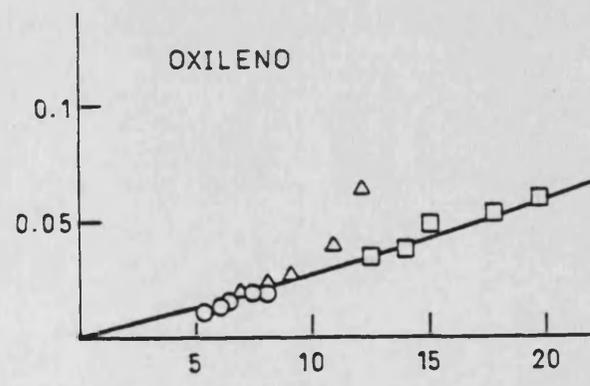
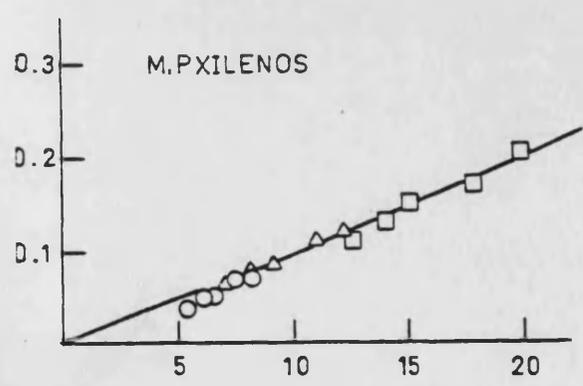
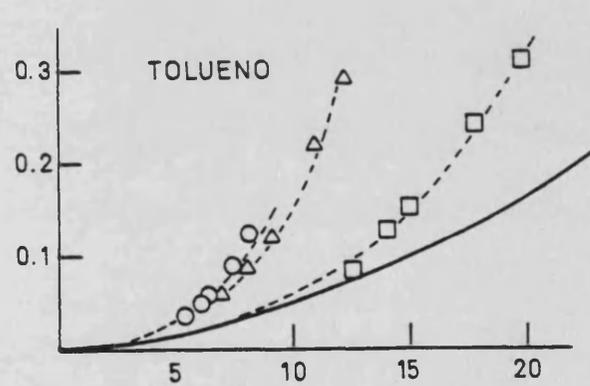
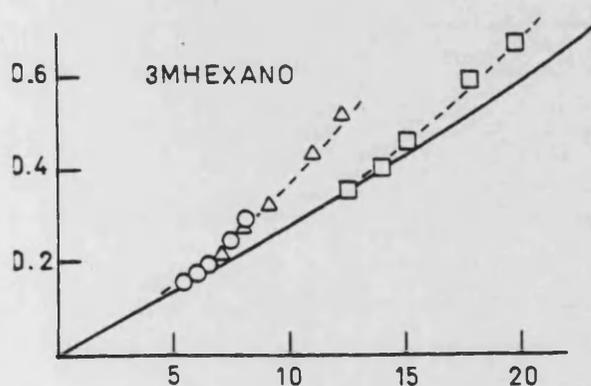
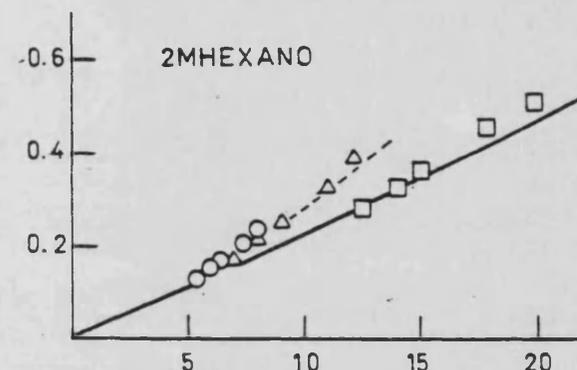
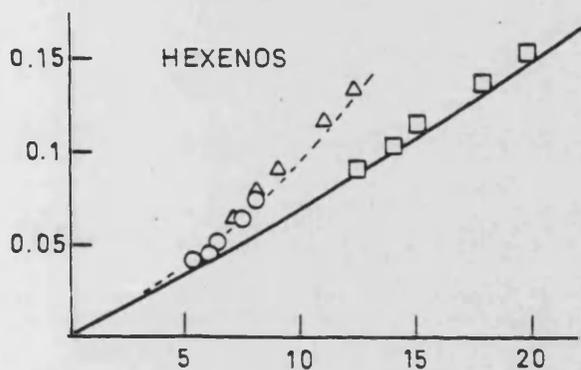
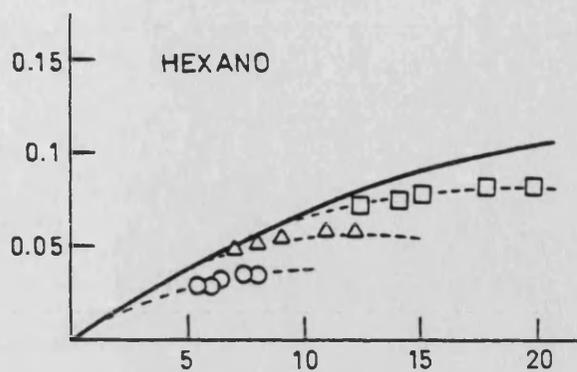
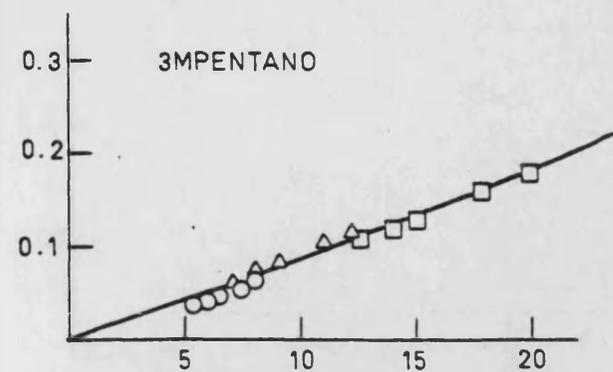


Fig. 11.2 (cont.)

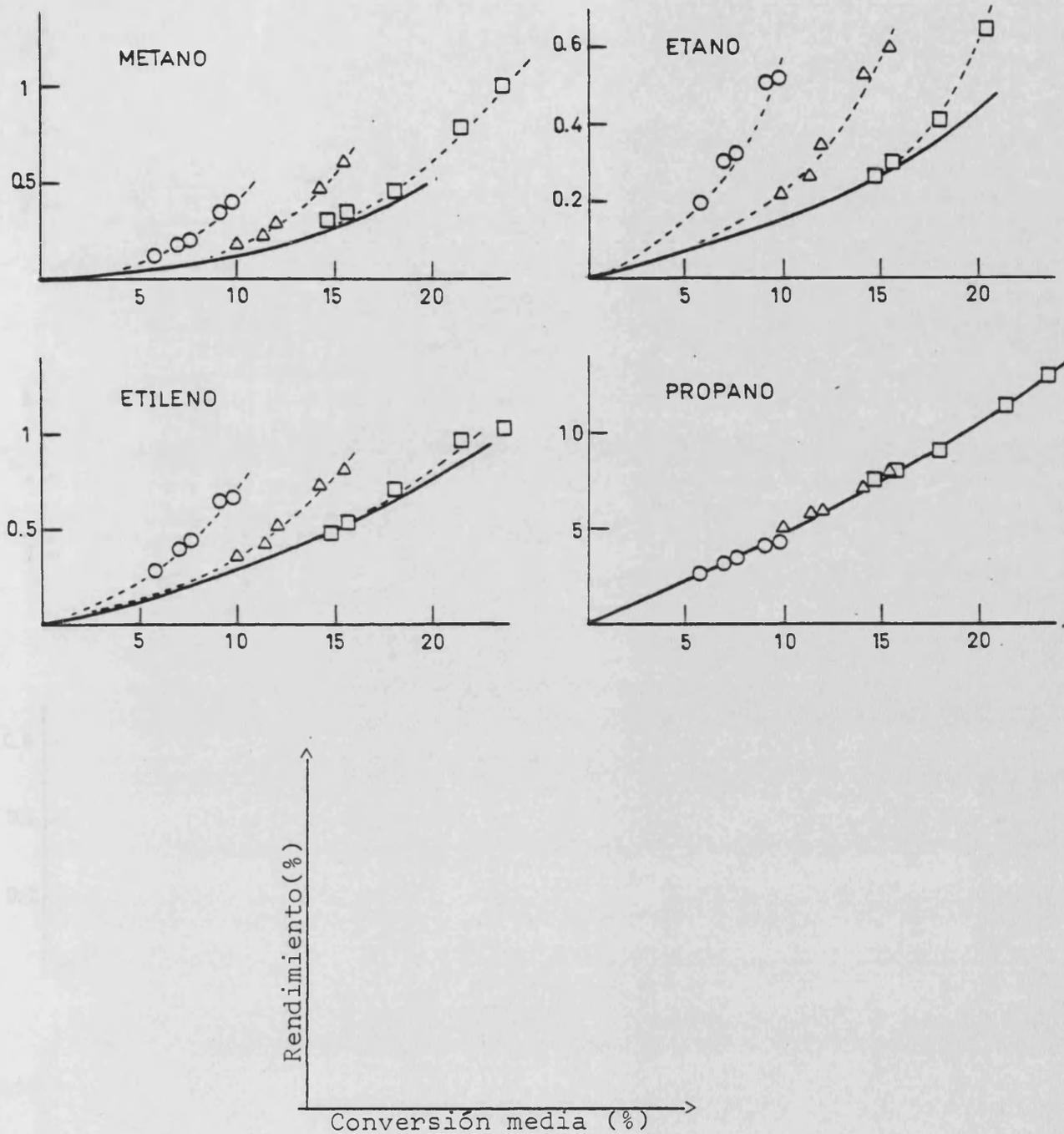


Fig. 11.3 Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1 a 470°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0290; (Δ) cat/oil=0.0580; (□) cat/oil=0.1160

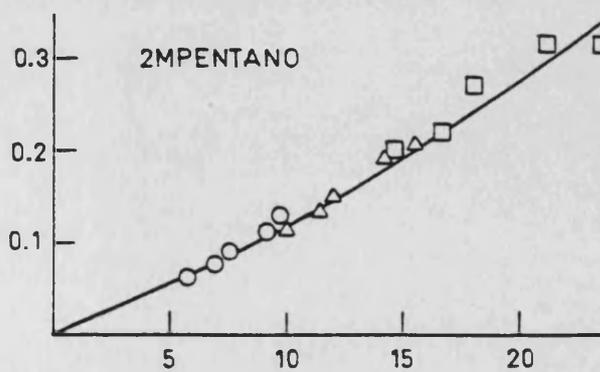
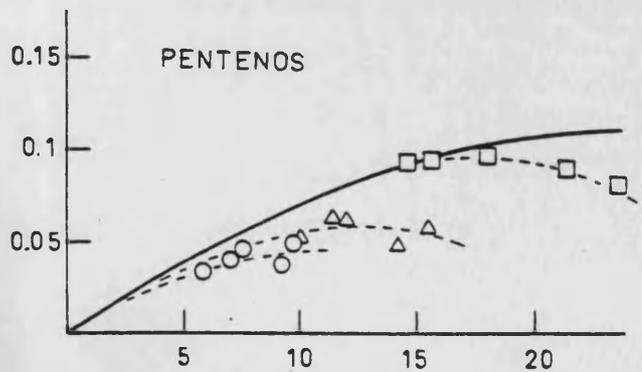
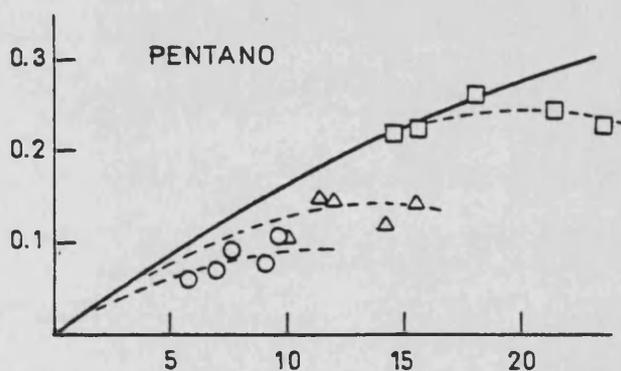
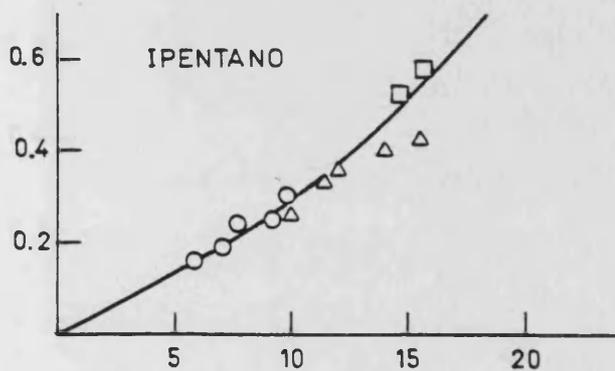
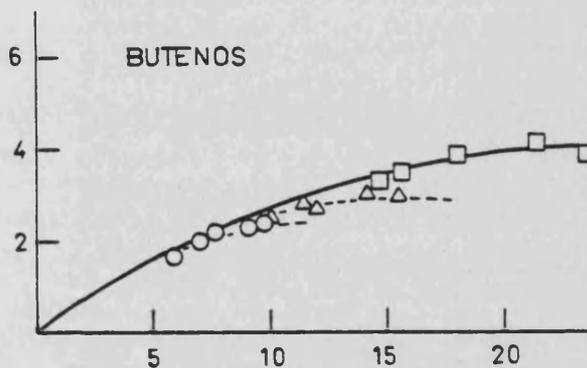
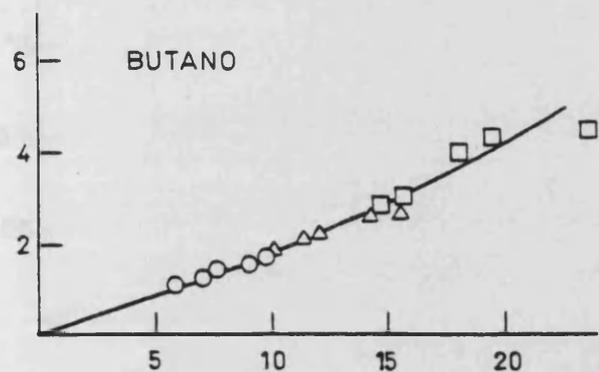
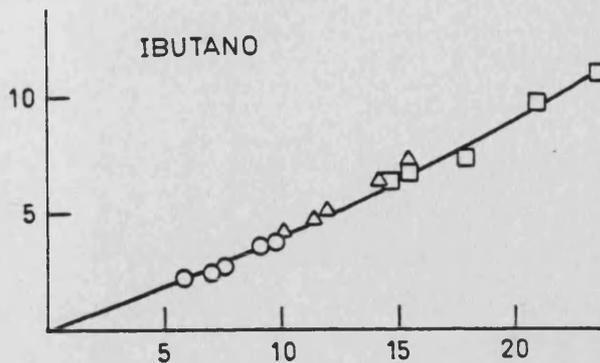
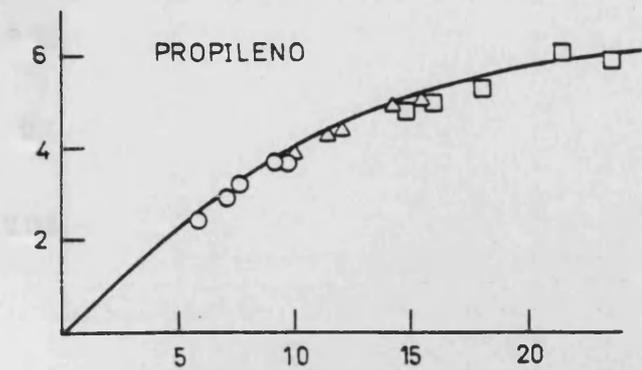


Fig. 11.3 (cont.)

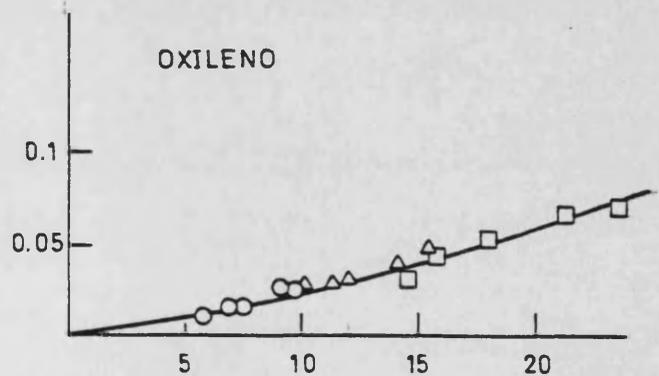
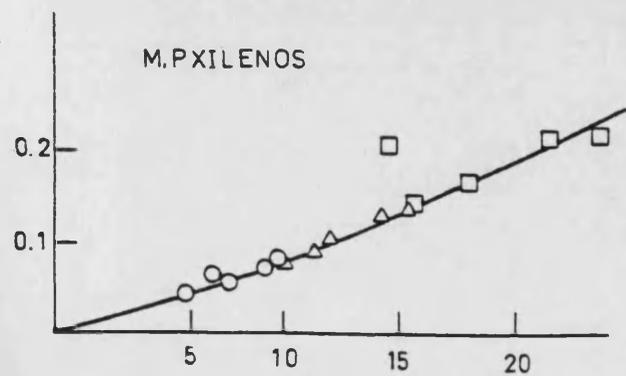
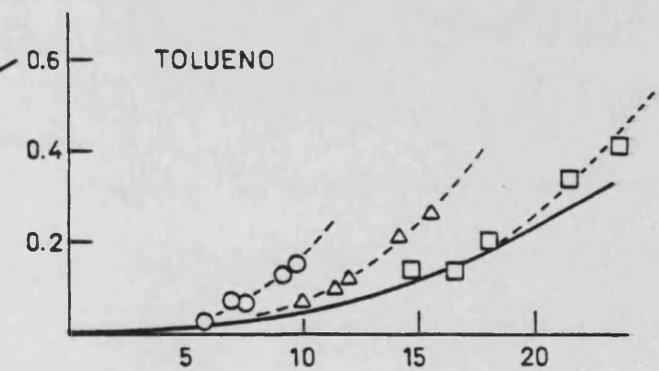
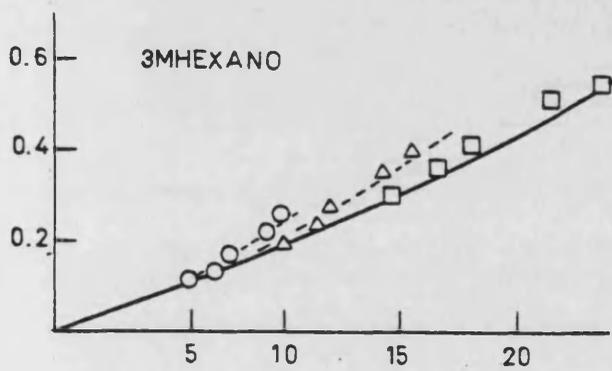
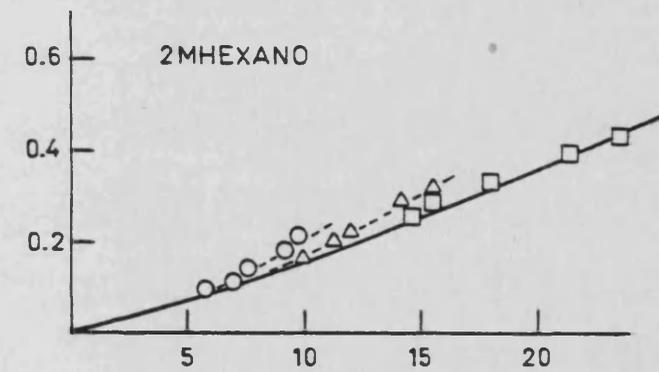
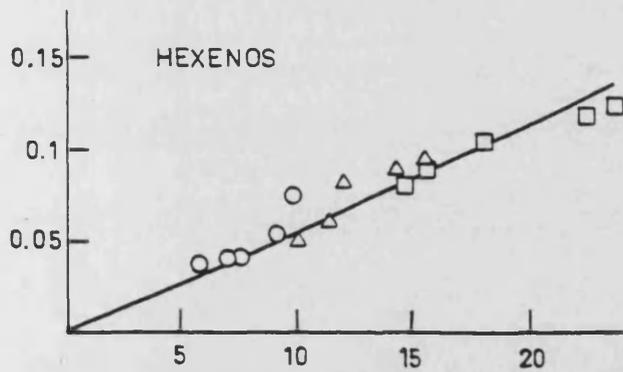
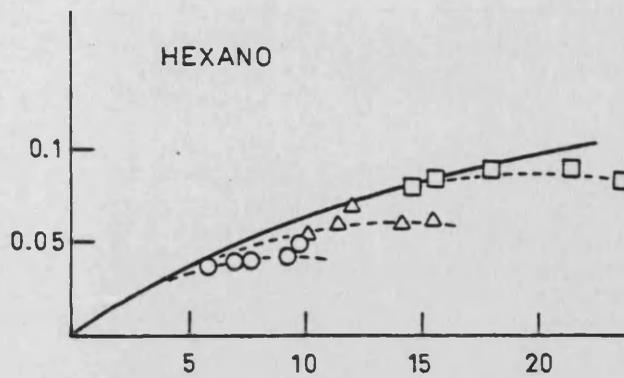
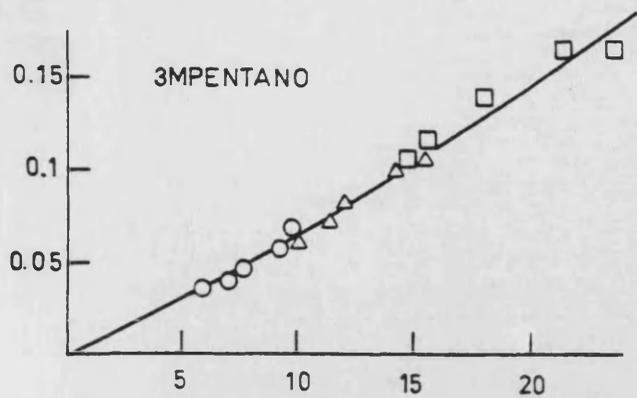


Fig. 11.3 (cont.)

TABLA 11.11

Selectividades iniciales de los productos primarios en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1.

Producto	Tipo	430°C	450°C	470°C
Etano	P+SE	0.008	0.012	0.014
Etileno	P+SE	0.017	0.022	0.024
Propano	P+SE	0.448	0.431	0.440
Propileno	PI	0.375	0.417	0.436
Isobutano	P+SE	0.404	0.378	0.375
n-Butano	P+SE	0.179	0.178	0.181
Butenos	PI	0.294	0.313	0.330
Isopentano	P+SI	0.032	0.032	0.029
n-Pentano	PI	0.014	0.017	0.017
Pentenos	PI	0.007	0.009	0.008
2Metilpentano	P+SE	0.016	0.013	0.010
3Metilpentano	P+SE	0.008	0.008	0.006
n-Hexano	PI	0.007	0.008	0.008
Hexenos	P+SI	0.010	0.007	0.005
2Metilhexano	P+SE	0.028	0.021	0.016
3Metilhexano	P+SE	0.034	0.027	0.019
xilenos	P+SE	0.009	0.012	0.008

P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable

TABLA 11.12

Selectividades iniciales de las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1.

Reacción	Temperaturas		
	430°C	450°C	470°C
Craqueo a C ₂ +C ₅	0.025	0.034	0.038
Craqueo a C ₃ +C ₄	0.820	0.830	0.860
Isomerización	0.062	0.048	0.035
Desproporción	0.098	0.078	0.058
Selectividad total	0.995	0.993	0.991

11.3. Estudio cinético de la descomposición del n-heptano.

Por las mismas razones aludidas en los apartados 9.3 y 10.3, los valores experimentales presentados en la tabla 11.1 se ajustaron a una ecuación tal como la (9.21), utilizando el método de optimización descrito en el apartado 9.3. La tabla 11.13 presenta los parámetros cinéticos obtenidos mediante este procedimiento. En la misma aparecen los parámetros m y k_d que fueron calculados admitiendo que n toma el valor unidad y aplicando las ecuaciones (8.4) y (8.5).

11.3.1. Comparación entre los valores experimentales y calculados del grado de conversión medio.

Con los valores presentados en la tabla 11.13 y la ecua-

ción (9.21) se pudo calcular los valores para el grado de conversión medio indicados en la tabla 11.1. La figura 11.4 muestra la comparación entre los valores experimentales y calculados del grado de conversión. Puede comprobarse que el modelo propuesto proporciona un ajuste satisfactorio, obteniéndose para los valores calculados un error relativo medio del 8.16% a las tres temperaturas.

11.3.2. Determinación de las constantes cinéticas y energías de activación para el craqueo, isomerización y desproporciónación.

Con el valor de la constante cinética para el proceso global (tabla 11.13) y las selectividades iniciales de cada una de las reacciones primarias (tabla 11.12) se calcularon las constantes cinéticas de estas reacciones, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 9.3.2.. Los resultados se indican en la tabla 11.14.

TABLA 11.13

Parámetros cinéticos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1.

	Temperatura		
	430°C	450°C	470°C
$k_t [S_o] (\text{m}^3 \text{seg}^{-1} \text{kgcat}^{-1})$	$1.76 \cdot 10^{-1}$	$2.63 \cdot 10^{-1}$	$4.18 \cdot 10^{-1}$
G (seg ⁻¹)	1.42	2.00	2.71
N	0.89	0.87	0.84
m	2.13	2.15	2.19
$k_d (\text{seg}^{-1})$	1.25	1.74	2.28

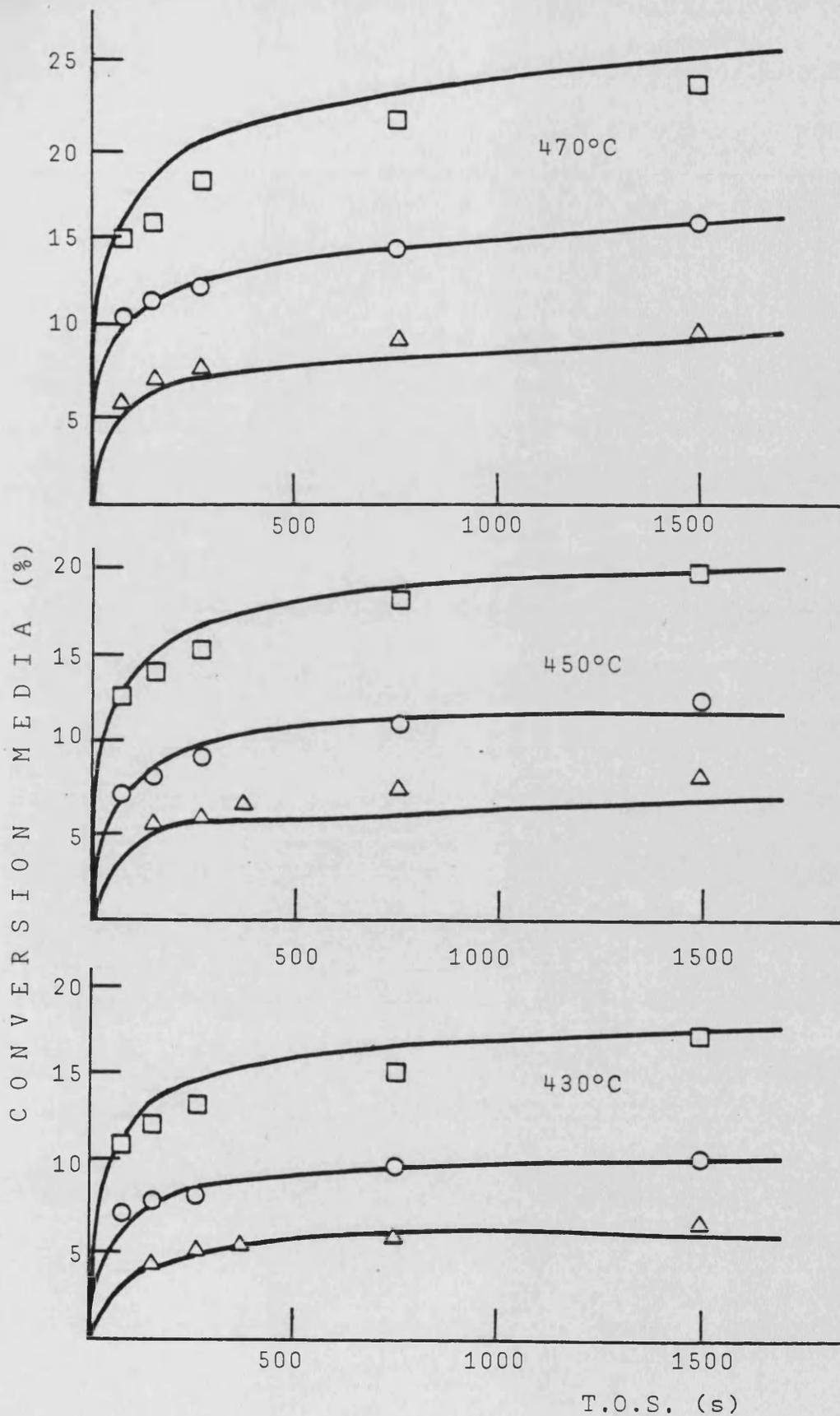


Fig. 11.4. Grados de conversión en el craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1. (-) Predicción del modelo. Puntos experimentales: cat/oil, (Δ)=0.029, (\circ)=0.058, (\square)=0.1160.

TABLA 11.14

Constantes cinéticas de las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY1.

$k_i \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{O}} \right]^{\#}$	Temperatura		
	430°C	450°C	470°C
Craqueo a C ₂ +C ₅	4.40.10 ⁻³	8.94.10 ⁻³	1.59.10 ⁻²
Craqueo a C ₃ +C ₄	1.43.10 ⁻¹	2.18.10 ⁻¹	3.60.10 ⁻¹
Craqueo global **	1.47.10 ⁻¹	2.27.10 ⁻¹	3.75.10 ⁻¹
Isomerización	1.09.10 ⁻²	1.26.10 ⁻²	1.46.10 ⁻²
Desproporción	9.94.10 ⁻⁴	1.22.10 ⁻³	1.48.10 ⁻³

$(\text{m}^3)^{n'}$ / seg kgcat mol^{n'-1} ; n'orden de reacción

~~**~~ Suma de craqueo a C₂+C₅ y C₃+C₄

En este caso, el ajuste de estas constantes cinéticas a una ecuación tipo Arrhenius fue satisfactoria en el intervalo de temperaturas estudiado, como se aprecia en la figura 11.5. La tabla 11.15 indica los valores de los factores de frecuencia y energías de activación.

TABLA 11.15

Energías de activación y factores de frecuencia para las reacciones primarias del n-heptano sobre la zeolita HLaY1.

Reacción	n'	Factor de frecuencia		E _a (Kcal/mol)
		(m ³) ^{n'} / seg kgcat mol	n'-1	
Craqueo a C ₂ +C ₅	1	1.23.10 ⁸		33.6
Craqueo a C ₃ +C ₄	1	4.51.10 ⁶		24.2
Craqueo global	1	5.93.10 ⁶		24.5
Isomerización	1	2.63		7.68
Desproporciónación	2	1.63.10 ¹		10.35

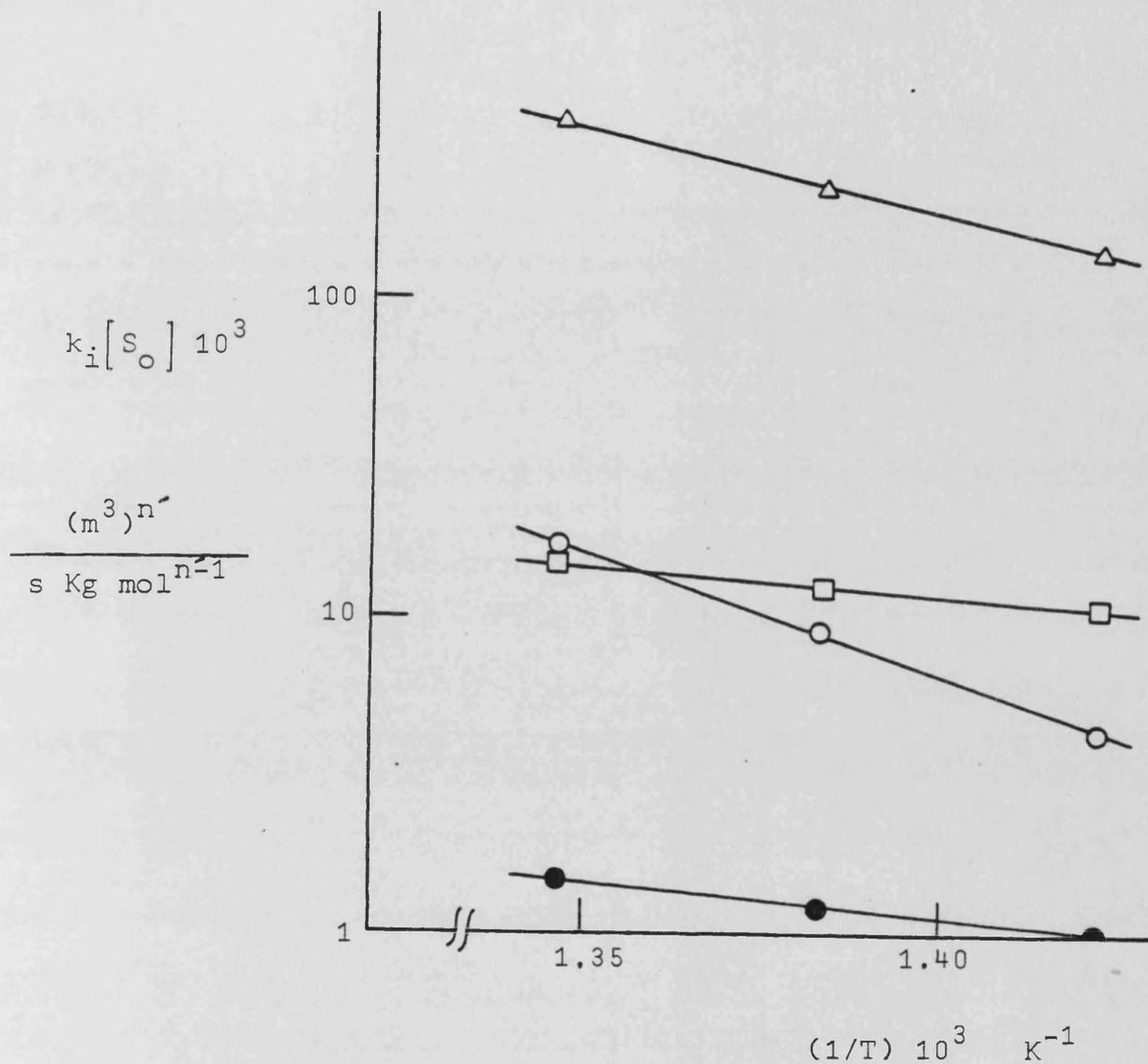


Fig. 11.5. Energías de activación en el craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY1. (Δ) craqueo a C_3+C_4 ; (O) craqueo a C_2+C_5 ; (\square) isomerización; (\bullet) desproporcionación.

12.- CRAQUEO DEL N-HEPTANO SOBRE LAS ZEOLITAS HLaY2, HLaY3 y HLaY4.

El estudio con estas zeolitas cuyo contenido en Lantano está comprendido entre un 15 y un 100% del sodio total intercambiado, se realizó para poder establecer la influencia del nivel de Lantano en la actividad, selectividad y estabilidad de este tipo de catalizadores. La temperatura de trabajo fue de 450°C y como en los 3 casos anteriores se efectuaron series de experimentos manteniendo en cada una de ellas la relación cat/oil constante.

Los resultados experimentales del grado de conversión frente a la relación cat/oil y el tiempo de duración del experimento se presentan en la tabla 12.1. Las tablas 12.2 -12.10 contienen los valores experimentales del rendimiento de los diferentes productos en cada experimento.

En estos tres catalizadores el tratamiento de los datos experimentales fue idéntico al aplicado anteriormente y consistió en los siguientes pasos:

- Construcción de las curvas de selectividad y OPE (figs. 12.1-12.3)
- Cálculo de las selectividades iniciales de los productos primarios a partir de las OPE.
- Cálculo de las selectividades iniciales para las reacciones primarias, considerando un mecanismo de desproporción.
- Ajuste de los datos experimentales a la ecuación (9.21).
- Determinación de las constantes cinéticas de las reacciones primarias.

Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se muestran en las tablas y figuras dadas a continuación.

Para estos tres catalizadores la validez del ajuste fue satisfactoria, como se deduce de la tabla 12.1 y figura 12.4 donde aparecen los valores del grado de conversión calculados según el modelo propuesto. En

TABLA 12.1

Conversión media del n-heptano sobre las zeolitas HLaY2, HLaY3 y HLaY4 a 450°C.

HLaY2				HLaY3				HLaY4			
cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$
0.029	150	0.049	0.040	0.0290	75	0.035	0.030	0.0581	75	0.051	0.045
	273	0.056	0.046		150	0.043	0.036		273	0.071	0.058
	375	0.056	0.049		273	0.047	0.041		749	0.085	0.070
	749	0.064	0.055		749	0.063	0.050		1500	0.096	0.078
	1500	0.074	0.062		1500	0.066	0.056		0.1160	75	0.084
0.0580	75	0.066	0.066	0.0581	75	0.058	0.058	0.1160	150	0.096	0.096
	150	0.076	0.076		150	0.075	0.068		273	0.098	0.107
	273	0.081	0.086		273	0.074	0.077		749	0.124	0.125
	749	0.103	0.101		749	0.092	0.092		1500	0.138	0.138
	1500	0.113	0.113		1500	0.112	0.103		0.1739	75	0.116
0.1159	75	0.112	0.120	0.1159	75	0.095	0.108	0.1739	150	0.136	0.136
	150	0.126	0.138		150	0.114	0.124		273	0.144	0.149
	273	0.128	0.153		273	0.120	0.139		749	0.164	0.172
	749	0.155	0.178		749	0.150	0.162		1500	0.191	0.190
	1500	0.180	0.196		1500	0.160	0.180				

TABLA 12.2

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY2 a 450°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.039	0.055	0.055	0.089	0.143
Etano	0.093	0.118	0.109	0.141	0.188
Etileno	0.132	0.165	0.159	0.206	0.267
Propano	2.133	2.458	2.446	2.829	3.270
Propileno	2.075	2.296	2.284	2.516	2.748
Isobutano	1.687	2.044	2.059	2.421	2.841
n-Butano	0.950	1.107	1.078	1.277	1.514
Butenos	1.522	1.617	1.577	1.722	1.814
Isopentano	0.157	0.183	0.181	0.225	0.274
n-Pentano	0.050	0.056	0.056	0.064	0.069
Pentenos	0.029	0.031	0.029	0.035	0.035
2Metilpentano	0.066	0.073	0.073	0.093	0.110
3Metilpentano	0.036	0.037	0.040	0.046	0.053
n-Hexano	0.041	0.031	0.035	0.033	0.031
Hexenos	0.027	0.042	0.048	0.052	0.069
2Metilhexano	0.110	0.137	0.145	0.170	0.219
3Metilhexano	0.129	0.158	0.172	0.201	0.251
Tolueno	0.029	0.044	0.046	0.071	0.121
m,p-xilenos	0.031	0.039	0.039	0.051	0.059
o-xileno	0.010	0.013	0.012	0.017	0.021
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.88	5.60	5.57	6.44	7.44

TABLA 12.3

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY2 a 450°C y cat/cil=0.0580

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.076	0.068	0.084	0.170	0.293
Etano	0.095	0.111	0.133	0.183	0.256
Etileno	0.157	0.189	0.224	0.317	0.414
Propano	3.026	3.501	3.849	4.916	5.670
Propileno	2.620	2.887	3.014	3.328	3.420
Isobutano	2.544	2.913	3.201	4.189	4.962
n-Butano	1.265	1.502	1.600	2.132	2.203
Butenos	1.834	2.029	1.908	2.250	2.213
Isopentano	0.233	0.308	0.330	0.453	0.465
n-Pentano	0.074	0.137	0.133	0.146	0.107
Pentenos	0.041	0.060	0.055	0.052	0.034
2Metilpentano	0.096	0.107	0.126	0.173	0.194
3Metilpentano	0.051	0.055	0.063	0.086	0.097
n-Hexano	0.049	0.048	0.046	0.051	0.051
Hexenos	0.055	0.048	0.062	0.088	0.052
2Metilhexano	0.143	0.170	0.195	0.278	0.327
3Metilhexano	0.168	0.209	0.240	0.347	0.405
Tolueno	0.035	0.049	0.072	0.138	0.189
m,p-xilenos	0.051	0.062	0.069	0.095	0.104
o-xileno	0.014	0.019	0.025	0.029	0.034
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\eta}$ (%)	6.61	7.62	8.13	10.31	11.34

TABLA 12.4

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY2 a 450°C y cat/oil=0.1159

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.098	0.133	0.163	0.320	0.521
Etano	0.110	0.143	0.173	0.252	0.362
Etileno	0.246	0.307	0.344	0.471	0.596
Propano	5.414	6.330	6.330	8.070	9.774
Propileno	3.710	3.942	3.872	4.116	4.220
Isobutano	4.506	5.307	5.134	6.818	8.146
n-Butano	2.291	2.562	2.794	3.246	3.907
Butenos	2.699	2.726	2.750	2.837	3.021
Isopentano	0.516	0.590	0.638	0.736	0.828
n-Pentano	0.209	0.208	0.214	0.202	0.165
Pentenos	0.088	0.075	0.078	0.058	0.040
2Metilpentano	0.189	0.221	0.228	0.282	0.332
3Metilpentano	0.096	0.112	0.114	0.141	0.166
n-Hexano	0.077	0.076	0.070	0.074	0.074
Hexenos	0.081	0.094	0.103	0.126	0.145
2Metilhexano	0.250	0.291	0.327	0.415	0.487
3Metilhexano	0.308	0.360	0.405	0.518	0.611
Tolueno	0.074	0.097	0.117	0.214	0.305
m,p-xilenos	0.096	0.113	0.119	0.157	0.170
o-xileno	0.029	0.036	0.039	0.049	0.054
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\xi}$ (%)	11.19	12.61	12.78	15.47	17.97

TABLA 12.5

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita H1aY3 a 450°C y cat/oil=0.0290



T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.038	0.058	0.080	0.096	0.167
Etano	0.087	0.121	0.155	0.169	0.242
Etileno	0.122	0.165	0.204	0.219	0.317
Propano	1.554	1.843	2.017	2.852	2.954
Propileno	1.542	1.832	1.994	2.481	2.458
Isobutano	1.376	1.615	1.755	2.591	2.678
n-Butano	0.668	0.814	0.865	1.061	1.200
Butenos	0.900	1.173	1.236	1.537	1.527
Isopentano	0.104	0.132	0.140	0.167	0.208
n-Pentano	0.058	0.073	0.075	0.076	0.081
Pentenos	0.027	0.034	0.036	0.034	0.034
2Metilpentano	0.045	0.055	0.059	0.081	0.094
3Metilpentano	0.025	0.030	0.030	0.041	0.048
n-Hexano	0.018	0.031	0.031	0.031	0.036
Hexenos	0.029	0.033	0.040	0.052	0.068
2Metilhexano	0.080	0.097	0.114	0.169	0.205
3Metilhexano	0.094	0.111	0.130	0.210	0.242
Tolueno	0.015	0.021	0.027	0.114	0.083
m,p-xilenos	0.022	0.025	0.032	0.052	0.053
o-xileno	-	0.008	0.009	0.015	0.016
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\xi}$ (%)	3.52	4.29	4.67	6.32	6.64

TABLA 12.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY3 a 450°C y cat/oil=0,0581

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.048	0.065	0.078	0.141	0.255
Etano	0.087	0.109	0.132	0.189	0.254
Etileno	0.146	0.182	0.205	0.289	0.384
Propano	2.690	3.559	3.513	4.499	5.577
Propileno	2.296	2.841	2.841	2.748	3.478
Isobutano	2.391	3.143	3.121	4.009	5.134
n-Butano	1.053	1.342	1.310	1.757	1.970
Butenos	1.446	1.830	1.809	2.019	2.060
Isopentano	0.183	0.230	0.227	0.328	0.344
n-Pentano	0.088	0.110	0.101	0.119	0.084
Pentenos	0.040	0.051	0.045	0.042	0.025
2Metilpentano	0.077	0.108	0.101	0.141	0.180
3Metilpentano	0.040	0.058	0.051	0.072	0.090
n-Hexano	0.036	0.053	0.041	0.050	0.053
Hexenos	0.042	0.067	0.056	0.093	0.103
2Metilhexano	0.132	0.180	0.194	0.271	0.357
3Metilhexano	0.166	0.223	0.231	0.340	0.443
Tolueno	0.027	0.048	0.046	0.114	0.173
m,p-xilenos	0.042	0.060	0.066	0.087	0.110
o-xileno	0.012	0.017	0.016	0.027	0.033
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	5.78	7.51	7.44	9.22	11.16

TABLA 12.7

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY3 a 450°C y cat/oil=0.1159

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.089	0.133	0.152	0.332	0.471
Etano	0.129	0.166	0.197	0.279	0.362
Etileno	0.227	0.303	0.327	0.492	0.555
Propano	4.545	5.588	5.843	8.081	8.429
Propileno	3.432	3.780	3.768	4.128	4.058
Isobutano	3.885	4.751	4.884	7.312	7.466
n-Butano	1.809	2.184	2.574	2.697	3.026
Butenos	2.343	2.568	2.631	2.489	2.659
Isopentano	0.392	0.497	0.566	0.496	0.698
n-Pentano	0.172	0.195	0.198	0.150	0.179
Pentenos	0.075	0.079	0.077	0.054	0.047
2Metilpentano	0.154	0.198	0.204	0.254	0.303
3Metilpentano	0.083	0.105	0.104	0.126	0.153
n-Hexano	0.074	0.085	0.070	0.067	0.075
Hexenos	0.084	0.067	0.077	0.126	0.146
2Metilhexano	0.223	0.270	0.323	0.426	0.497
3Metilhexano	0.278	0.343	0.402	0.555	0.631
Tolueno	0.052	0.082	0.104	0.196	0.253
m,p-xilenos	0.037	0.090	0.111	0.138	0.143
o-xileno	0.011	0.028	0.033	0.044	0.048
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	9.53	11.37	12.02	15.01	16.03

TABLA 12.8

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY4 a 450°C y cat/oil=0.0581

T.O.S.(s)	75	273	749	1500
<u>Producto</u>				
Metano	0.053	0.088	0.151	0.210
Etano	0.115	0.157	0.209	0.248
Etileno	0.152	0.221	0.298	0.332
Propano	2.342	3.107	3.861	4.116
Propileno	1.901	2.412	2.620	2.655
Isobutano	1.946	2.552	3.246	3.340
n-Butano	1.130	1.559	1.868	2.479
Butenos	1.340	1.752	1.820	2.022
Isopentano	0.225	0.322	0.386	0.482
n-Pentano	0.077	0.122	0.097	0.131
Pentenos	0.036	0.057	0.033	0.047
2Metilpentano	0.083	0.116	0.157	0.180
3Metilpentano	0.043	0.058	0.077	0.088
n-Hexano	0.038	0.047	0.050	0.048
Hexenos	0.049	0.047	0.098	0.115
2Metilhexano	0.132	0.198	0.284	0.339
3Metilhexano	0.169	0.247	0.351	0.424
Tolueno	0.035	0.078	0.155	0.233
m,p-xilenos	0.041	0.066	0.089	0.103
o-xileno	0.015	0.020	0.033	0.030
<u>Conversión</u>				
media, $\bar{\zeta}$ (%)	5.09	7.06	8.53	9.57

TABLA 12.9

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY4 a 450°C y cat/oil=0.1160

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.104	0.110	0.130	0.255	0.400
Etano	0.143	0.159	0.181	0.198	0.410
Etileno	0.217	0.250	0.288	0.409	0.529
Propano	4.128	4.846	5.030	6.272	7.096
Propileno	3.212	3.525	3.678	3.861	3.977
Isobutano	3.632	4.229	4.524	5.867	6.130
n-Butano	1.519	1.556	1.883	2.057	2.701
Butenos	1.807	2.085	2.173	2.460	2.244
Isopentano	0.272	0.326	0.349	0.381	0.552
n-Pentano	0.125	0.139	0.138	0.133	0.159
Pentenos	0.056	0.061	0.054	0.048	0.049
2Metilpentano	0.113	0.144	0.150	0.188	0.242
3Metilpentano	0.062	0.081	0.080	0.097	0.119
n-Hexano	0.058	0.074	0.067	0.060	0.066
Hexenos	0.067	0.099	0.090	0.107	0.130
2Metilhexano	0.196	0.249	0.253	0.349	0.439
3Metilhexano	0.238	0.289	0.315	0.448	0.558
Tolueno	0.041	0.063	0.073	0.147	0.203
m,p-xilenos	0.066	0.083	0.083	0.117	0.139
o-xileno	0.029	0.024	0.024	0.036	0.041
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	8.40	9.63	10.24	12.42	13.84

TABLA 12.10

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HLaY4 a 450°C y cat/oil=0.1739

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<hr/>					
Producto					
Metano	0.146	0.194	0.255	0.443	0.650
Etano	0.182	0.230	0.271	0.431	0.544
Etileno	0.299	0.364	0.430	0.603	0.697
Propano	5.925	7.084	7.397	8.788	10.133
Propileno	3.838	4.209	4.267	4.383	4.429
Isobutano	5.182	6.295	6.675	8.118	9.095
n-Butano	2.150	2.511	2.713	2.864	2.418
Butenos	2.583	2.821	2.875	2.728	2.928
Isopentano	0.394	0.479	0.528	0.523	1.190
n-Pentano	0.130	0.176	0.181	0.158	0.240
Pentenos	0.062	0.071	0.071	0.057	0.059
2Metilpentano	0.170	0.205	0.228	0.269	0.335
3Metilpentano	0.090	0.108	0.119	0.141	0.176
n-Hexano	0.070	0.077	0.078	0.078	0.084
Hexenos	0.080	0.096	0.110	0.134	0.162
2Metilhexano	0.260	0.313	0.352	0.448	0.536
3Metilhexano	0.312	0.384	0.444	0.579	0.713
Tolueno	0.059	0.093	0.121	0.196	0.322
m,p-xilenos	0.094	0.117	0.129	0.167	0.206
o-xileno	0.027	0.038	0.040	0.050	0.060
<hr/>					
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	11.55	13.58	14.37	16.37	19.10
<hr/>					

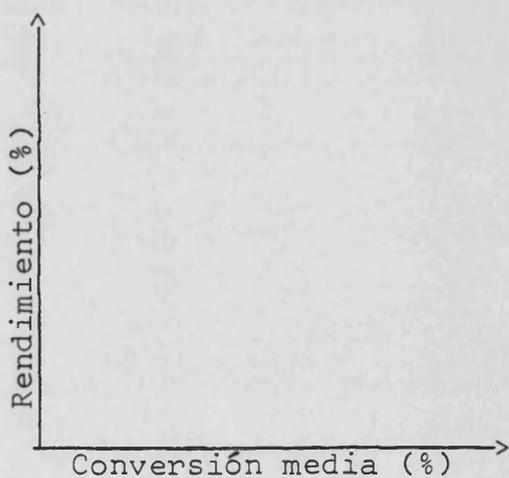
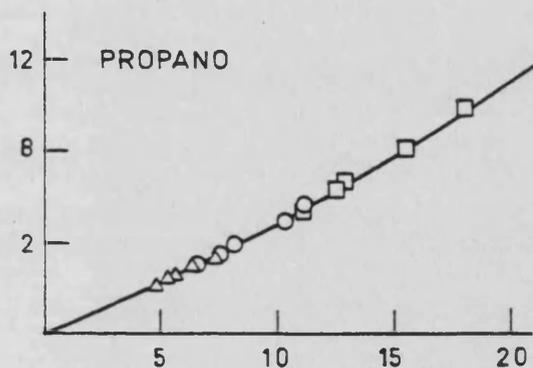
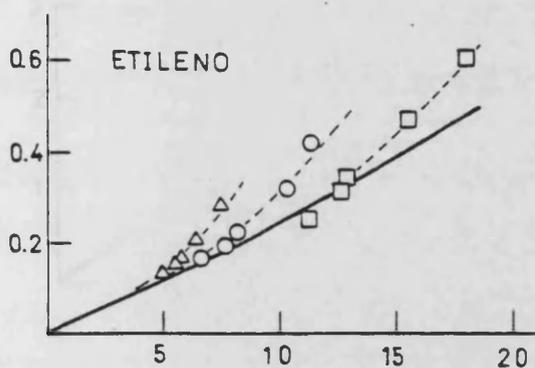
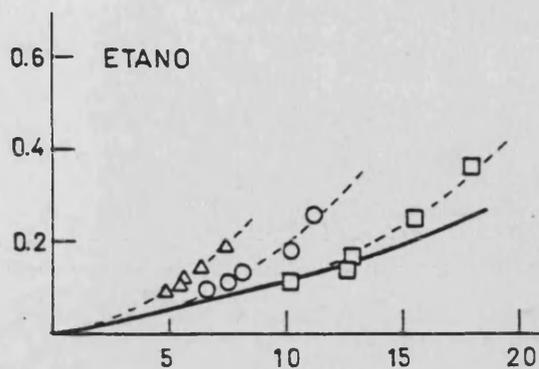
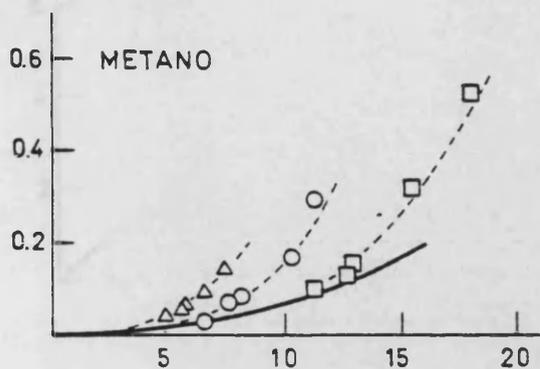


Fig. 12.1. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY2 a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (Δ) cat/oil=0.0290; (O) cat/oil=0.0580; (\square) cat/oil=0.1159

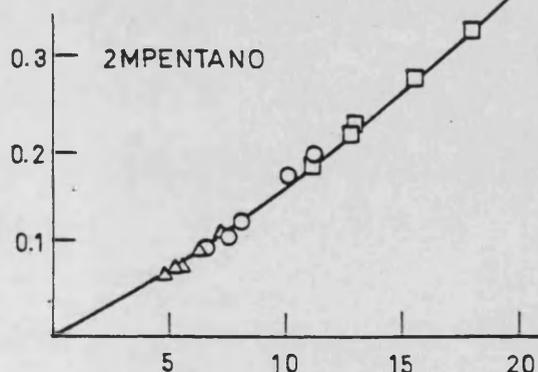
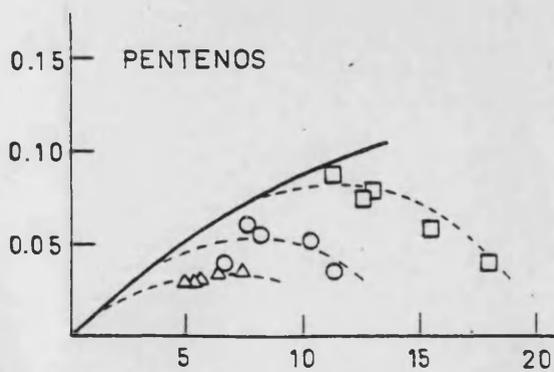
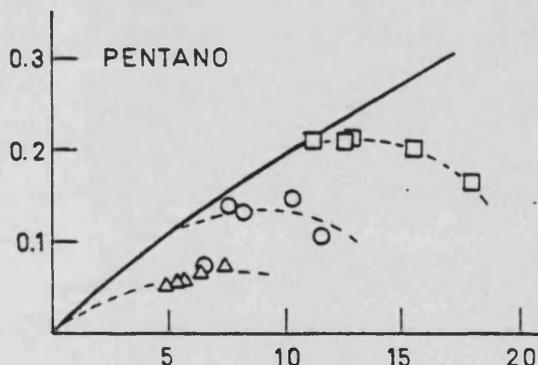
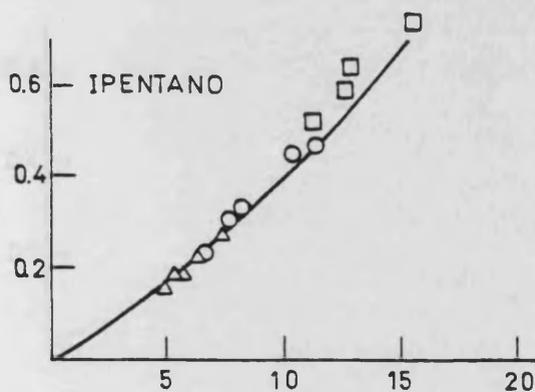
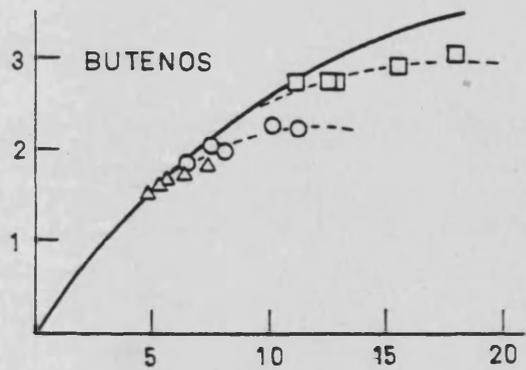
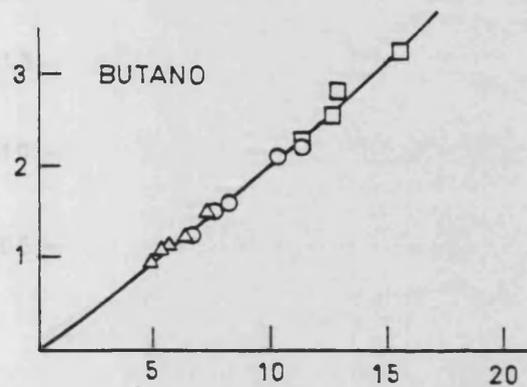
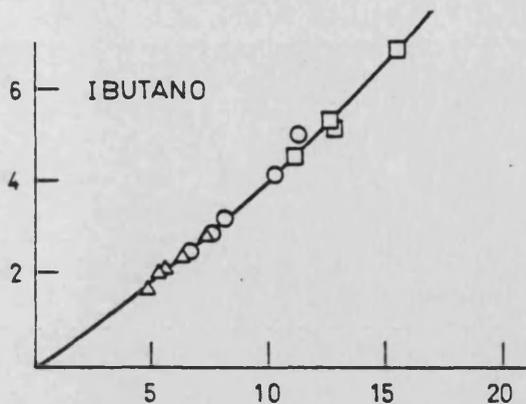
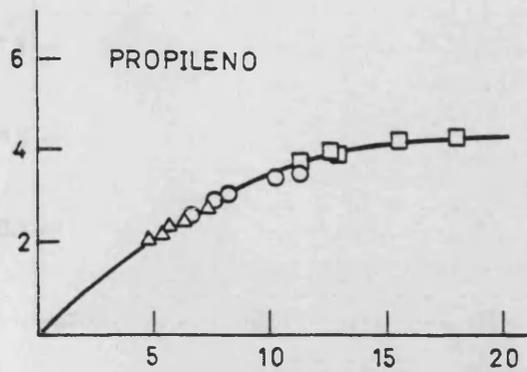


Fig. 12.1 (cont.)

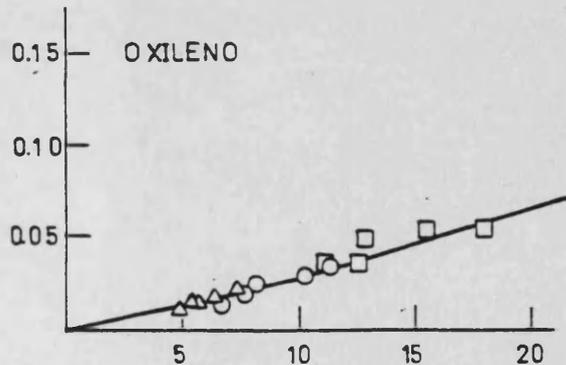
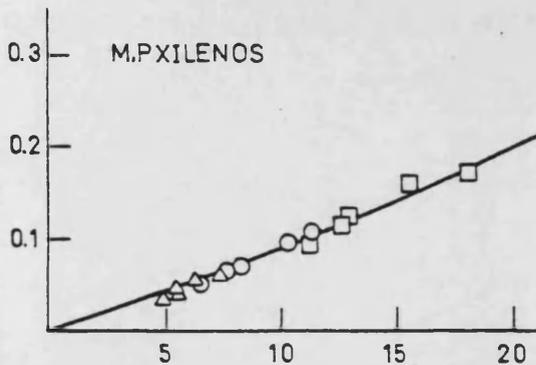
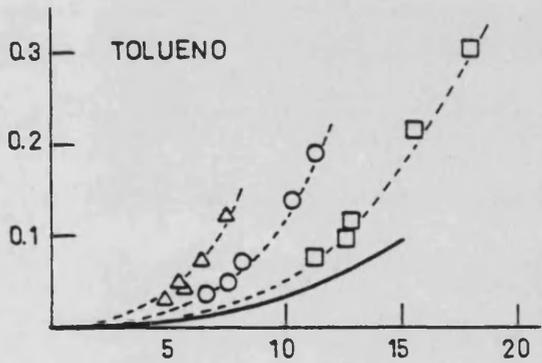
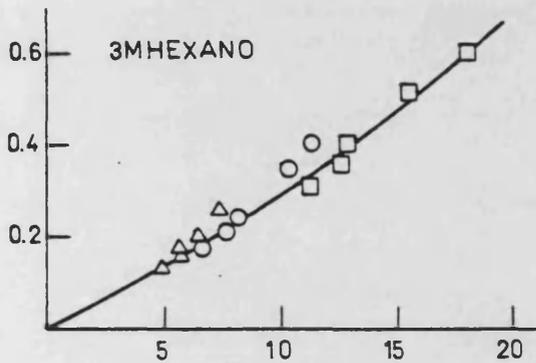
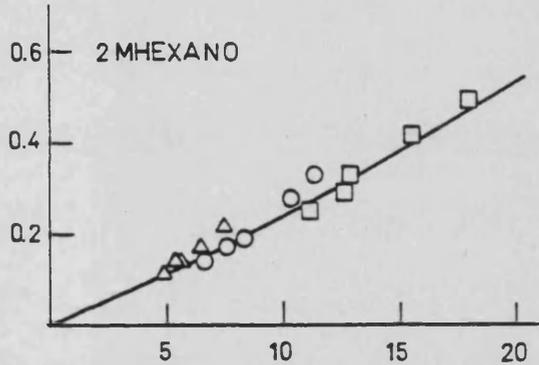
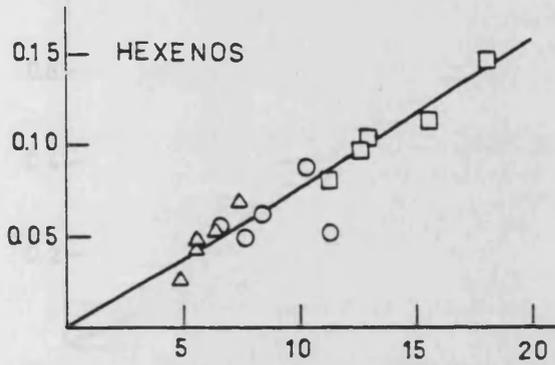
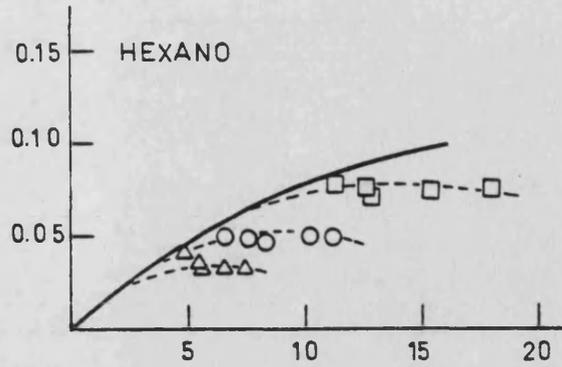
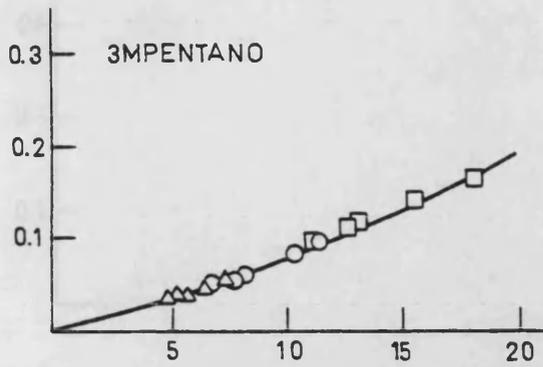


Fig. 12.1 (cont.)

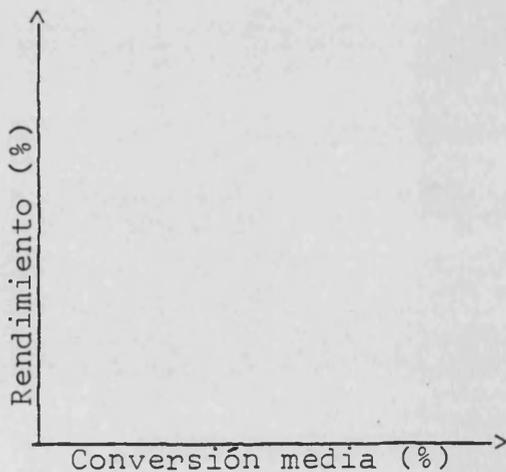
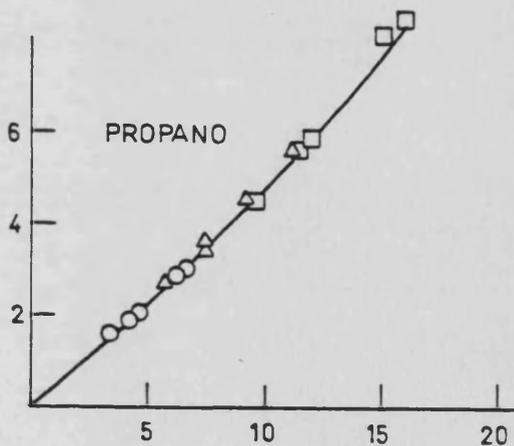
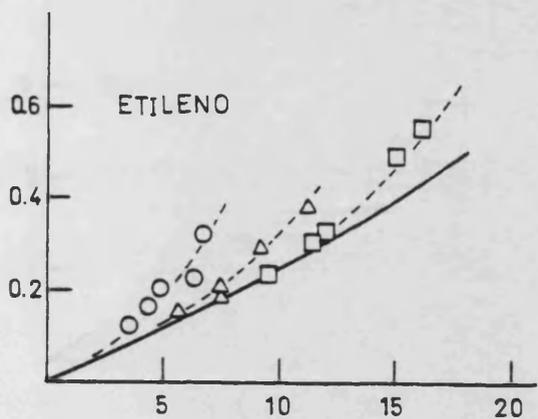
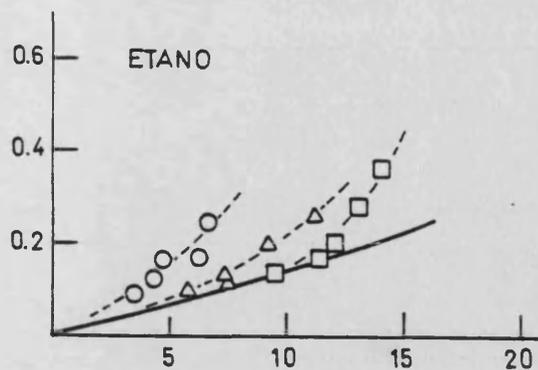
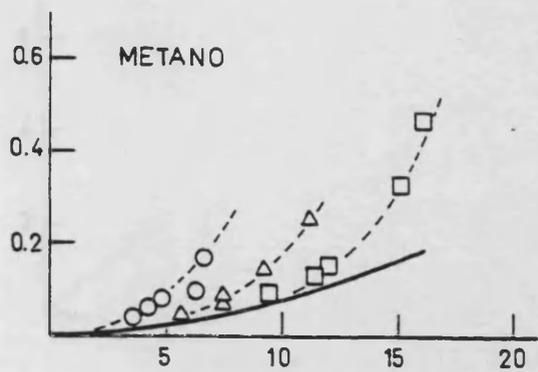


Fig. 12.2. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY3 a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0290; (Δ) cat/oil=0.0581; (□) cat/oil=0.1159.

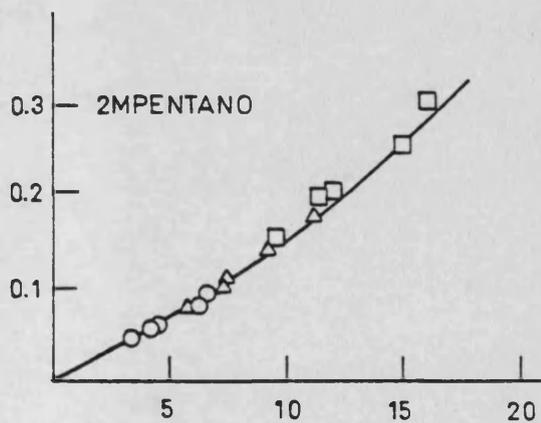
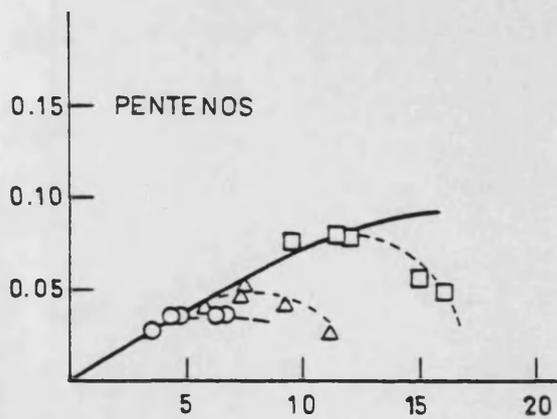
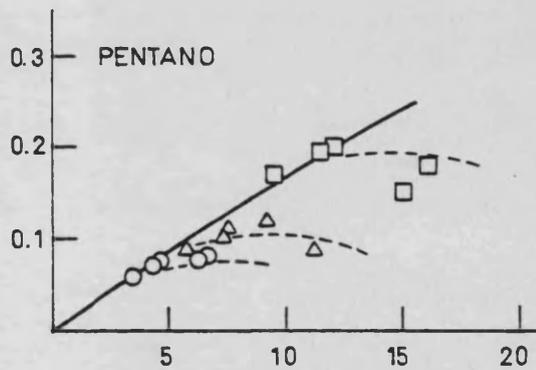
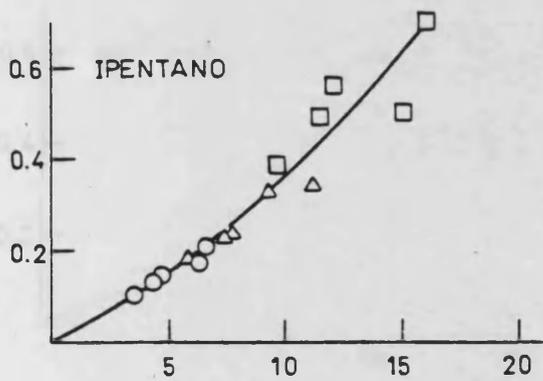
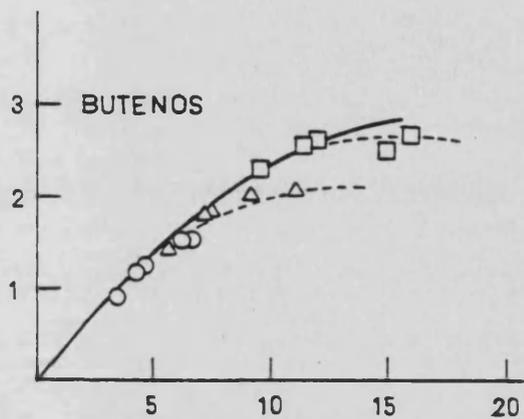
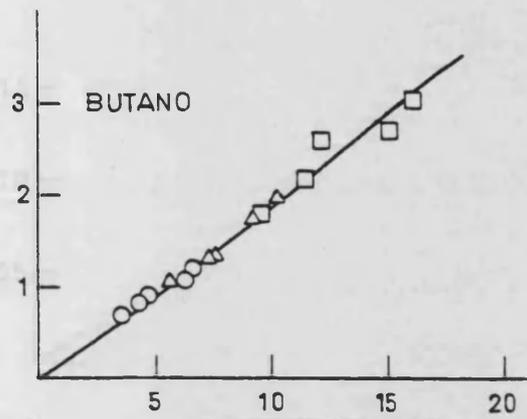
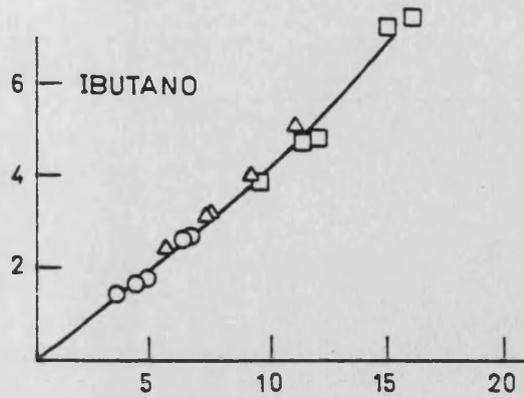
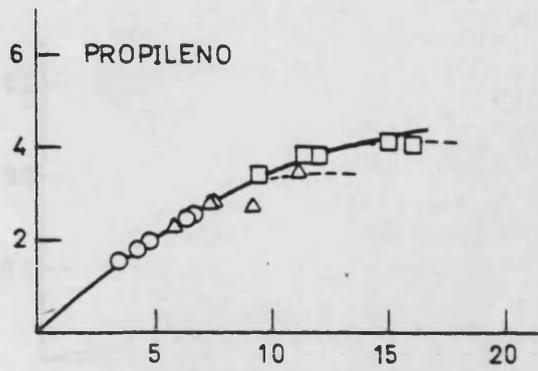


Fig. 12.2 (cont.)

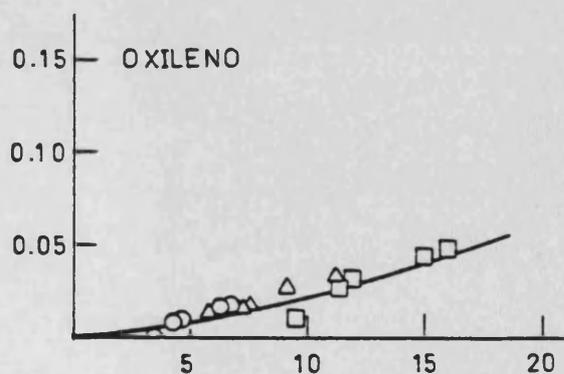
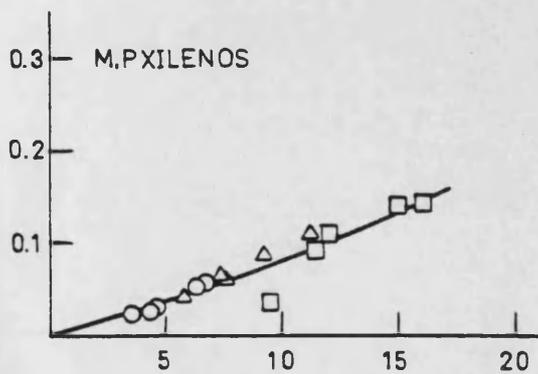
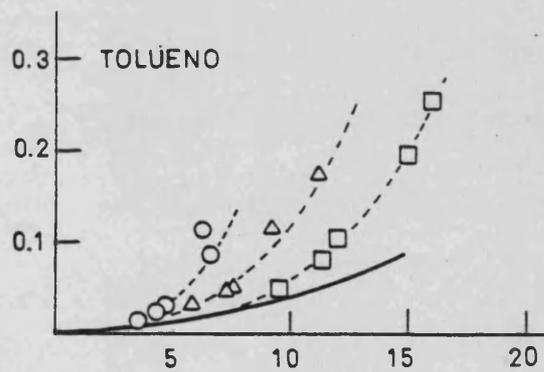
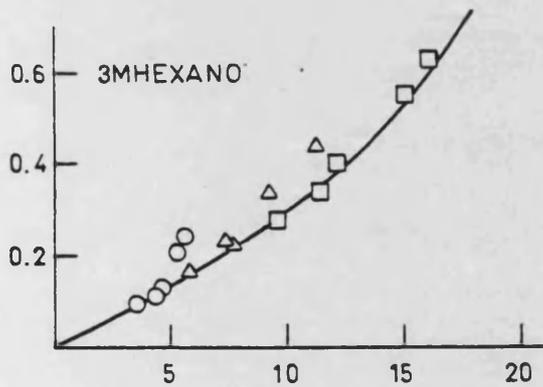
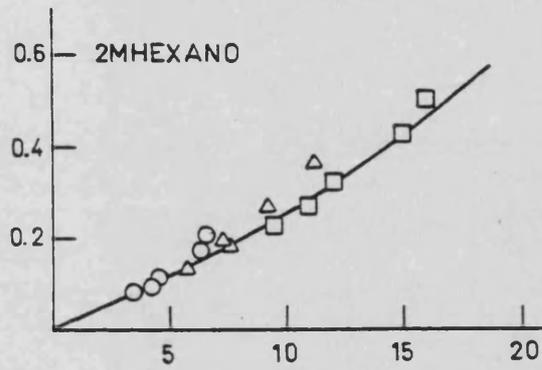
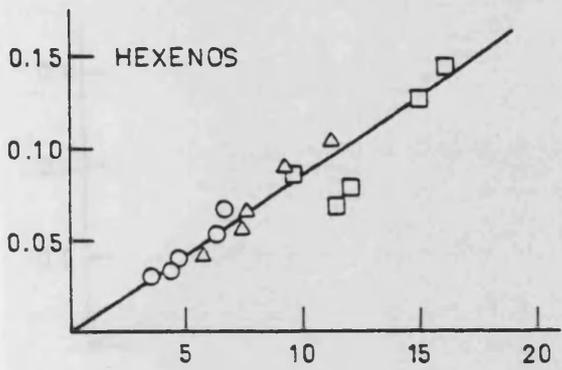
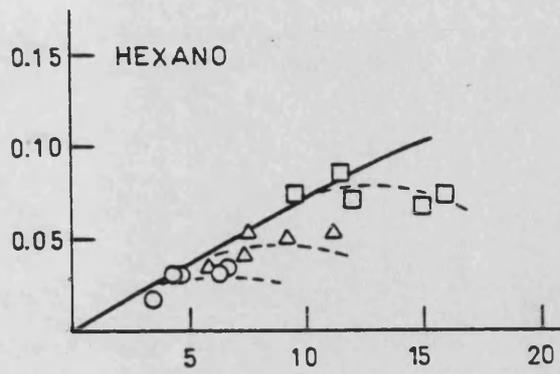
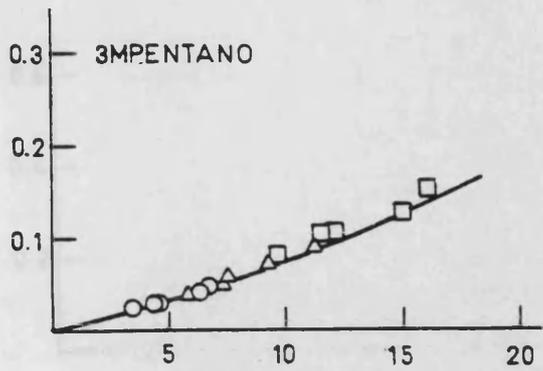


Fig. 12.2 (cont.)

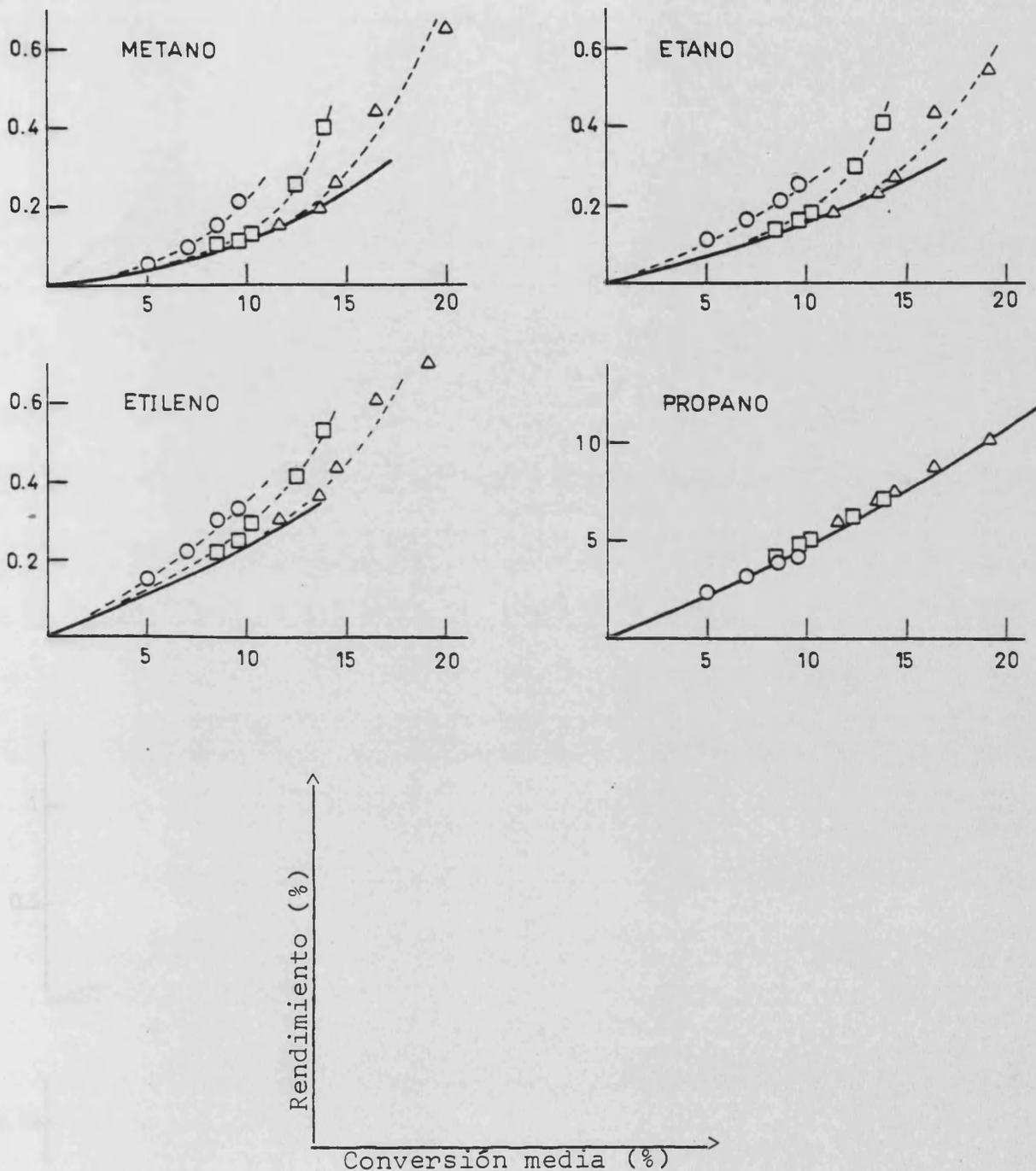


Fig. 12.3. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita HLaY4 a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0581; (□) cat/oil=0.1160; (△) cat/oil=0.1739.

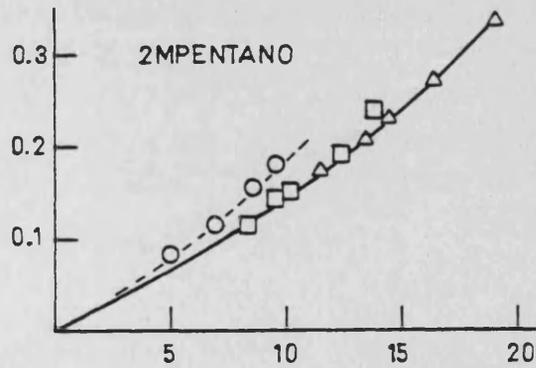
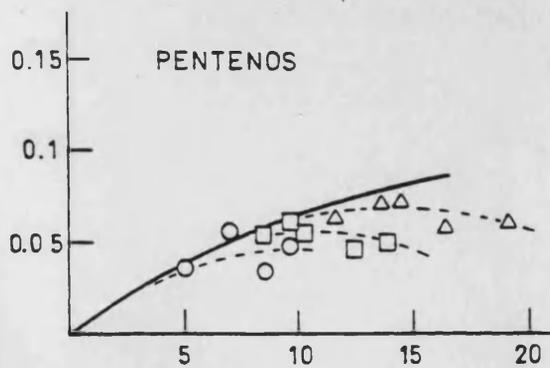
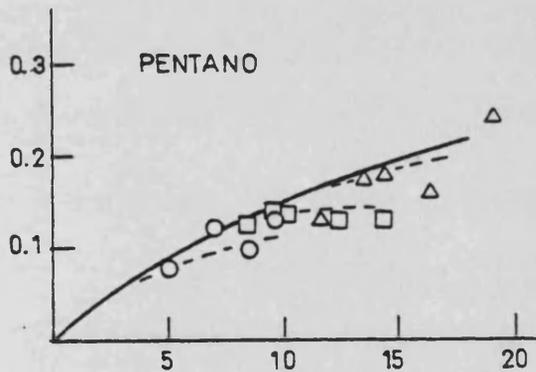
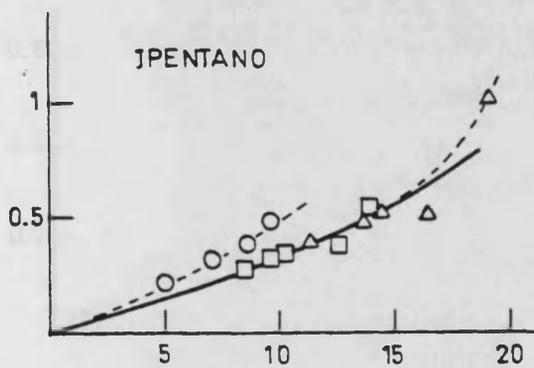
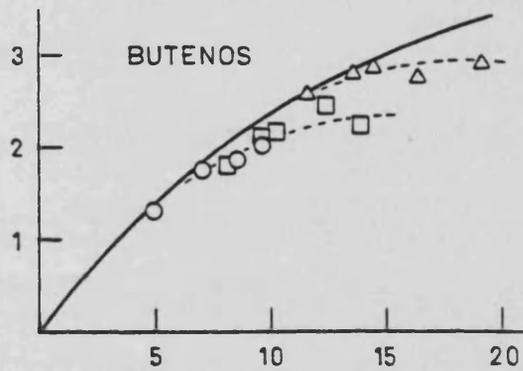
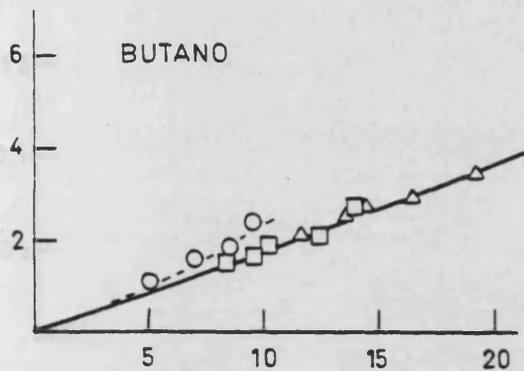
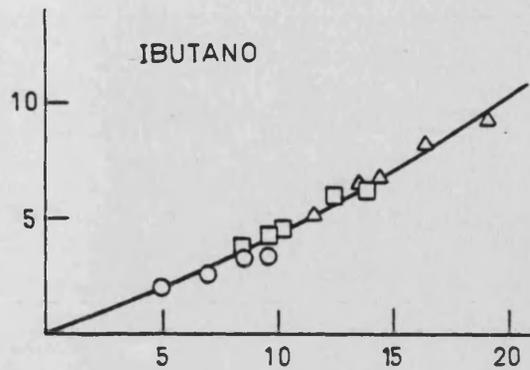
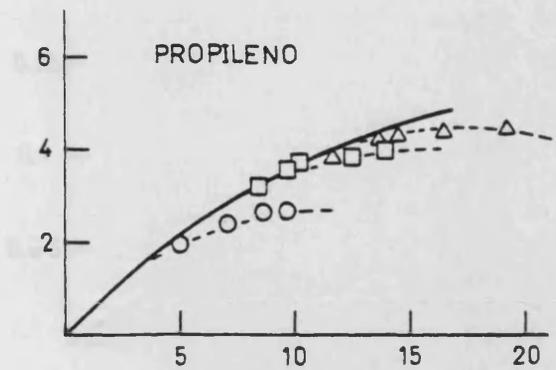


Fig. 12.3 (cont.)

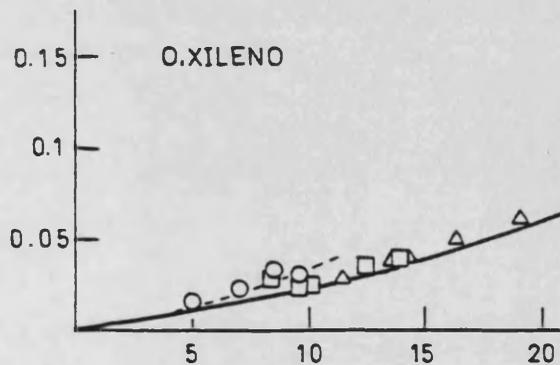
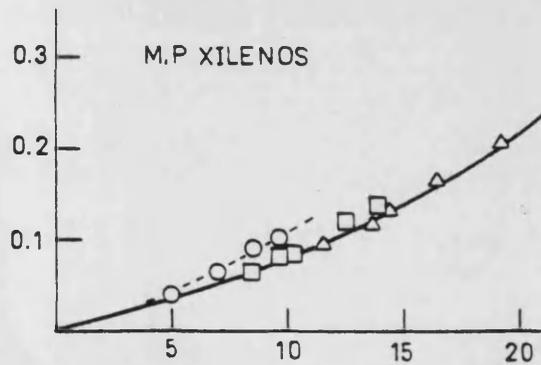
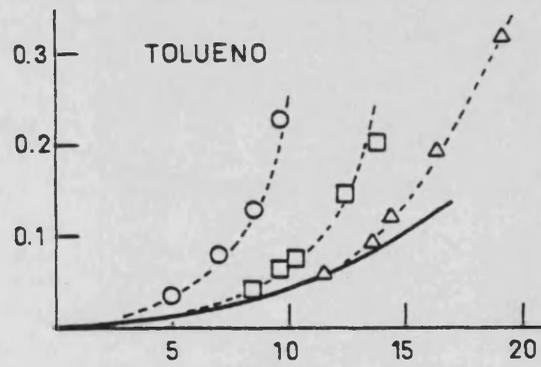
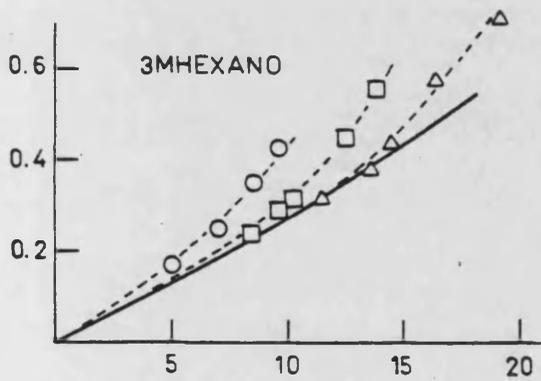
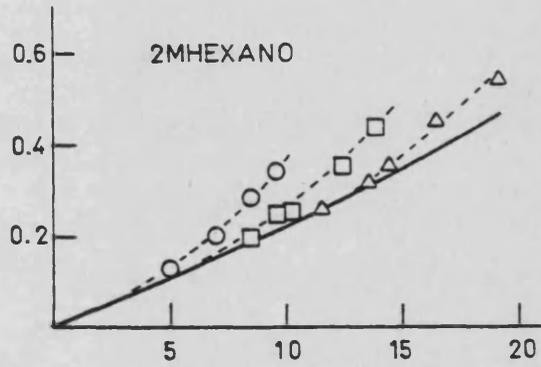
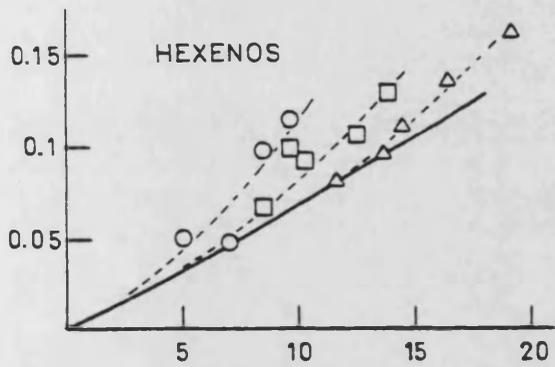
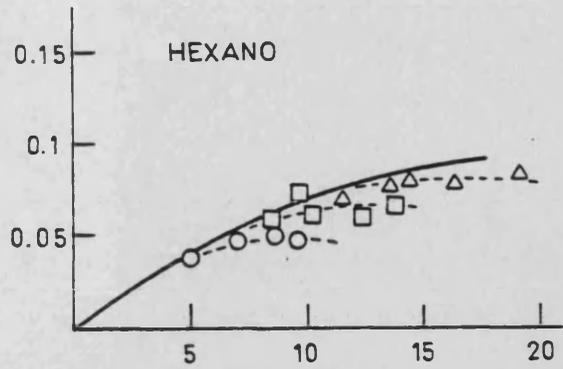
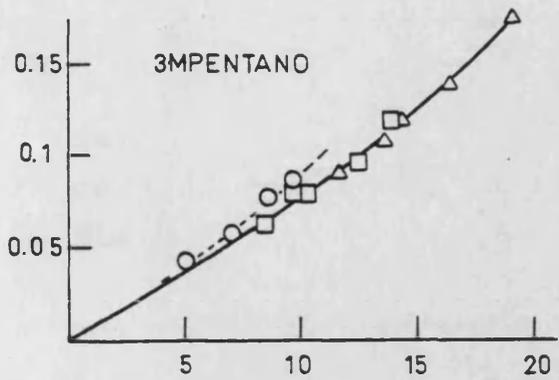


Fig 12.3 (cont.)

TABLA 12.11

Selectividades iniciales de los productos primarios en el craqueo del n-heptano sobre las zeolitas HLaY2, HLaY3 y HLaY4 a 450°C

Producto	Tipo	Catalizador		
		HLaY2	HLaY3	HLaY4
Etano	P+SE	0.011	0.013	0.013
Etileno	P+SE	0.023	0.021	0.020
Propano	P+SE	0.429	0.429	0.407
Propileno	PI	0.417	0.438	0.465
Isobutano	P+SE	0.366	0.370	0.384
n-Butano	P+SE	0.200	0.183	0.173
Butenos	PI	0.300	0.320	0.316
Isopentano	P+SE	0.034	0.032	0.033
n-Pentano	PI	0.019	0.018	0.021
Pentenos	PI	0.010	0.008	0.008
2Metilpentano	P+SE	0.013	0.014	0.013
3Metilpentano	P+SE	0.006	0.006	0.007
n-Hexano	PI	0.009	0.007	0.008
Hexenos	P+SE	0.008	0.008	0.006
2Metilhexano	P+SE	0.023	0.023	0.022
3Metilhexano	P+SE	0.028	0.027	0.027
xilenos	P+SE	0.009	0.007	0.008

P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable

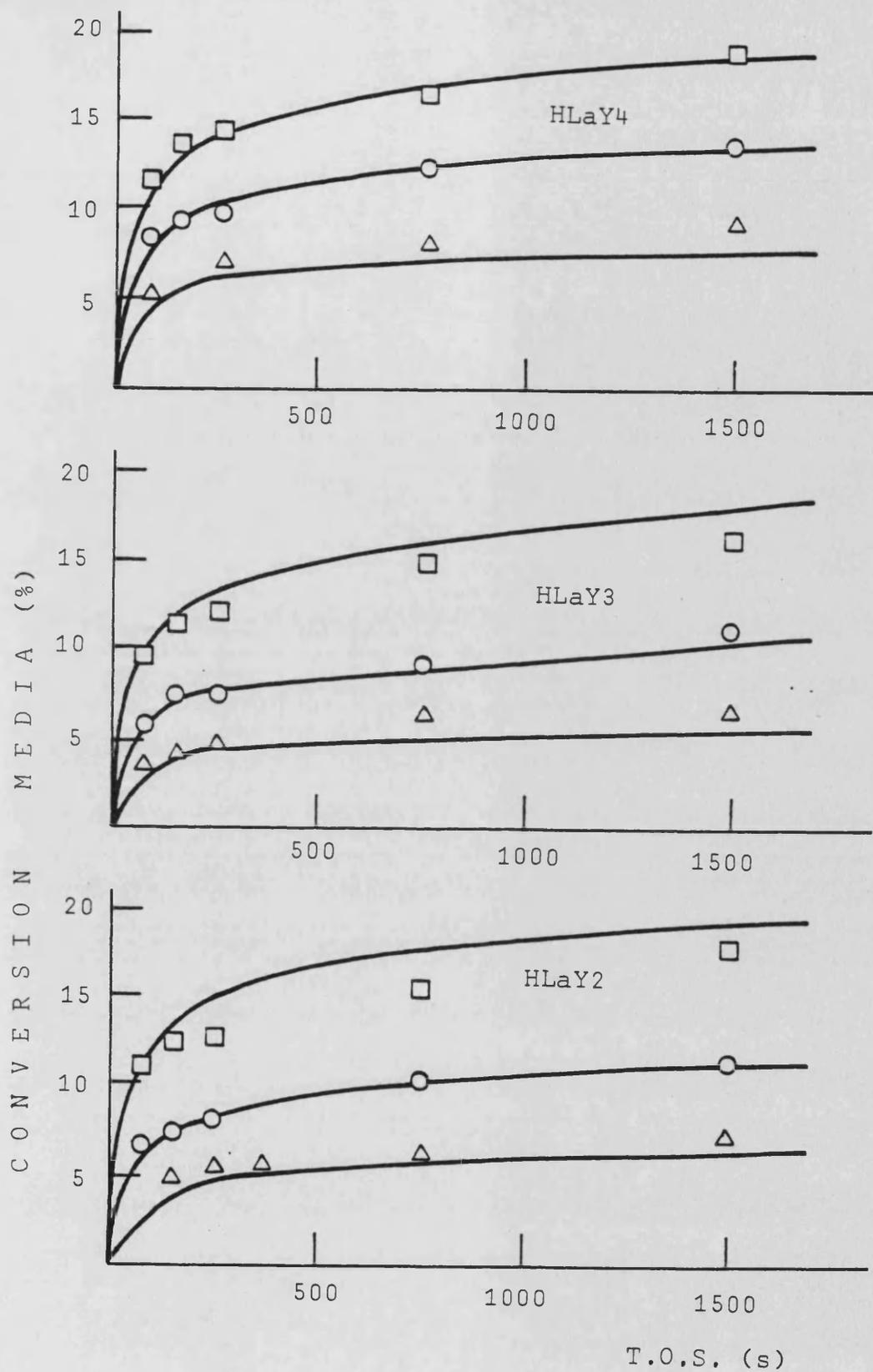


Fig. 12.4. Grados de conversión en el craqueo del n-heptano sobre las zeolitas HLaY2, HLaY3 y HLaY4 a 450°C. (-) Predicción del modelo. Puntos experimentales: HLaY2, HLaY3 cat/oil (Δ)=0.029, (O)=0.058, (\square)=0.116; HLaY4 cat/oil (Δ)=0.058, (O)=0.116, (\square)=0.174.

este caso los errores relativos medios fueron del 9.73, 10.53 y 6.43% para los catalizadores HYL2, HYL3 y HYL4, respectivamente.

TABLA 12.12

Selectividades iniciales de las reacciones primarias durante el craqueo del n-heptano a 450°C sobre los catalizadores HLaY2, HLaY3, HLaY4.

Reacción	Catalizador		
	HLaY2	HLaY3	HLaY4
Craqueo C ₂ +C ₅	0.034	0.034	0.033
Craqueo C ₃ +C ₄	0.826	0.845	0.849
Isomerización	0.051	0.050	0.049
Desproporcionación	0.081	0.072	0.074
Selectividad total	0.992	1.001	1.005

TABLA 12.13

Parámetros cinéticos de la ecuación (9.21) en el craqueo del n-heptano sobre las zeolitas HLaY2, HLaY3, HLaY4 a 450°C.

	Catalizador		
	HLaY2	HLaY3	HLaY4
$k_T [S_O] (m^3 \text{ seg}^{-1} \text{ kgcat}^{-1})$	$1.56 \cdot 10^{-1}$	$1.35 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$
$G (\text{seg}^{-1})$	1.61	1.64	1.91
N	0.82	0.81	0.83
m	2.22	2.23	2.20
$k_d (\text{seg}^{-1})$	1.32	1.32	1.59

TABLA 12.14

Constantes cinéticas de las reacciones primarias en el craqueo del n-heptano sobre las zeolitas HLaY2, HLaY3, HLaY4, a 450°C.

$k_i [S_O]^*$	Catalizador		
	HLaY2	HLaY3	HLaY4
Craqueo C_2+C_5	$5.29 \cdot 10^{-3}$	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-3}$
Craqueo C_3+C_4	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.02 \cdot 10^{-1}$
Craqueo global **	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$
Isomerización	$7.93 \cdot 10^{-3}$	$6.75 \cdot 10^{-3}$	$5.88 \cdot 10^{-3}$
Desproporciónación	$7.47 \cdot 10^{-4}$	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$5.27 \cdot 10^{-4}$

* $(m^3)^{n'}/\text{seg kgcat mol}^{n'-1}$; n'orden de reacción

** Suma de craqueo a C_2+C_5 y C_3+C_4

13.- VARIACION DE LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y DESACTIVACION EN LOS CATALIZADORES CON ESTRUCTURA TIPO Y.

13.1. Efecto de la Temperatura.

De los resultados obtenidos con los catalizadores estudiados a distintas temperaturas (Tablas 9.13, 10.13 y 11.12) puede apreciarse una influencia bastante acusada de la temperatura en la selectividad inicial de las reacciones primarias. Según los mismos, un incremento de la temperatura viene acompañado por un aumento en las reacciones de craqueo y una disminución en las reacciones de isomerización y desproporción. Este fenómeno es consecuencia de las diferentes energías de activación que poseen estas tres reacciones. De las tablas 9.16, 10.16 y 11.15 se deduce que las reacciones de craqueo poseen una energía de activación muy superior a la de las reacciones de desproporción e isomerización, hecho que está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía (Gates y col., 1979; Corma y col., 1982). Consecuentemente, y según la ecuación de Arrhenius, un aumento de temperatura tenderá a favorecer en mayor medida las reacciones de craqueo.

Otro hecho importante a destacar es la disminución de las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno con la temperatura. Como se ha indicado en la introducción, estas reacciones transforman las olefinas en parafinas y precursores de coque, las cuales evolucionan mediante sucesivas reacciones de transferencia de hidrógeno hacia productos deficientes en hidrógeno (coque), que se depositan sobre el catalizador. Según estas consideraciones, las variaciones en la relación parafinas/olefinas y en la cantidad de coque en experimentos con grado de conversión comparables, pueden ser indicativas de la mayor o menor influencia que tienen las reacciones de transferencia de hidrógeno en el proceso global. Para establecer esta influencia se han construido las tablas 13.1 y 13.2 donde respectivamente se indica la relación parafinas/olefinas y la can-

TABLA 13.1

*
Relación parafinas/olefinas durante el craqueo del n-heptano sobre catalizadores HY, LaY y HLaY1

HY			LaY			HLaY1		
430°C	450°C	470°C	430°C	450°C	470°C	430°C	450°C	470°C
2.02(5.32)	1.76(4.93)	1.53(5.13)	1.90(5.42)	1.47(5.40)	1.21(4.93)	1.98(5.57)	1.70(5.40)	1.53(5.70)
2.20(6.42)	1.77(6.08)	1.55(6.07)	1.97(6.80)	1.79(6.81)	1.43(6.61)	2.33(6.48)	1.74(6.46)	1.49(6.90)
2.23(7.00)	1.97(7.08)	1.60(7.01)	2.17(8.88)	2.11(9.03)	1.48(9.10)	2.96(10.11)	2.12(10.91)	1.82(10.06)
2.43(8.46)	2.12(8.75)	1.63(8.82)	2.55(10.64)	1.91(10.52)	1.60(10.54)	3.01(11.90)	2.41(12.46)	1.94(11.95)
2.90(12.53)	2.51(12.08)	1.90(12.07)	3.42(12.5)	2.09(12.36)	1.85(12.42)	3.36(14.80)	2.59(15.05)	2.20(15.64)
3.45(16.16)	2.81(16.38)	2.34(16.8)	3.70(15.91)	2.63(16.03)	2.26(16.8)			

* Los números entre paréntesis indican los valores del grado de conversión (%) obtenido en los experimentos.

TABLA 13.2

Coque depositado * (gr coque/gr alimento x 100) sobre los catalizadores HY, LaY y HLaY1 en el craqueo del n-heptano.

HY		
430°C	450°C	470°C
0.08(4.71)	0.06(4.19)	-
0.22(6.42)	0.06(6.08)	-
-	0.14(8.75)	0.13(9.73)
-	0.36(10.96)	0.11(10.67)
0.34(12.53)	0.23(12.08)	0.11(12.07)
0.42(13.00)	0.21(13.64)	0.18(13.03)
0.42(14.39)	0.30(14.78)	0.25(14.58)
0.50(16.16)	0.36(16.16)	0.26(16.79)
-	0.49(18.98)	0.34(18.50)

LaY		
430°C	450°C	470°C
0.04(4.36)	0.07(4.95)	0.11(4.93)
0.09(6.80)	0.07(6.81)	0.05(6.61)
0.04(7.67)	0.10(7.84)	0.02(7.52)
0.16(9.38)	0.18(9.03)	0.07(9.24)
0.14(10.35)	0.15(10.52)	0.05(10.54)
0.42(15.91)	0.32(16.03)	0.24(16.76)

../.

TABLA 13.2 (cont.)

HLaY1		
430°C	450°C	470°C
0.05(5.56)	0.05(5.40)	0.02(5.70)
0.13(7.60)	0.06(7.44)	0.03(7.65)
0.14(9.56)	0.17(9.09)	0.05(9.14)
0.29(10.94)	0.30(10.91)	0.08(11.43)
	0.26(14.08)	0.18(14.23)
	0.51(16.88)	0.34(17.92)

* Los valores entre paréntesis indican el grado de conversión (%) obtenido en el experimento.

tividad de coque obtenido en experimentos realizados sobre los catalizadores que se han estudiado a varias temperaturas.

La tabla 13.1 refleja un incremento en la relación parafinas/olefinas cuando a una determinada temperatura el grado de conversión aumenta. Este comportamiento indica que las reacciones de transferencia de hidrógeno aumentan al hacerlo el grado de conversión, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que estas reacciones son secundarias. Sin embargo, puede apreciarse claramente que si se aumenta la temperatura la relación parafinas/olefinas disminuye para los tres catalizadores estudiados.

Con respecto a los datos presentados en la tabla 13.2 y que se refieren al coque depositado sobre el catalizador, hay que señalar que debido al método experimental utilizado para la determinación del coque, el error experimental es considerable, y los datos deben considerarse sólo semicuantitativamente. Sin embargo, una visión general de dicha tabla puede indicar que al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de coque y por tanto las reacciones de transferencia de hidrógeno que lo producen.

Según Gates y col. (1979) estas reacciones poseen energías de activación inferiores a las de craqueo y por tanto deben tener menor influencia en el proceso global a medida que aumenta la temperatura. Por otra parte, Bolton y Bujalski (1970) consideran que la etapa controlante de este proceso, es la desorción de las olefinas de los centros activos del catalizador, de forma que un incremento en la temperatura tenderá a aumentar la velocidad de desorción de estos compuestos y por tanto deben disminuir las reacciones de transferencia de hidrógeno.

13.2. Efecto del nivel de Lantano

13.2.1. Influencia en la selectividad de las reacciones primarias.

Cuando en sistemas con desactivación se desea estudiar

las variaciones de selectividad originadas por modificaciones en el catalizador, es práctica habitual considerar los datos de selectividad inicial para eliminar los efectos debidos a la presencia de reacciones secundarias y de desactivación.

Por esta razón en el presente trabajo, se han considerado las selectividades iniciales de los productos de reacción y de las reacciones primarias para ver en que medida se modifica el comportamiento del catalizador cuando introducimos el Lantano en la zeolita Y.

Si se analizan los valores presentados en las tablas 9.13, 10.13, 11.12 y 12.12, se observa que al introducir el Lantano en la estructura del catalizador disminuimos la selectividad de las reacciones de desproporción y de isomerización y aumentamos la selectividad de las reacciones de craqueo. Para estudiar este efecto se ha construido la tabla 13.3, donde se detallan los cocientes entre las constantes de velocidad, de las distintas reacciones primarias consideradas, obtenidas con los catalizadores que contienen Lantano, y las constantes cinéticas de la zeolita ácida HY a 450°C.

TABLA 13.3

$k_i[S_o]_{cat} / k_i[S_o]_{HY}$ a la temperatura de 450°C en los catalizadores con estructura Y.

Catalizador	HY	HLaY1	HLaY2	HLaY3	HLaY4	LaY
Reacción (i)						
Craqueo	1	1.247	0.731	0.654	0.582	0.154
Isomerización	1	0.824	0.518	0.441	0.384	0.092
Desproporciónación	1	0.931	0.570	0.452	0.402	0.106
Reacción total						
$k_T[S_o]_{cat} / k_T[S_o]_{HY}$	1	1.169	0.693	0.600	0.533	0.145

La última fila de la tabla es una relación entre las "actividades" de los catalizadores que contienen Lantano (tomadas como desaparición total del n-heptano) y de la zeolita ácida. Este cociente será superior a 1 si el catalizador considerado es más activo que la zeolita HY e inferior a 1 en caso contrario.

Si con la introducción de Lantano se obtuviese la misma selectividad que con la zeolita HY, el cociente $k_i[S_o]_{cat} / k_i[S_o]_{HY}$ sería el mismo para las tres reacciones y coincidiría con el valor dado en la última fila. En este caso esto no se cumple y por tanto, la introducción del Lantano modifica la selectividad de las reacciones primarias. Si se comparan los valores de las tres primeras filas con los de la última, puede afirmarse que esta modificación consiste en aumentar las reacciones de craqueo a expensas de las reacciones de isomerización y desproporciónación

aunque esta última disminuye en menor proporción.

El descenso en la isomerización puede ser debido a que los catalizadores HLaY, tengan de por sí menor capacidad para producir esta reacción o a que manteniendo su capacidad de isomerización, se produzca un craqueo del ión carbenio correspondiente al isómero ramificado antes de que tenga lugar su desorción de la superficie catalítica.

En la tabla 13.4 vienen indicados los datos de selectividad total inicial correspondiente a los productos ramificados. Como puede apreciarse, los valores obtenidos son superiores a los de la zeolita HY a excepción de la zeolita LaY, y aún en este caso la diferencia no es excesiva. A partir de estos resultados puede afirmarse que la capacidad de isomerización no está disminuida en los catalizadores intercambiados con Lantano y que la cantidad obtenida de productos ramificados solo puede explicarse considerando el craqueo del isómetro formado.

TABLA 13.4

Selectividad inicial de los productos ramificados en catalizadores HLaY a 450°C.

Catalizador					
HY	HLaY1	HLaY2	HLaY3	HLaY4	LaY
0.740	0.792	0.770	0.792	0.802	0.725

A esta misma conclusión puede llegarse si se considera la distribución de fuerzas ácidas asociadas a los centros activos de los catalizadores. Como se ha indicado en la introducción, el Lantano modifica la

distribución de fuerzas ácidas del catalizador, desplazándola hacia la zona de mayor fuerza ácida. Así pues, con la introducción del Lantano disponemos de catalizadores con una proporción mayor de centros ácidos más fuertes. En estas condiciones cabe esperar una mayor estabilidad del complejo (ión carbenio-centro ácido) y como consecuencia de su mayor periodo de vida serán más probables las reacciones de craqueo que las de isomerización. En otras palabras, a mayor fuerza de los centros ácidos, cuando se forme un ión carbenio isomerizado, éste tendrá mayor capacidad para craquear antes de producirse la desorción del isómero correspondiente.

En el caso de la desproporcionación puede suponerse que la reacción bimolecular se realiza a través de un mecanismo Rideal en el que un ión carbenio reacciona con una molécula de n-heptano de la fase gas y no a través de un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, ya que este último supondría una interacción entre dos iones carbenio formados sobre dos centros activos vecinos (Corma y col., 1982). En estas condiciones, la mayor densidad de carga positiva sobre el ión carbenio, originada por la presencia de centros ácidos de mayor fuerza, favorecerá la transferencia de iones hidruro frente a la formación de especies $[C_{14}]^+$ y por tanto deberá disminuir la selectividad de la desproporcionación.

13.2.2. Influencia en la actividad y desactivación.

En la tabla 13.5 se han representado los valores de la constante de desactivación y de la constante inicial para la reacción de craqueo global en los seis catalizadores estudiados a la temperatura de 450°C. Se ha elegido esta reacción porque es con diferencia la más importante de las reacciones primarias, por lo que las conclusiones que se hagan con estas constantes en lo referente a actividad, pueden hacerse extensibles con una buena aproximación, al comportamiento global del catalizador.

TABLA 13.5

Constantes cinéticas iniciales y de desactivación a 450° C para la reacción global de craqueo del n-heptano.

Catalizador	$k_{\text{(CRAQUEO)}}$ $\text{m}^3/\text{s Kg cat}$	k_d (s^{-1})	k_{CRAQUEO}/k_d
HY	0.182	2.11	0.086
HLaY1	0.227	1.74	0.130
HLaY2	0.133	1.32	0.101
HLaY3	0.119	1.32	0.090
HLaY4	0.106	1.59	0.067
LaY	0.028	2.93	0.010

Según los datos presentados en la tabla anterior, la actividad catalítica presenta un máximo para el catalizador HLaY-1 con un nivel de Lantano correspondiente a un 15% de intercambio. Desde el punto de vista de la desactivación puede observarse que un catalizador con un nivel de Lantano correspondiente a un 60% de intercambio (HLaY-3) posee una desactivación mínima.

La combinación de estos dos efectos contrarios (actividad-desactivación) puede dar lugar a un catalizador que en las mismas condiciones proporcione mayores grados de conversión que otros, siendo inicialmente menos activo.

Un índice cualitativo de la influencia conjunta de la actividad y desactivación puede ser el cociente entre las constantes de velocidad

correspondientes al craqueo y a la desactivación. En la última columna de la citada tabla, vienen expresados los valores que va tomando este cociente a medida que se aumenta el nivel de Lantano en el catalizador. Esta relación presenta un máximo para el catalizador con un 15% de Lantano donde experimentalmente se han obtenido los mayores grados de conversión del n-heptano en igualdad de condiciones. En base a estos resultados, puede decirse, desde un punto de vista práctico, que el catalizador intercambiado con un 15% aproximadamente de Lantano, presenta mayores ventajas pues en el mismo se minimizan los efectos negativos de la desactivación.

13.2.3. Estudio de los parámetros de desactivación.

La desactivación del catalizador se ha representado matemáticamente mediante la ecuación

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^m \quad (8.1)$$

en la que se considera que la concentración de centros activos durante la reacción es una función del tiempo de reacción. En esta ecuación m es el orden de la desactivación con respecto a la concentración de centros activos, mientras k_d es la constante de desactivación. Cuando m no es un número entero, la desactivación puede describirse por una serie de mecanismos simultáneos de diferente orden (Wojciechowski, 1974) de forma que la ecuación (8.1) simulará matemáticamente los valores de la ecuación real de desactivación.

En los catalizadores estudiados, el valor de m está comprendido entre 2 y 3 (Tabla 13.6). Este resultado puede hacernos pensar que la desactivación del catalizador tiene lugar por bloqueo de poros, o quizá por un mecanismo en el que intervienen simultáneamente dos procesos: uno puramente químico de segundo orden y otro consistente en el bloqueo de los poros (orden 3 o mayor). Para separar ambos procesos, podemos escribir la

ecuación de desactivación como suma de dos términos de la forma:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{2d} \theta^2 + k_{3d} \theta^3 \quad (14.1)$$

donde k_{2d} y k_{3d} representan las constantes de desactivación de los procesos de segundo y tercer orden respectivamente.

TABLA 13.6

Parámetros de desactivación en las zeolitas con estructura

Y a 450°C.

	CATALIZADOR					
	HY	HLaY1	HLaY2	HLaY3	HLaY4	LaY
$k_d (s^{-1})$	2.11	1.74	1.32	1.32	1.59	2.93
m	2.23	2.15	2.22	2.23	2.20	2.52
$k_{2d} (s^{-1})$	1.49	1.40	0.95	0.93	1.18	1.27
$k_{3d} (s^{-1})$	0.62	0.34	0.37	0.39	0.41	1.68

Estas constantes (tabla 13.6) se han calculado ajustando los valores de $\frac{d\theta}{dt}$ obtenidos al dar valores a θ en la ecuación (8.1), a una ecuación como la (14.1), mediante la técnica de los mínimos cuadrados. Se observa que en todos los catalizadores la desactivación por bloqueo de poros es bastante significativa, ya que a las temperaturas a las que se ha trabajado, los oligoaromáticos formados por reacciones de transferencia de hidrógeno en los centros Bronsted, pueden difundirse hacia la superficie externa y ser los responsables de este bloqueo (Langner, 1981).

La zeolita LaY se desactiva mas rapidamente que los restantes catalizadores (mayor k_d) mientras en la misma la cantidad de coque relativa al catalizador (gramos de coque/gramos de catalizador) disminuye (tabla 13.7). Si esto es así puede decirse que el coque se encuentra menos disperso en este catalizador, produciendo un mayor porcentaje de bloqueo de poros y consecuentemente, eliminando un mayor número de centros activos por gramo formado de este producto, que cuando la desactivación tiene lugar mediante un proceso químico en el que intervienen uno o dos centros activos. Los resultados presentados en la tabla 13.6 están de acuerdo con esta afirmación, pues para todos los catalizadores a excepción del LaY, la desactivación producida por el proceso químico (k_{2d}) es más importante que la producida por el bloqueo de poros (k_{3d}), mientras que para este catalizador ocurre el fenómeno contrario.

TABLA 13.7

Cantidad de coque((gramos coque/gramos catalizador)x100) depositada en los catalizadores con estructura Y a 450°C.

<u>HY</u>			<u>HLaY1</u>		
<u>cat/oil</u>	<u>% coque</u>	<u>$\bar{\zeta}$(%)</u>	<u>cat/oil</u>	<u>% coque</u>	<u>$\bar{\zeta}$(%)</u>
0.0290	1.95	4.19	0.0290	1.70	5.40
	1.75	4.93		1.16	6.46
	2.08	6.08		2.10	7.44
	2.18	6.08		2.34	8.07
	3.74	7.33	0.0579	2.18	7.02
	4.10	8.42		2.58	8.04
0.0580	1.29	7.08	0.0579	2.98	9.09
	0.87	7.84		5.19	10.91
	2.34	8.75		7.37	12.24
	3.55	9.19	0.1160	1.94	12.46
	6.29	10.96		2.28	14.08
0.1160	4.04	12.08	2.83	15.05	
	1.80	13.64	3.86	17.79	
	2.59	14.78	4.65	19.79	
	3.07	16.38			
	4.25	18.98			

TÁBLA 13.7 (cont.)

HLaY3			HLaY4		
cat/oil	% coque	$\bar{\zeta}(\%)$	cat/oil	% coque	$\bar{\zeta}(\%)$
0.0290	2.71	6.32	0.0581	1.30	5.09
	5.73	6.64		1.93	7.06
0.0581	0.85	7.51	0.1160	2.64	8.53
	1.03	9.22		3.11	9.57
	1.29	11.16		0.76	8.40
0.1159	1.07	9.53	0.84	9.63	
	1.68	11.37	1.57	10.24	
	1.78	12.02	0.74	12.42	
	3.34	15.01	2.70	18.34	
	3.47	16.03			

LaY		
cat/oil	% coque	$\bar{\zeta}(\%)$
0.058	0.58	1.37
	0.53	3.33
	1.12	4.36
	1.17	4.95
0.1740	0.75	1.99
	0.47	5.40
	0.56	7.84
	1.04	9.03
0.3478	0.20	6.81
	0.38	11.18
	0.77	14.74
	1.03	17.33
0.4637	0.32	10.52
	0.43	13.38
	0.70	16.03

14.- RELACION DE LA ACTIVIDAD CON LOS CENTROS ACTIVOS DEL CATALIZADOR

En este apartado se va a intentar establecer la influencia que tienen los centros Bronsted y Lewis en la actividad catalítica y en la selectividad de las distintas zeolitas Y estudiadas en este trabajo.

14.1. Medida de la concentración y fuerza de los centros ácidos del catalizador.

En los espectros I.R. de los diferentes catalizadores tratados con Piridina, las intensidades de las bandas de absorción correspondientes a los centros Bronsted (1545 cm^{-1}) y a los centros Lewis (1455 cm^{-1}) referidas al mismo peso de catalizador, permiten establecer de forma comparativa cual es la concentración de tales centros en los catalizadores considerados (Ward, 1967). En las figuras 4.5-4.10 se han presentado tales espectros variando la temperatura de desorción de la Piridina. De las mismas se deduce que al aumentar esta temperatura la frecuencia de las bandas se desplaza hacia zonas de mayores frecuencias y que su intensidad disminuye. La combinación de estos dos efectos indica que sobre las zeolitas existe una gradación de fuerzas ácidas, ya que al aumentar la temperatura de desorción, la Piridina solo quedará retenida por centros ácidos de mayor fuerza. En estas condiciones, si el espectrofotómetro I.R. tuviera un mayor poder de resolución, mostraría una secuencia de picos en las bandas de 1545 y 1455 cm^{-1} .

Las intensidades de banda Bronsted y Lewis para un peso de la pastilla de catalizador de 10 mg. se han medido en las unidades arbitrarias que determinan las divisiones del papel del espectro y se indican en la tabla 14.1.

TABLA 14.1

Intensidades de banda (unidades arbitrarias) de los centros Bronsted y Lewis en zeolitas tratadas con Piridina.

Catalizador	Temperatura de desorción					
	150°C		350°C		450°C	
	1545 cm^{-1}	1455 cm^{-1}	1545 cm^{-1}	1455 cm^{-1}	1545 cm^{-1}	1455 cm^{-1}
HY	26	42	13	27	4	19
HLaY1	29	39	15	24	5	17
HLaY2	31	37	13	20	4	12
HLaY3	40	31	13	15	2	9
HLaY4	34	22	10	10	1	5
LaY	19	21	2	4	0.1	1

Los valores de esta tabla se han representado en la figura 14.1. Las curvas correspondientes a la intensidad de banda Lewis muestran un comportamiento monotónico decreciente, mientras que la intensidad de banda de los centros Bronsted presenta un máximo a un determinado intercambio con Lantano. Este máximo se va desplazando hacia menores contenidos de Lantano a medida que aumenta la temperatura de desorción de la Piridina, de forma que cuando esta temperatura es de 450°C, el máximo se presenta cuando el contenido de Lantano es de un 15% (HLaY1). Por esta razón puede decirse que esta zeolita es la que posee mayor número de centros Bronsted más fuertes por gramo de catalizador.

Puesto que los responsables del craqueo del n-heptano son los centros ácidos de mayor fuerza (Corma y Wojciechowski, 1982a; López Aguodo y col., 1982), a la vista de estos resultados cabe esperar que las zeolitas

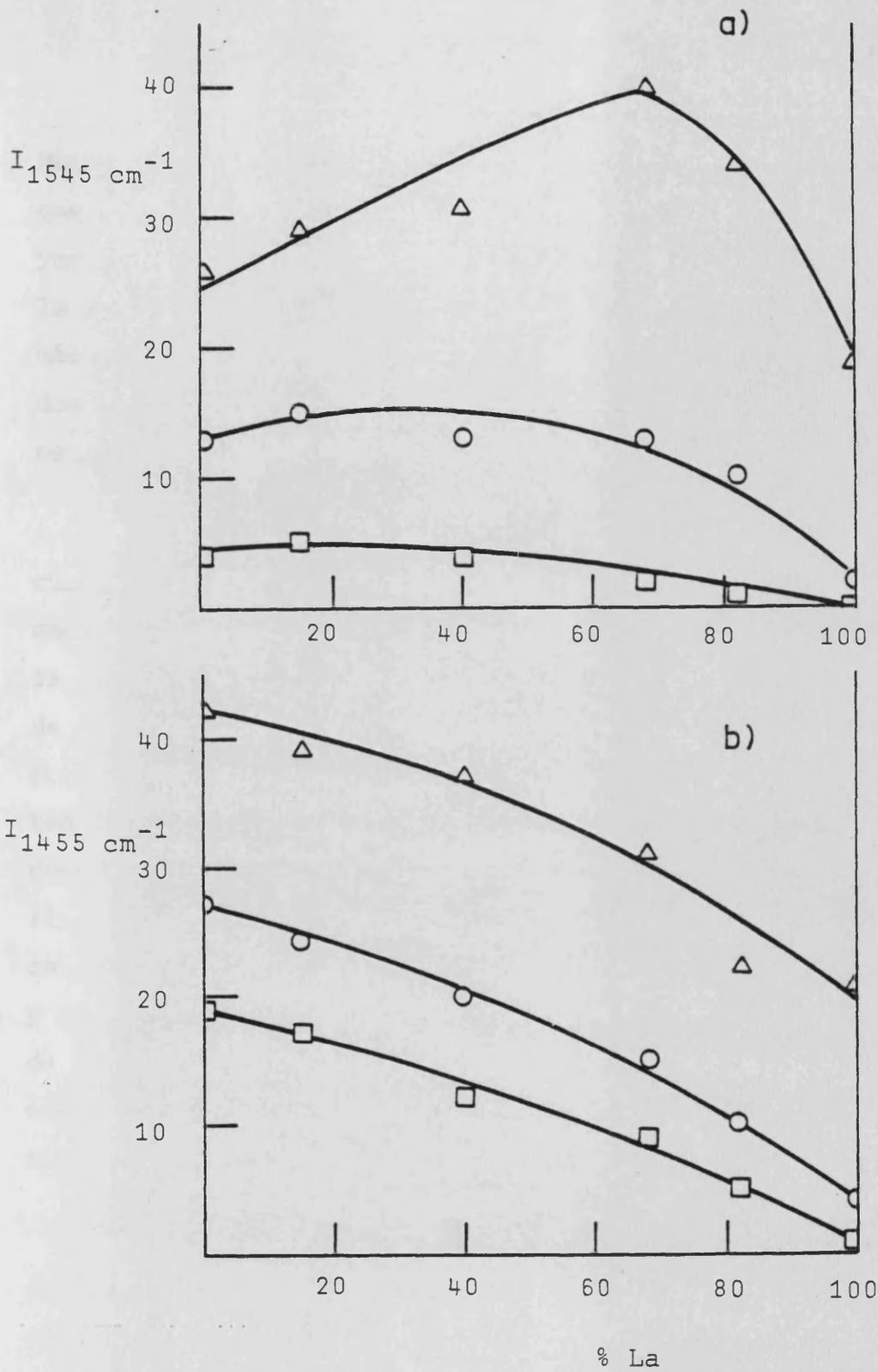


Fig. 14.1. Intensidades de banda en los espectros I.R. de las zeolitas Y según el % de Lantano intercambiado. a) Bronsted, b) Lewis. (Δ) 150°C, (\circ) 350°C, (\square) 450°C

HLaY1 y HY sean los catalizadores más activos de todos los probados, ya que la suma de las concentraciones de los centros Bronsted y Lewis de mayor fuerza es máxima para estos dos catalizadores (Téngase en cuenta que la concentración de centros Lewis de mayor fuerza en la zeolita HY es la más elevada). Experimentalmente se ha comprobado que precisamente estas dos zeolitas son las más activas (tabla 13.5), cumpliéndose la predicción establecida a partir de los datos obtenidos por espectroscopia I.R.

En la introducción se indicó que existen opiniones contrarias cuando se pretende establecer qué tipo de centros intervienen fundamentalmente en el craqueo de parafinas. En lo que se refiere a los centros Lewis la mayoría de los investigadores aceptan que pueden iniciar la reacción de craqueo mediante la abstracción de un ión hidruro de la parafina para formar un ión carbenio. Sin embargo, cuando se consideran los centros Bronsted hay quién dice que no participan en estas reacciones, mientras otros consideran a estos centros como los responsables del craqueo de las parafinas. En nuestro caso, se ha observado un máximo en la actividad para el catalizador HLaY1 que posee una mayor cantidad de centros Bronsted fuertes y aunque este hecho no permite responsabilizar totalmente a estos centros de la actividad, puesto que este catalizador posee también una elevada concentración de centros Lewis fuertes, sí permite establecer la participación activa de estos centros protónicos en este tipo de reacciones.

En el apartado siguiente se intentará indicar un mecanismo mediante el cual los centros Bronsted pueden iniciar las reacciones de craqueo en las parafinas.

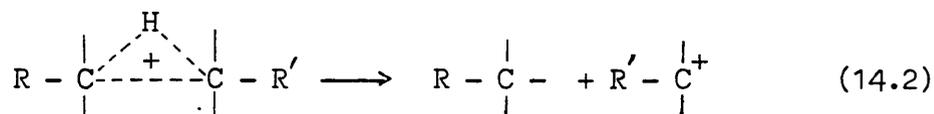
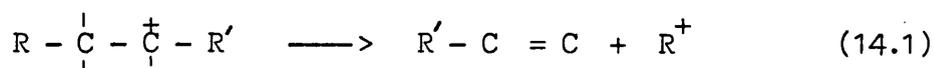
14.2. Modelo global para el craqueo catalítico de parafinas (protolítico, β -escisión).

Si admitimos que el craqueo de parafinas puede realizarse a través de carbocationes originados por interacción de los centros Bronsted y

Lewis con la molécula reactante, deberemos considerar necesariamente otros mecanismos de reacción cuya etapa de iniciación no se realice a través de la simple formación de iones carbenio, ya que éste solo puede tener lugar sobre los centros Lewis.

La interacción de un centro Bronsted sobre una parafina produce un ión carbonio con un carbono pentacoordinado (Poutsma, 1976; Planelles, 1984) mientras que el ataque de un centro Lewis sobre la misma molécula debe producir un ión carbenio con un átomo de carbono tricoordinado (Voge, 1958; Greensfelder y col., 1949, Weisz, 1970). Este ión carbenio puede originarse no solo por la abstracción de un ión hidruro de la parafina producida por el centro Lewis, sino también por la deshidrogenación de un ión carbonio producido por el ataque de un centro Bronsted (Gates y col., 1979). En nuestro caso esta evolución del ión carbonio puede despreciarse puesto que a bajos niveles de conversión no se han detectado ni siquiera trazas de hidrógeno.

El craqueo de estos carbocationes puede realizarse por un mecanismo de β -escisión (ión carbenio) o por un mecanismo de rotura protolítica (ión carbonio) según los esquemas respectivos siguientes (Corma y col. 1984):



Está claro que si las reacciones de iniciación del craqueo tienen lugar predominantemente a través de la ecuación (14.2), deberemos obtener una relación entre las selectividades iniciales de las parafinas y olefinas superior a la unidad. Por otra parte si la etapa de iniciación tuviera lugar por abstracción del ión hidruro, la relación parafinas/olefinas debería ser la unidad. Si la reacción transcurre a través del mecanismo dual presentado, un catalizador con una mayor proporción de centros

Bronsted deberá ser más selectivo para aquellas reacciones catalizadas por los centros Bronsted y por tanto, si se admite la rotura protolítica como posible mecanismo de reacción, deberá producir inicialmente más parafinas (Corma y col., 1984).

Dicho esto, un método para comprobar la existencia de la rotura protolítica en las reacciones de craqueo, podría ser el de comparar la relación parafinas/olefinas obtenida experimentalmente, en base a los datos de selectividad inicial, con la relación entre los centros Bronsted y Lewis calculada a partir de los espectros I.R. con Piridina.

De los espectros I.R. de cada uno de los catalizadores puede obtenerse el cociente entre las intensidades de las bandas a 1545 cm^{-1} (ión piridinio) y 1455 cm^{-1} (Piridina coordinada con un centro Lewis). Este cociente, aunque no es una medida exacta de la proporción entre los centros Bronsted y Lewis, si que es proporcional a dicha relación (Benesi y Winqvist, 1978) y por tanto se puede decir que a medida que aumenta su valor la cantidad relativa entre los centros Bronsted y Lewis será mayor. En la tabla 14.2 se muestran la relación parafinas /olefinas (selectividad inicial) y la relación centros Bronsted/centros Lewis, para cada uno de los catalizadores estudiados. Esta última ha sido obtenida a partir de los espectros I.R. a 450°C , puesto que a esta temperatura la Piridina solo queda retenida en los centros ácidos de mayor fuerza, que presumiblemente son los que intervienen en la reacción química.

TABLA 14.2

Relación parafinas/olefinas (selectividad inicial) y valores del cociente $I_{1545 \text{ cm}^{-1}} / I_{1455 \text{ cm}^{-1}}$ a 450°C en los diferentes catalizadores con estructura Y.

Catalizador	$I_{1545 \text{ cm}^{-1}} / I_{1455 \text{ cm}^{-1}}$	parafinas/olefinas		
		430°C	450°C	470°C
HY	0.21	1.50	1.41(1.04)	1.39
HLaY1	0.29	1.68	1.46(1.12)	1.39
HLaY2	0.33	-	1.50(1.06)	-
HLaY3	0.22	-	1.44(1.10)	-
HLaY4	0.20	-	1.39(1.16)	-
LaY	0.1	1.42	1.29(1.14)	1.15

Los valores entre paréntesis corresponden a las zeolitas tratadas con vapor de agua a 750°C.).

En esta tabla puede apreciarse que la relación parafinas/olefinas es superior a la unidad en todos los casos, contrariamente a lo predicho por un mecanismo de β -escisión. Este aumento de parafinas, puede tener lugar a partir de la rotura protolítica o también a expensas de la formación de productos primarios con estructura aromática de bajo contenido en hidrógeno, que pueden dar lugar a productos saturados. La selectividad inicial de estos compuestos aromáticos, que provienen de reacciones complejas de ciclización y alquilación cuya determinación no entra dentro del objetivo de este estudio, se ha representado en la tabla 14.3 para establecer la participación de los mismos en la formación de parafinas.

TABLA 14.3

Selectividades iniciales de los aromáticos en los catalizadores con estructura Y.

Catalizador	Temperatura (°C)		
	430	450	470
HY	0.011	0.008	0.009
HLaY1	0.009	0.012	0.008
HLaY2	-	0.009	-
HLaY3	-	0.007	-
HLaY4	-	0.008	-
LaY	0.040	0.035	0.020

A la vista de estos resultados no se puede responsabilizar a los aromáticos de la formación de parafinas, pues su selectividad inicial además de ser pequeña, no se correlaciona con la cantidad relativa de parafinas obtenidas con cada catalizador (Obsérvese cómo para el catalizador LaY es máxima la selectividad inicial hacia los aromáticos, mientras es mínima la relación parafinas/olefinas). Por todo ello se deberá recurrir a la rotura protolítica del ión carbenio que, además, explica la mayor relación entre las parafinas/olefinas en aquellos catalizadores donde es mayor la proporción entre los centros Bronsted y Lewis.

Por otra parte, en aquellos catalizadores estudiados a temperaturas diferentes, se observa una disminución en la relación parafinas/olefinas a medida que aumentamos la temperatura. Cuando se analizaron los rendimientos de los diferentes productos en función de la temperatura (apartado 13.1), este mismo fenómeno se explicó considerando las reacciones de transferencia de hidrógeno, que disminuyen en importancia a medida que aumenta la temperatura. En este caso no se puede recurrir a estas reacciones

puesto que son secundarias, y los datos de la tabla 14.2 se han obtenido extrapolando los resultados experimentales a conversiones nulas (es decir, con selectividades iniciales) donde tales reacciones no existen. Esta variación en la cantidad relativa de parafinas y olefinas puede explicarse también considerando el mecanismo de rotura protolítica. Recientemente (Planelles, 1984) se ha demostrado mediante cálculos teóricos con Orbitales Moleculares, que la energía de activación de la rotura protolítica del n-heptano, es más baja que la del n-heptano y sus isómeros ramificados por β -escisión. Según esto, un aumento en la temperatura tenderá a favorecer en mayor medida a la β -escisión y por tanto aumentarán las olefinas que se producen por esta reacción.

Si se consideran todas las posibilidades de craqueo para dar n-butano a partir del n-heptano y sus isómeros (fig. 14.2), se puede calcular la cantidad de n-butano procedente de la rotura protolítica de la siguiente forma:

(14.3)

$$SI(n\text{-butano})_P = SI(n\text{-butano})_T - SI(\text{propileno})_T + SI(\text{isobutano})_T$$

donde los subíndices P y T significan protolítico y total respectivamente. Según este esquema la formación de propileno, que solo tiene lugar por β -escisión, viene ligada a la formación de n-butano e isobutano, y por tanto la diferencia entre las selectividades iniciales del propileno e isobutano coincidirá con la cantidad de n-butano producido por β -escisión. Una vez conocido éste, si a la cantidad de n-butano le restamos la obtenida por β -escisión, tendremos la cantidad de n-butano producida por rotura protolítica, obteniéndose la ecuación (14.3). Puede observarse cómo en la figura 14.2 no se consideran roturas protolíticas de los isómeros del n-heptano ya que estas reacciones en caso de producirse serían secundarias y por tanto, no modificarían los datos de selectividades iniciales obtenidas. Tampoco se considera la isomerización del ión C_4^+ para dar isobutano, pues esta reacción es muy lenta (Browner, 1972) y por tanto puede suponerse que

todo el isobutano se produce por β -escisión.

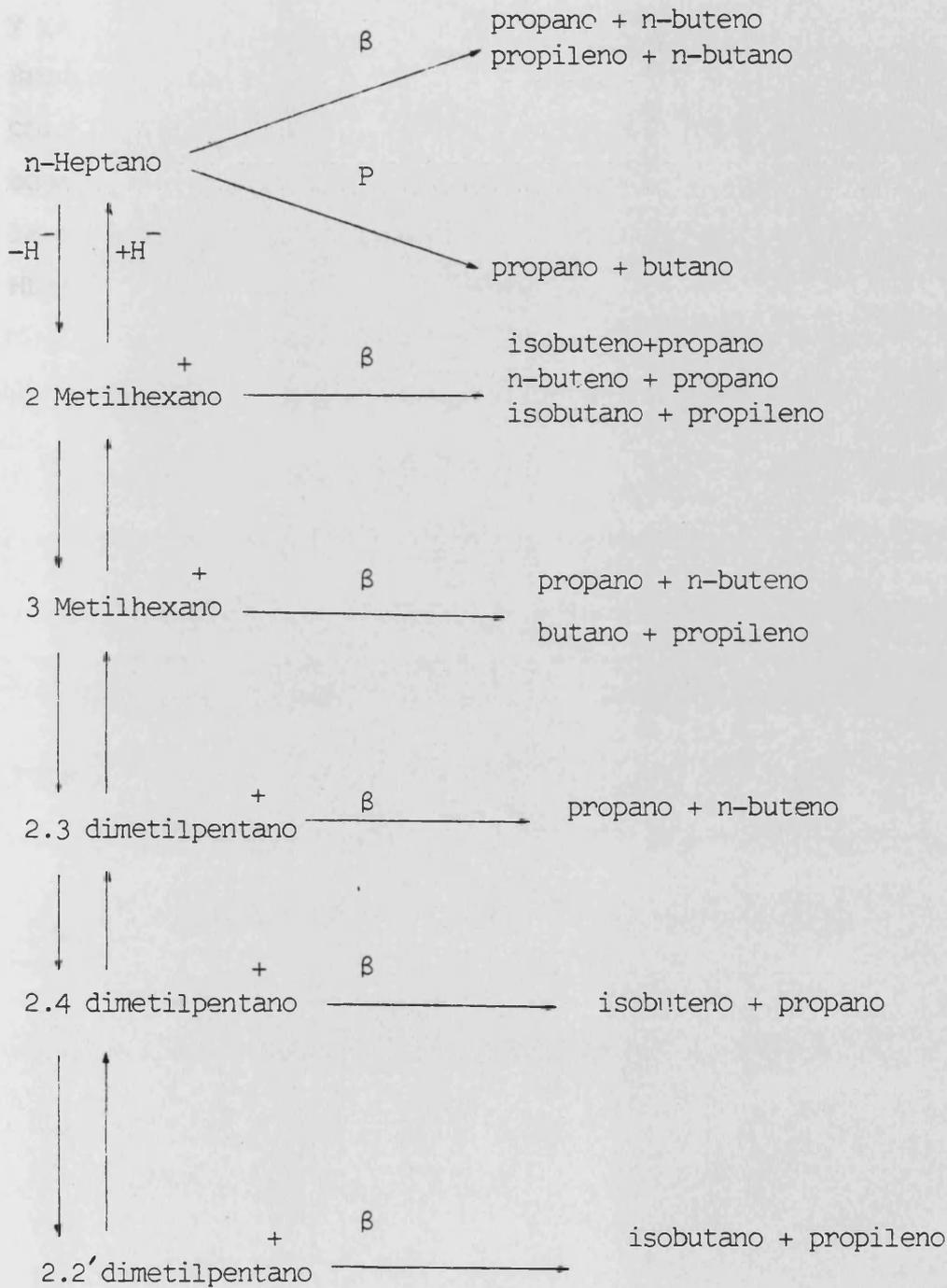


Fig. 14.2. Craqueo del n-heptano y sus isómeros en fracciones C₃ y C₄

Aplicando la ecuación (14.3) se puede calcular la selectividad inicial del n-butano por rotura protolítica para todos los catalizadores y ya que se ha admitido que esta reacción se produce sobre los centros Bronsted, su valor debe aumentar a medida que lo hace la proporción de dichos centros en el catalizador. Los resultados de la tabla 14.4 están de acuerdo con este mecanismo propuesto para el craqueo del n-heptano, pues la cantidad de n-butano protolítico se hace máxima para el catalizador HLaY2 en donde también es máxima la proporción de centros Bronsted.

TABLA 14.4

Selectividades iniciales para la formación de n-butano por rotura protolítica.

Catalizador	$I_{1545}/I_{1455}(450^{\circ}\text{C})$	$SI(n\text{-butano})_P$		
		430°C	450°C	470°C
HY	0.21	0.141	0.101	0.116
HLaY1	0.29	0.208	0.139	0.120
HLaY2	0.33	-	0.149	-
HLaY3	0.22	-	0.115	-
HLaY4	0.20	-	0.092	-
LaY	0.10	0.091	0.070	0.026

La importancia de los centros Bronsted en el craqueo del n-heptano viene reflejada en los datos de la tabla 14.2 que corresponden a los mismos catalizadores tratados con vapor de agua a temperaturas elevadas. En estas condiciones se observa un descenso en la relación parafinas/olefinas, lo que supone una disminución en la selectividad inicial del craqueo protolítico y un aumento en la selectividad inicial de la β -escisión. Estos resultados corroboran el modelo propuesto para el craqueo de parafinas sobre estos catalizadores, pues a altas temperaturas disminuye el número de centros Bronsted y también la relación centros Bronsted/centros Lewis. En el apartado posterior haremos mayor hincapié en los resultados obtenidos con estas zeolitas.

14.3. Diseño de un catalizador de craqueo catalítico.

Anteriormente se indicó que desde el punto de vista Actividad-Desactivación, una zeolita Y resultaba ser óptima cuando su contenido en Lantano correspondía a un 15% del intercambio total. Se vió también cómo una distribución de fuerzas ácidas, así como un balance de centros Bronsted y Lewis adecuados, podían orientar la reacción hacia los productos deseados. Todos estos resultados se obtuvieron con catalizadores frescos, no sometidos a las condiciones que se dan en un regenerador industrial (presencia de vapor de agua y elevada temperatura). En estas condiciones, el catalizador óptimo puede sufrir una mayor desestabilización y no tiene por que darse la misma secuencia Actividad-Desactivación obtenida para los catalizadores frescos.

Para comprobar la estabilidad de los catalizadores, se realizaron 3 experimentos a 450°C y diferentes T.O.S. con las zeolitas tratadas con vapor de agua a elevada temperatura (750°C), siguiendo la técnica experimental utilizada con los catalizadores frescos. Los resultados obtenidos en cada caso se detallan en las tablas 14.5 y 14.6.

TABLA 14.5

Grados de conversión en el craqueo del n-heptano a 450°C en catalizadores tratados con vapor de agua a 750°C y calcinados con aire a 550°C *

Catalizador	Tratamiento	T.O.S. (seg.)		
		150	749	1500
HY	Calcinada	12.29	16.38	18.98
	750°C + vapor	1.99	4.51	5.50
HLaY1	Calcinada	14.1	17.8	19.8
	750°C + vapor	3.70	5.72	5.88
HLaY2	Calcinada	12.6	15.5	18.0
	750°C + vapor	4.96	6.36	6.98
HLaY3	Calcinada	11.4	15.0	16.0
	750°C + vapor	5	6.58	6.97
HLaY4	Calcinada	9.63	12.42	13.84
	750°C + vapor	3.71	6.99	7.93
LaY	Calcinada	-	14.74	17.33
	750°C + vapor	1.93	9.79	11.25

* La relación cat/oil fue de 0.1160 (gr/gr) para los catalizadores HY, HLaY1, HLaY2, HLaY3 y HLaY4, y de 0.3477 (gr/gr) para el catalizador LaY.

TABLA 14.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre catalizadores tratados con vapor de agua a 750°C.

T.O.S.(s)	Catalizador					
	HY			HLaY1		
	150	749	1500	150	749	1500
Producto						
Metano	0.026	0.054	0.091	0.028	0.063	0.091
Etano	0.079	0.112	0.160	0.074	0.121	0.160
Etileno	0.092	0.160	0.230	0.104	0.184	0.233
Propano	0.711	1.809	2.249	1.472	2.472	2.551
Propileno	1.040	2.145	2.446	1.762	2.574	2.504
Isobutano	0.683	1.594	1.890	1.344	2.115	2.277
n-Butano	0.377	0.868	1.090	0.670	1.150	1.119
Butenos	0.676	1.422	1.690	1.012	1.440	1.396
Isopentano	0.038	0.121	0.170	0.089	0.182	0.196
n-Pentano	0.017	0.041	0.059	0.038	0.063	0.057
Pentenos	0.012	0.031	0.045	0.023	0.040	0.036
2Metilpentano	0.015	0.041	0.062	0.059	0.072	0.079
3Metilpentano	0.008	0.021	0.034	0.045	0.040	0.043
n-Hexano	0.007	0.017	0.035	0.036	0.034	0.035
Hexenos	0.015	0.025	0.038	0.056	0.054	0.053
2Metilhexano	0.045	0.095	0.104	0.088	0.136	0.137
3Metilhexano	0.053	0.115	0.130	0.125	0.165	0.170
Conversión media, $\bar{\zeta}$ (%)	1.99	4.51	5.50	3.70	5.72	5.88

TABLA 14.6(cont.)

T.O.S.(s)	Catalizador					
	HLaY2			HLaY3		
	150	749	1500	150	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.034	0.073	0.118	0.031	0.075	0.125
Etano	0.087	0.129	0.163	0.084	0.124	0.157
Etileno	0.121	0.183	0.234	0.112	0.176	0.219
Propano	1.983	2.655	2.980	2.064	2.783	2.980
Propileno	2.24w	2.643	2.759	2.133	2.632	2.609
Isobutano	1.819	2.376	2.662	1.894	2.515	2.715
n-Butano	0.941	1.213	1.381	0.926	1.282	1.299
Butenos	1.522	1.732	1.780	1.372	1.703	1.632
Isopentano	0.134	0.210	0.239	0.167	0.206	0.256
n-Pentano	0.050	0.098	0.065	0.087	0.061	0.095
Pentenos	0.037	0.050	0.035	0.046	0.032	0.039
2Metilpentano	0.058	0.082	0.097	0.062	0.080	0.101
3Metilpentano	0.032	0.044	0.051	0.033	0.042	0.056
n-Hexano	0.035	0.041	0.042	0.027	0.038	0.041
Hexenos	0.042	0.061	0.067	0.029	0.058	0.075
2Metilhexano	0.126	0.162	0.184	0.146	0.198	0.234
3Metilhexano	0.152	0.199	0.228	0.168	0.239	0.284
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.96	6.36	6.98	5.00	6.58	6.97

TABLA 14.6(cont.)

T.O.S.(s)	Catalizador					
	HLaY4			LaY		
	150	749	1500	150	749	1500
Producto						
Metano	0.042	0.090	0.170	0.022	0.118	0.268
Etano	0.095	0.147	0.188	0.083	0.154	0.223
Etileno	0.132	0.181	0.264	0.079	0.208	0.305
Propano	1.577	3.038	3.455	0.734	4.255	5.078
Propileno	1.414	2.690	2.809	0.999	3.791	3.722
Isobutano	1.406	2.748	3.112	0.656	3.760	4.374
n-Butano	0.749	1.352	1.519	0.351	1.863	2.385
Butenos	1.021	1.539	1.673	0.666	2.398	2.421
Isopentano	0.153	0.262	0.305	0.040	0.381	0.492
n-Pentano	0.064	0.105	0.105	0.019	0.167	0.128
Pentenos	0.027	0.044	0.042	0.013	0.079	0.046
2Metilpentano	0.052	0.104	0.118	0.015	0.159	0.199
3Metilpentano	0.028	0.058	0.062	0.008	0.084	0.101
n-Hexano	0.022	0.047	0.036	0.009	0.075	0.063
Hexenos	0.013	0.077	0.076	-	0.099	0.109
2Metilhexano	0.097	0.228	0.266	0.044	0.276	0.378
3Metilhexano	0.112	0.276	0.319	0.048	0.341	0.475
Conversión						
media, $\bar{\zeta}$ (%)	3.71	6.99	7.93	1.93	9.79	11.25

De la tabla 14.5 se deduce que el catalizador más idóneo para su utilización industrial no es el que contiene un 15% de Lantano como ocurría en el caso de catalizadores frescos, si no que en estas condiciones la relación Actividad-Desactivación se ve favorecida para niveles de Lantano comprendidos entre el 60 y el 80%. Hay que tener en cuenta que aunque con el catalizador totalmente intercambiado con Lantano se obtienen las mayores conversiones, la cantidad de catalizador utilizada es tres veces superior a la de los restantes, por lo que puede considerarse que posee una actividad menor. También cabe destacar el efecto "estabilizador" del Lantano sobre este tipo de catalizadores, ya que al aumentar la proporción de éste en los mismos se observa una tendencia a disminuir la diferencia entre las conversiones de los catalizadores sin tratar (calcina-dos simplemente) y los tratados con vapor de agua.

A partir de los datos de la tabla 14.6 se ha podido estimar con suficiente aproximación la selectividad inicial de cada uno de los productos primarios (tabla 14.7) representando los rendimientos frente al grado de conversión total y midiendo la pendiente de dichas curvas en el origen. Este procedimiento, aunque no es del todo correcto, pues esta curva de selectividad no coincide exactamente con la OPE, permite calcular con suficiente aproximación la selectividad inicial ya que el catalizador, debido a su tratamiento, muestra una desactivación muy pequeña y las curvas de selectividad para cada cat/oil estarán muy próximas a la OPE. A partir de estas selectividades se ha podido calcular la relación inicial entre parafinas y olefinas y los resultados se dan en la tabla 14.7. En este caso se da la circunstancia de que el máximo valor para dicha relación se ve desplazado hacia mayores niveles de Lantano donde los catalizadores tratados con vapor presentan una mayor estabilidad.

14.3.1. Relación entre la actividad catalítica y la acidez de los catalizadores tratados con vapor.

En la figura 14.3 se presenta la intensidad de banda del

TABLA 14.7

Selectividad inicial de los productos primarios en el craqueo del n-heptano a 450°C sobre zeolitas Y tratadas con vapor de agua.

Producto	Catalizador					
	HY	HLaY1	HLaY2	HLaY3	HLaY4	LaY
Etano	0.023	0.019	0.017	0.016	0.017	0.015
Etileno	0.033	0.025	0.023	0.021	0.024	0.021
Propano	0.357	0.357	0.357	0.357	0.357	0.350
Propileno	0.563	0.563	0.563	0.560	0.560	0.475
Isobutano	0.333	0.344	0.344	0.344	0.375	0.320
n-Butano	0.176	0.176	0.169	0.169	0.169	0.175
Butenos	0.333	0.286	0.333	0.313	0.286	0.333
Isopentano	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021
n-Pentano	0.007	0.010	0.010	0.018	0.017	0.017
Pentenos	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008	0.006
2Metilpentano	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008
3Metilpentano	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
n-Hexano	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Hexenos	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008
2Metilhexano	0.025	0.027	0.027	0.036	0.033	0.021
3Metilhexano	0.029	0.033	0.033	0.030	0.030	0.025
Parafinas/ /olefinas	1.04	1.12	1.06	1.10	1.16	1.14

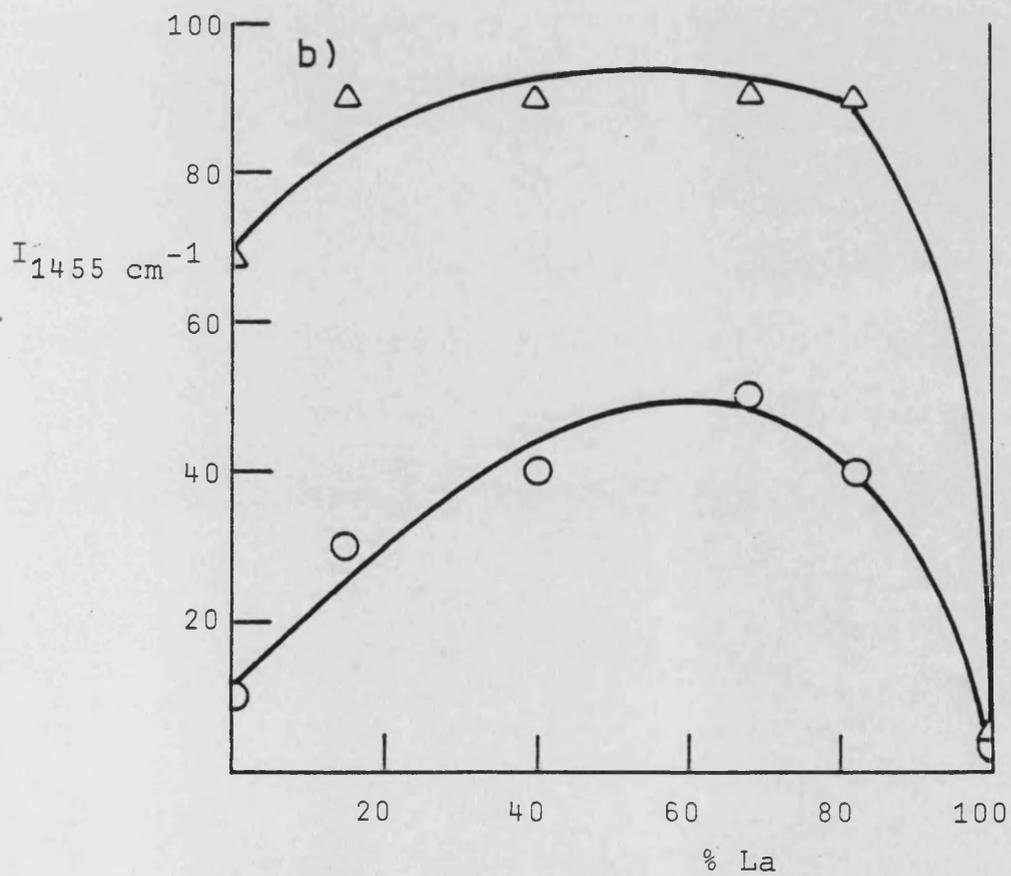
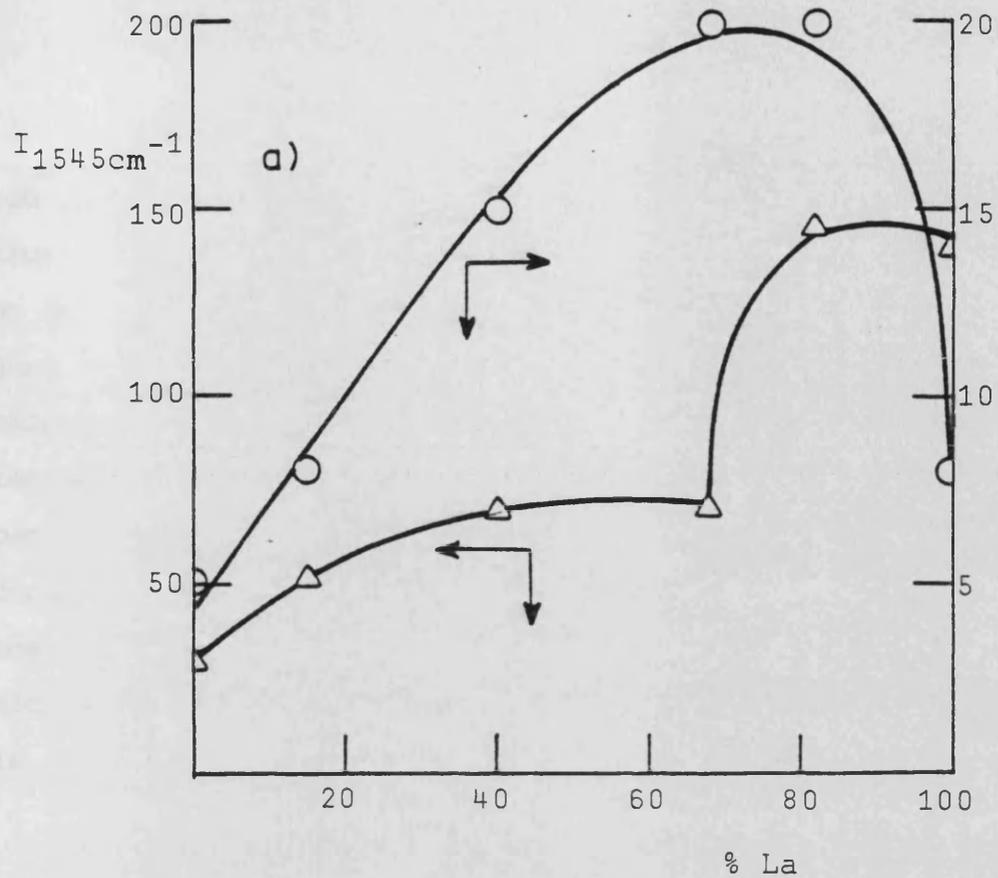


Fig. 14.3. Acidez Bronsted(a) y Lewis(b) en las zeolitas Y tratadas con vapor de agua, determinada por espectroscopía I.R..(Δ) 150°C. (O) 350°C.

ión piridinio (centros Bronsted) y de la Piridina coordinada con los centros Lewis de los catalizadores tratados con vapor en función del contenido en Lantano y para el mismo peso de catalizador. En relación con la figura 14.1, correspondiente a los catalizadores únicamente calcinados, se observa un desplazamiento de la acidez Bronsted y Lewis hacia mayores contenidos de Lantano. En consecuencia si tanto los centros Bronsted y Lewis participan en la reacción, debe esperarse una mayor actividad en catalizadores cuya proporción de Lantano esté comprendida entre el 60 y el 80%. Los datos de conversión presentados en la tabla 14.5 confirman esta suposición y por tanto puede decirse que la actividad catalítica concuerda con la acidez del catalizador determinada por espectrofotometría infrarroja.

15.- CRAQUEO DEL N-HEPTANO SOBRE UNA ZEOLITA HZSM-5.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos durante el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5.

Una vez finalizado el estudio con las zeolitas tipo Y, se pensó en la posibilidad de estudiar esta misma reacción sobre otro tipo de zeolita y explicar las diferencias de comportamiento en base a los datos conocidos de estructura y composición de los catalizadores. Para ello se utilizó una zeolita HZSM-5 con una relación Si/Al \sim 80 intercambiada al 100% con protones y preparada según el procedimiento descrito en la literatura (Argauer y Landolt, 1972; Costa y col., 1975). Esta zeolita contiene dos sistemas de canales entrecruzados que determinan un tamaño de poro bastante más pequeño que el de la zeolita Y (5.5 Å frente a 7.5 Å) y una relación atómica Si/Al mucho más elevada. Así por ejemplo Kerr (1981) señala que pueden prepararse zeolitas del tipo ZSM-5 con una relación Si/Al comprendida entre 10 e infinito.

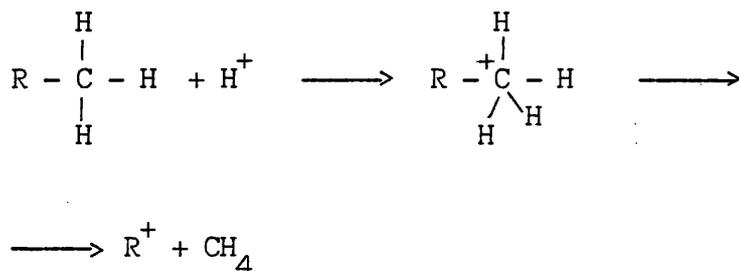
Estas dos características son las que básicamente definen el comportamiento de la zeolita ZSM-5. Debido a su pequeño tamaño de poro, la zeolita ZSM-5 presenta una selectividad debida a la estructura (shape selectivity) y por tanto aquellas moléculas que por su geometría presenten impedimentos de tipo estérico o por su tamaño no puedan difundirse a través de los poros del catalizador, no reaccionarán ni se obtendrán como productos de reacción. En este sentido, puesto que la formación de coque está directamente controlada por la estructura (Rollmann y Walsh, 1982), con esta zeolita cabe esperar una producción relativamente baja de dicho producto. Por otra parte, el aumento de la relación Si/Al no solo producirá una zeolita con una menor densidad de centros ácidos, sino que modificará la distribución de fuerzas ácidas de los mismos modificando la distribución de los productos de reacción.

15.1. Resultados experimentales y parámetros cinéticos en la zeolita HZSM-5 durante el craqueo del n-heptano.

El estudio cinético con este catalizador se realizó con una técnica experimental análoga a la utilizada en las zeolitas con estructura tipo Y. Con una misma carga de catalizador se realizaron series de experimentos de duración diferente a 430, 450 y 470°C, viniendo en las tablas 15.1-15.10 los resultados experimentales obtenidos para el grado de conversión medio y el rendimiento de los diferentes productos. Con estos valores y mediante el procedimiento descrito anteriormente, se pudieron construir las curvas OPE (fig. 15.1-15.3) que permitieron determinar el comportamiento de cada producto y calcular la selectividad inicial de los productos primarios (tabla 15.11).

Si se observan los resultados presentados en la tabla 15.11, el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 presenta dos características fundamentales:

En primer lugar destaca el metano que en la zeolita HZSM-5 se comporta como producto primario, mientras que en las zeolitas tipo Y el comportamiento era claramente de un producto secundario. En la bibliografía (Gates y col., 1979) esto se explica considerando la protonación de un carbono extremo de la cadena, por un centro Bronsted del catalizador, produciendo un ión carbonio con un carbono pentacoordinado. La rotura de este ión puede producir metano y un ión carbenio C_6^+ como indica el siguiente esquema:



También llama la atención, en segundo lugar, la selectividad de

TABLA 15.1

Conversión media del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 430, 450 y 470°C.

430°C				450°C				470°C			
cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$	cat/oil	TOS(s)	$\bar{\zeta}_{exp}$	$\bar{\zeta}_{calc}$
0.0082	150	0.031	0.031	0.0116	75	0.040	0.035	0.0082	150	0.053	0.052
	273	0.047	0.047		150	0.061	0.056		273	0.073	0.076
	375	0.059	0.058		273	0.103	0.081		375	0.091	0.092
	749	0.094	0.090		749	0.179	0.149		749	0.157	0.139
	1500	0.144	0.138		1500	0.263	0.222		1500	0.225	0.205
0.0116	150	0.037	0.044		2727	0.327	0.305	0.0116	75	0.041	0.047
	273	0.057	0.066	0.0290	75	0.087	0.083		150	0.075	0.073
	375	0.069	0.081		150	0.132	0.128		273	0.108	0.105
	749	0.109	0.124		273	0.183	0.183		749	0.197	0.189
	1500	0.179	0.189		749	0.307	0.318		1500	0.285	0.276
0.0232	75	0.066	0.055			1500	0.426	0.444	0.0232	75	0.096
	150	0.105	0.086	0.0500	75	0.138	0.138	150		0.124	0.140
	273	0.146	0.126		150	0.187	0.209	273		0.174	0.198
	749	0.242	0.231		150	0.187	0.209	749		0.309	0.338
	1500	0.342	0.337		273	0.252	0.291	1500		0.434	0.466
					749	0.434	0.476				
				1500	0.580	0.627					

TABLA 15.2

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 430°C y cat/oil=0.0082

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.027	0.042	0.049	0.068	0.104
Etano	0.124	0.179	0.234	0.271	0.392
Etileno	0.295	0.450	0.568	0.921	1.496
Propano	1.832	2.748	3.559	5.994	9.287
Propileno	1.403	2.029	2.493	3.699	5.090
Isobutano	0.395	0.538	0.689	1.146	1.801
n-Butano	0.565	0.843	1.097	1.920	2.986
Butenos	1.285	1.822	2.302	3.242	5.005
Isopentano	0.031	0.045	0.066	0.119	0.219
n-Pentano	0.186	0.281	0.372	0.605	0.952
Pentenos	0.093	0.145	0.192	0.313	0.485
2Metilpentano	0.013	0.020	0.024	0.066	0.106
3Metilpentano	0.009	0.014	0.015	0.033	0.050
n-Hexano	0.050	0.075	0.100	0.195	0.299
Hexenos	0.021	0.029	0.041	0.085	0.140
2Metilhexano	0.009	0.0137	0.020	0.061	0.063
3Metilhexano	-	-	-	-	-
Tolueno	0.009	0.011	0.023	0.062	0.153
m,p-xilenos	0.009	0.024	0.033	0.083	0.187
o-xileno	-	-	-	-	0.005
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	3.12	4.69	5.85	9.39	14.40

TABLA 15.3

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 430°C y cat/oil=0.0116

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.038	0.058	0.071	0.100	0.137
Etano	0.166	0.233	0.257	0.393	0.538
Etileno	0.374	0.544	0.685	1.101	1.739
Propano	2.284	3.490	4.197	6.678	11.536
Propileno	1.739	2.504	2.922	4.139	6.075
Isobutano	0.452	0.678	0.848	1.398	2.265
n-Butano	0.683	1.020	1.237	2.013	3.747
Butenos	1.334	2.247	2.699	4.116	6.219
Isopentano	0.039	0.068	0.088	0.172	0.267
n-Pentano	0.231	0.384	0.482	0.817	1.139
Pentenos	0.113	0.196	0.248	0.415	0.579
2Metilpentano	0.016	0.029	0.038	0.072	0.133
3Metilpentano	0.005	0.018	0.019	0.034	0.062
n-Hexano	0.058	0.098	0.111	0.190	0.326
Hexenos	0.035	0.039	0.051	0.091	0.174
2Metilhexano	0.014	0.015	0.025	0.046	0.082
3Metilhexano	0.011	-	-	0.013	0.029
Tolueno	0.012	0.025	0.029	0.076	0.188
m,p-xilenos	0.017	0.027	0.043	0.082	0.298
o-xileno	-	-	-	-	0.006
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	3.72	5.74	6.94	10.94	17.87

TABLA 15.4

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 430°C y cat/oil=0.0232

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
Producto					
Metano	0.037	0.058	0.084	0.173	0.240
Etano	0.190	0.297	0.357	0.576	0.852
Etileno	0.605	0.960	1.338	2.388	3.223
Propano	4.151	6.933	9.430	16.348	23.652
Propileno	2.713	4.058	5.443	7.420	8.765
Isobutano	0.853	1.321	1.857	3.343	5.281
n-Butano	1.319	2.159	3.090	5.395	8.264
Butenos	2.501	3.471	5.268	7.654	9.893
Isopentano	0.072	0.140	0.180	0.417	0.673
n-Pentano	0.372	0.618	0.889	1.554	1.971
Pentenos	0.190	0.315	0.463	0.748	0.896
2Metilpentano	0.032	0.090	0.091	0.150	0.300
3Metilpentano	0.019	0.077	0.046	0.075	0.144
n-Hexano	0.105	0.180	0.291	0.487	0.696
Hexenos	0.043	0.209	0.122	0.226	0.376
2Metilhexano	0.018	0.019	0.057	0.114	0.154
3Metilhexano	-	0.010	-	-	0.104
Tolueno	0.040	0.091	0.116	0.340	0.729
m,p-xilenos	0.038	0.088	0.124	0.395	0.764
o-xileno	-	-	-	0.060	0.047
Conversión					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	6.57	10.54	14.59	24.15	34.20

TABLA 15.5

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 450°C y cat/oil=0.0116

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500	2727
<u>Producto</u>						
Metano	0.069	0.110	0.159	0.234	0.333	0.443
Etano	0.257	0.357	0.524	0.800	1.140	1.484
Etileno	0.533	0.802	1.299	2.249	3.235	4.046
Propano	2.597	3.872	6.465	11.826	17.855	23.188
Propileno	1.913	2.852	4.267	6.701	8.638	9.994
Isobutano	0.428	0.583	1.072	2.106	3.363	4.603
n-Butano	0.780	1.140	1.876	3.572	5.692	7.452
Butenos	1.440	2.209	3.772	6.030	8.458	9.398
Isopentano	0.025	0.060	0.110	0.253	0.383	0.437
n-Pentano	0.167	0.340	0.594	1.053	1.391	1.449
Pentenos	0.095	0.179	0.311	0.558	0.713	0.721
2Metilpentano	0.013	0.028	0.061	0.095	0.174	0.212
3Metilpentano	0.010	0.017	0.039	0.034	0.080	0.100
n-Hexano	0.049	0.096	0.161	0.237	0.374	0.422
Hexenos	0.016	0.061	0.110	0.148	0.241	0.303
2Metilhexano	0.012	0.006	0.071	0.070	0.104	0.125
3Metilhexano	-	0.010	0.017	0.033	0.058	0.095
Tolueno	0.023	0.033	0.096	0.210	0.441	0.720
m,p-xilenos	0.028	0.043	0.089	0.214	0.434	0.726
o-xileno	-	-	0.008	0.020	0.045	0.061
<u>Conversión</u>						
media, $\bar{\xi}$ (%)	4.03	6.14	10.28	17.89	26.33	32.72

TABLA 15.6

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 450°C y cat/oil=0.0290

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.099	0.139	0.179	0.326	0.511
Etano	0.397	0.539	0.642	1.125	4.716
Etileno	1.033	1.554	2.029	3.501	4.835
Propano	5.704	8.730	11.942	21.217	31.188
Propileno	3.699	5.241	6.493	9.438	11.374
Isobutano	1.014	1.554	2.226	4.249	6.832
n-Butano	1.695	2.604	3.702	6.784	10.603
Butenos	3.110	4.689	6.397	9.379	11.177
Isopentano	0.092	0.159	0.272	0.502	0.550
n-Pentano	0.465	0.768	1.171	1.751	1.681
Pentenos	0.243	0.397	0.597	0.851	0.296
2Metilpentano	0.038	0.067	0.121	0.227	0.139
3Metilpentano	0.018	0.032	0.054	0.105	0.646
n-Hexano	0.117	0.159	0.293	0.488	0.403
Hexenos	0.051	0.086	0.154	0.290	0.163
2Metilhexano	0.027	0.045	0.071	0.131	0.144
3Metilhexano	0.015	0.022	0.029	0.068	1.017
Tolueno	0.050	0.118	0.189	0.494	1.032
m,p-xilenos	0.077	0.097	0.203	0.512	0.080
o-xileno	-	-	0.009	0.031	-
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	8.72	13.20	18.26	30.65	42.56

TABLA 15.7

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 450°C y cat/oil=0.0500

T.O.S.(s)	75	150	150	273	749	1500
<u>Producto</u>						
Metano	0.126	0.159	0.173	0.241	0.456	0.737
Etano	0.512	0.613	0.660	0.845	1.530	2.342
Etileno	1.461	1.936	2.017	2.667	4.533	5.728
Propano	9.136	12.522	12.638	16.812	31.652	44.986
Propileno	5.226	6.597	6.678	8.035	10.957	12.174
Isobutano	1.716	2.436	2.431	3.370	7.184	10.633
n-Butano	2.756	3.963	3.957	5.246	10.730	14.729
Butenos	4.978	6.434	6.187	8.321	11.525	13.055
Isopentano	0.170	0.250	0.237	0.434	0.697	0.906
n-Pentano	0.771	1.096	1.055	1.658	2.041	2.133
Pentenos	0.392	0.559	0.536	0.800	0.889	0.844
2Metilpentano	0.072	0.119	0.112	0.186	0.339	0.414
3Metilpentano	0.034	0.055	0.054	0.087	0.159	0.199
n-Hexano	0.183	0.297	0.281	0.481	0.649	0.757
Hexenos	0.093	0.150	0.153	0.226	0.414	0.530
2Metilhexano	0.044	0.073	0.070	0.107	0.175	0.181
3Metilhexano	0.017	0.028	0.027	0.044	0.144	0.279
Tolueno	0.134	0.187	0.225	0.339	0.994	1.948
m,p-xilenos	0.148	0.192	0.232	0.354	0.994	1.797
o-xileno	0.020	0.007	0.008	0.016	0.082	0.189
<u>Conversión</u>						
media, \bar{x} (%)	13.81	18.69	18.67	25.19	43.35	57.75

TABLA 15.8

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 470°C y cat/oil=0.0082

T.O.S.(s)	150	273	375	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.150	0.199	0.220	0.209	0.400
Etano	0.410	0.548	0.617	0.735	1.333
Etileno	0.934	1.287	1.542	2.400	3.699
Propano	3.096	4.464	5.693	10.470	15.304
Propileno	2.562	3.524	4.197	6.423	8.603
Isobutano	0.520	0.697	0.895	1.693	2.500
n-Butano	0.891	1.286	1.649	3.128	4.619
Butenos	1.930	2.705	3.293	5.002	7.041
Isopentano	0.041	0.059	0.083	0.168	0.235
n-Pentano	0.267	0.369	0.479	0.779	0.972
Pentenos	0.139	0.197	0.256	0.408	0.521
2Metilpentano	0.019	0.027	0.026	0.083	0.110
3Metilpentano	0.018	0.016	0.015	0.045	0.056
n-Hexano	0.060	0.074	0.093	0.214	0.242
Hexenos	0.031	0.034	0.060	0.161	0.181
2Metilhexano	0.013	0.019	0.026	0.066	0.074
3Metihexano	-	-	-	0.043	0.050
Tolueno	0.028	0.038	0.062	0.198	0.349
m,p-xilenos	0.033	0.041	0.071	0.184	0.349
o-xileno	-	-	-	0.007	0.033
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	5.25	7.33	9.14	15.69	22.48

TABLA 15.9

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 470°Cy cat/oil=0.0116

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
Producto					
Metano	0.134	0.218	0.278	0.441	0.594
Etano	0.405	0.599	0.784	1.287	1.797
Etileno	0.743	1.264	1.762	3.188	4.499
Propano	2.400	4.719	6.748	13.217	20.058
Propileno	2.029	3.548	4.870	8.139	10.400
Isobutano	0.431	0.704	1.031	2.067	3.401
n-Butano	0.656	1.329	1.910	3.893	5.961
Butenos	1.544	2.656	4.074	6.279	8.245
Isopentano	0.034	0.061	0.097	0.199	0.340
n-Pentano	0.219	0.359	0.543	0.928	1.264
Pentenos	0.111	0.195	0.291	0.497	0.666
2Metilpentano	0.010	0.016	0.043	0.096	0.150
3Metilpentano	0.007	0.009	0.022	0.046	0.070
n-Hexano	0.033	0.065	0.109	0.217	0.303
Hexenos	0.006	0.039	0.063	0.145	0.230
2Metilhexano	0.007	0.018	0.030	0.066	0.101
3Metilhexano	0.006	0.006	0.013	0.034	0.075
Tolueno	0.023	0.052	0.078	0.252	0.570
m,p-xilenos	0.025	0.050	0.081	0.234	0.434
o-xileno	-	-	0.004	0.010	0.020
Conversión media, $\bar{\zeta}$ (%)	4.12	7.47	10.84	19.70	28.53

TABLA 15.10

Rendimiento de los distintos productos en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5 a 470°C y cat/oil=0.0232

T.O.S.(s)	75	150	273	749	1500
<u>Producto</u>					
Metano	0.179	0.206	0.288	0.509	0.866
Etano	0.577	0.661	0.895	1.484	2.249
Etileno	1.519	1.867	2.690	4.638	6.377
Propano	6.052	8.046	11.513	21.797	32.116
Propileno	4.383	5.507	7.432	10.945	13.332
Isobutano	1.002	1.275	1.773	3.745	6.086
n-Butano	1.744	2.365	3.470	6.888	10.490
Butenos	3.520	4.410	5.826	9.234	11.329
Isopentano	0.081	0.113	0.157	0.313	0.349
n-Pentano	0.453	0.620	0.831	1.264	1.241
Pentenos	0.248	0.334	0.445	0.659	0.641
2Metilpentano	0.032	0.056	0.059	0.160	0.225
3Metilpentano	0.017	0.027	0.032	0.082	0.117
n-Hexano	0.100	0.154	0.217	0.412	0.512
Hexenos	0.053	0.075	0.123	0.247	0.372
2Metilhexano	0.022	0.035	0.054	0.107	0.139
3Metilhexano	0.008	-	0.025	0.071	0.153
Tolueno	0.065	0.097	0.170	0.538	1.148
m,p-xilenos	0.062	0.099	0.195	0.501	1.040
o-xileno	-	0.003	-	0.033	0.100
<u>Conversión</u>					
media, $\bar{\zeta}$ (%)	9.58	12.44	17.38	30.90	43.41

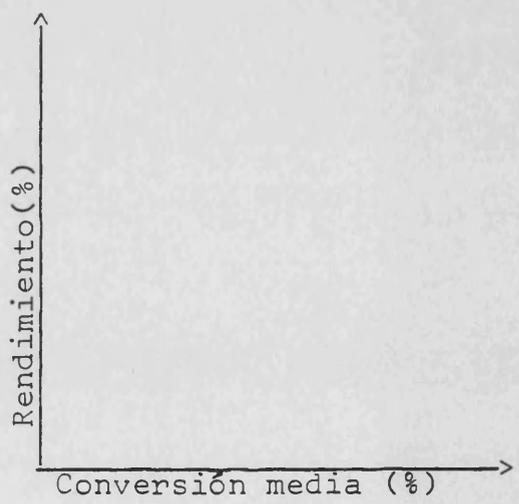
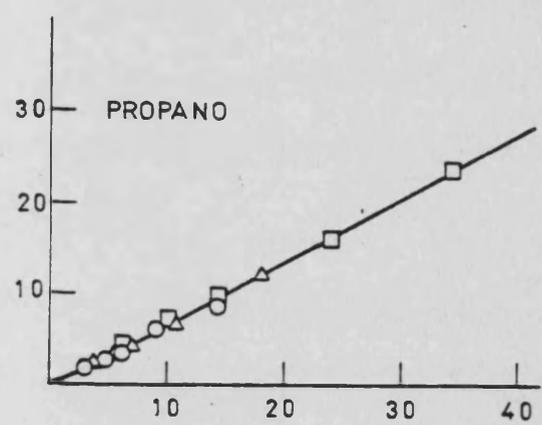
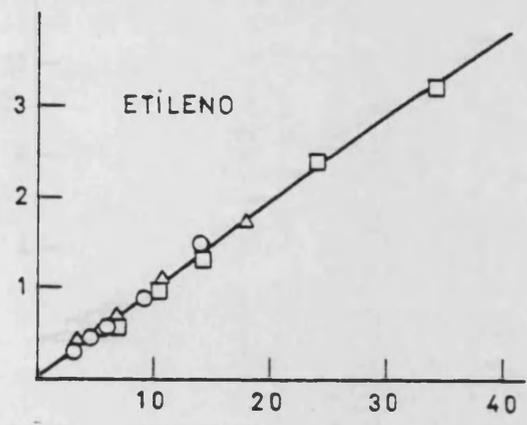
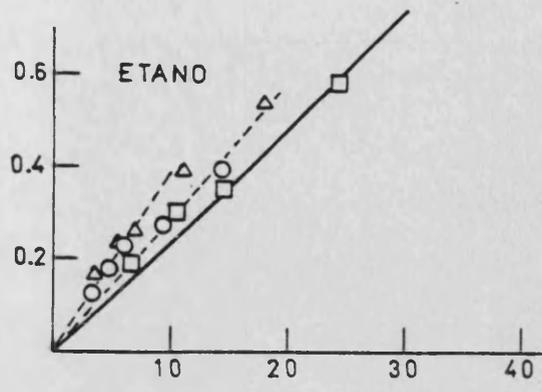
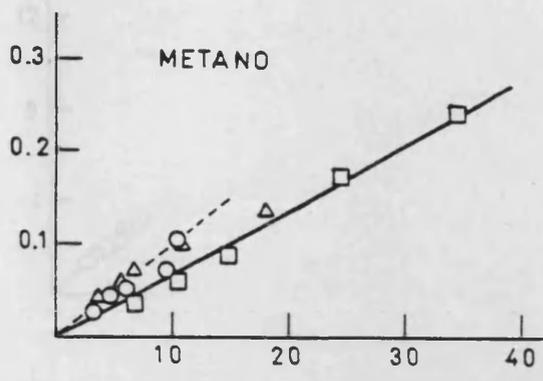


Fig.15.1 Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita H-ZSM5 a 430°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0082; (Δ) cat/oil=0.0116; (\square) cat/oil=0.0232

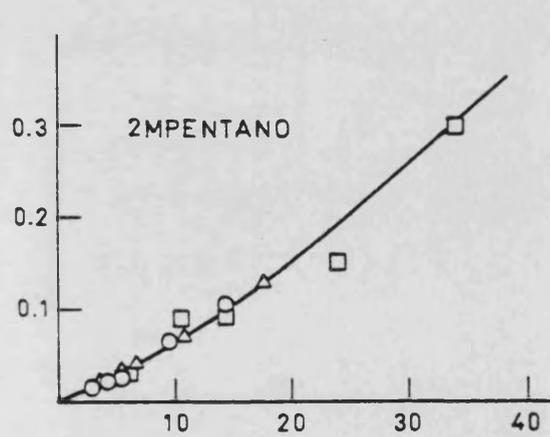
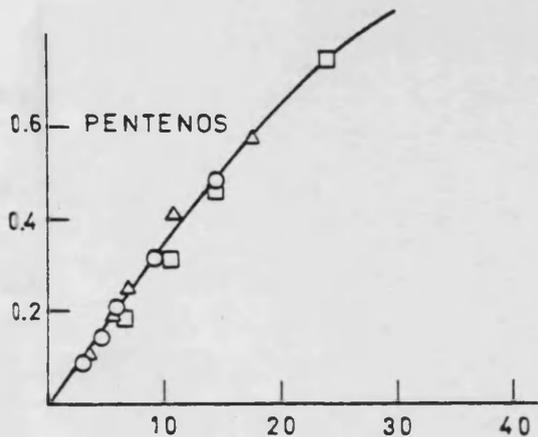
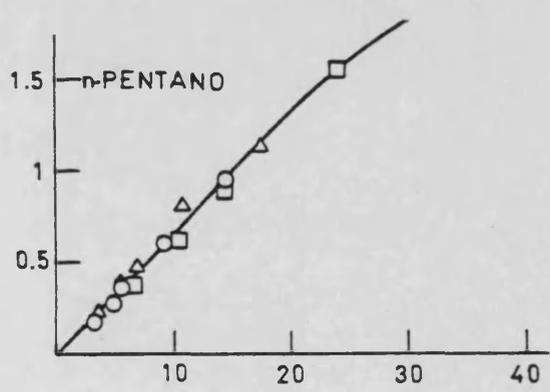
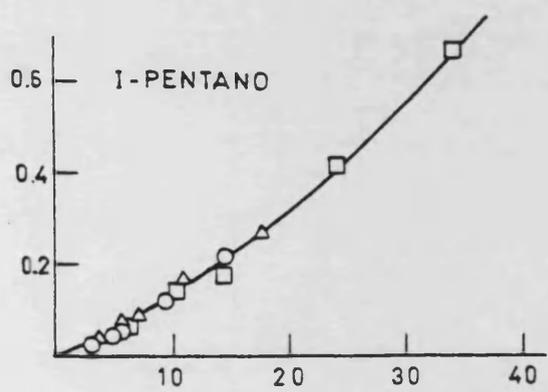
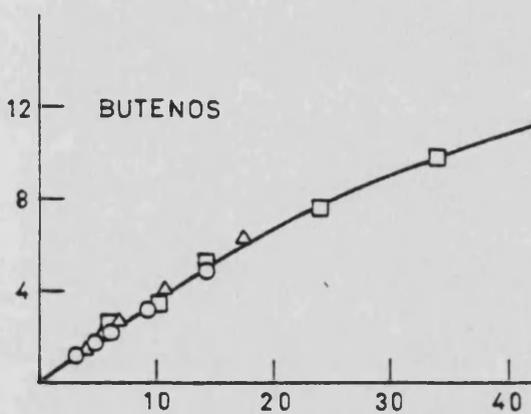
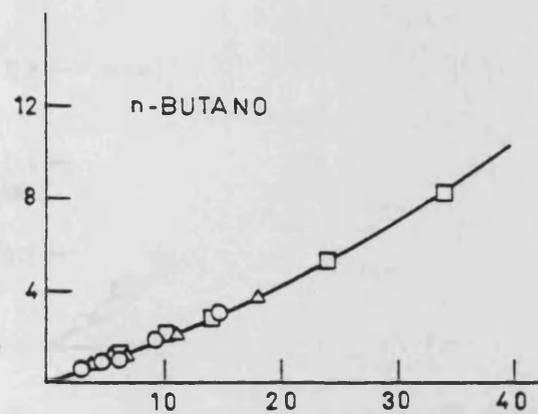
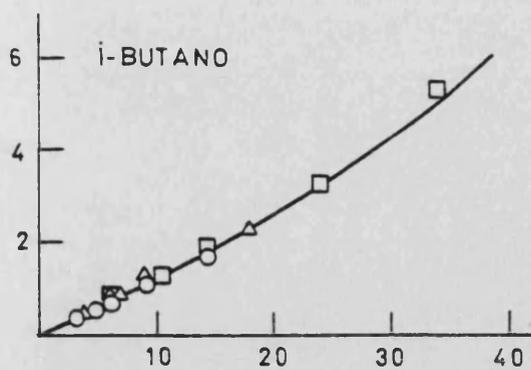
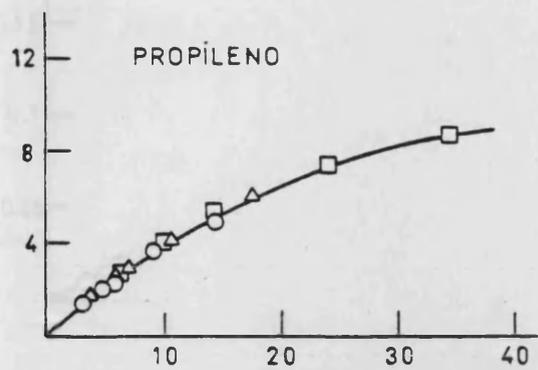


Fig. 15.1 (cont.)

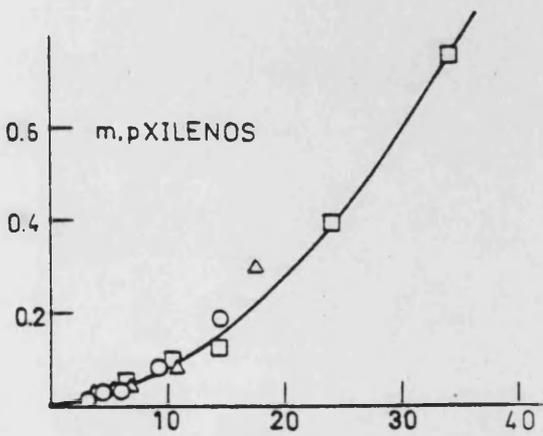
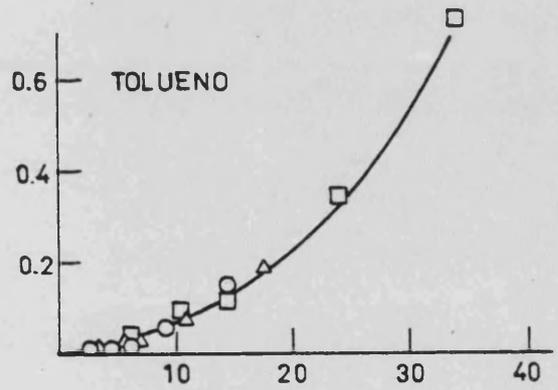
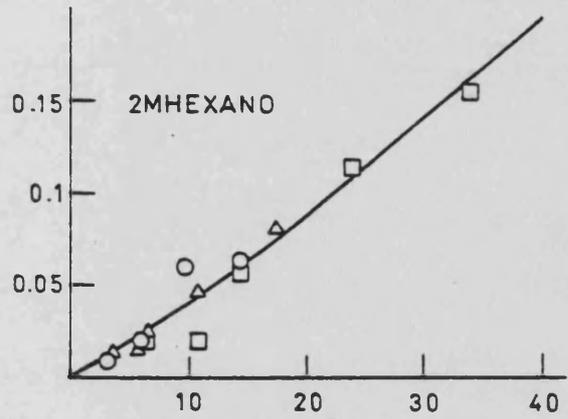
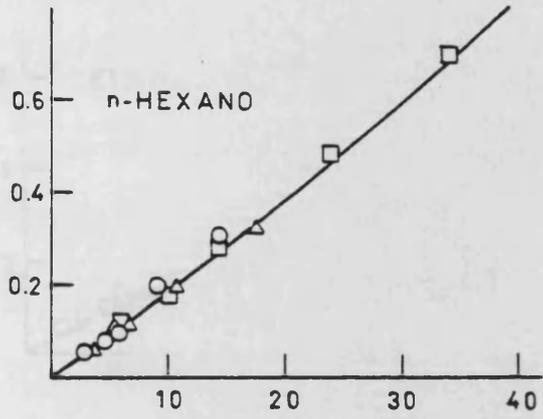
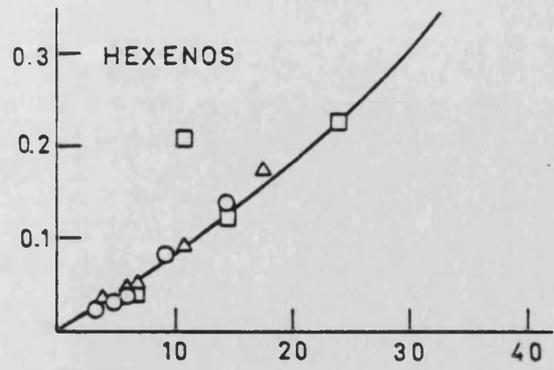
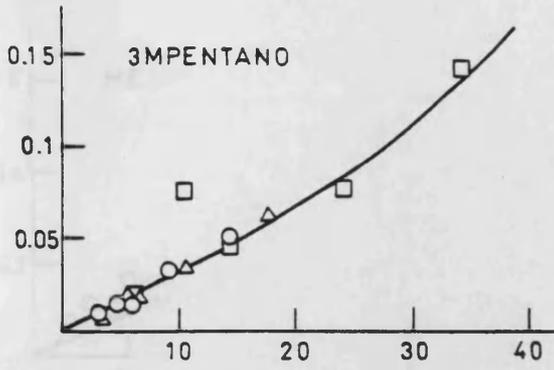


Fig.15.1 (cont.)

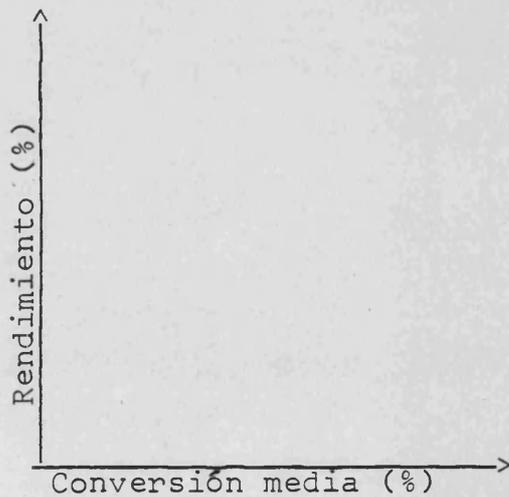
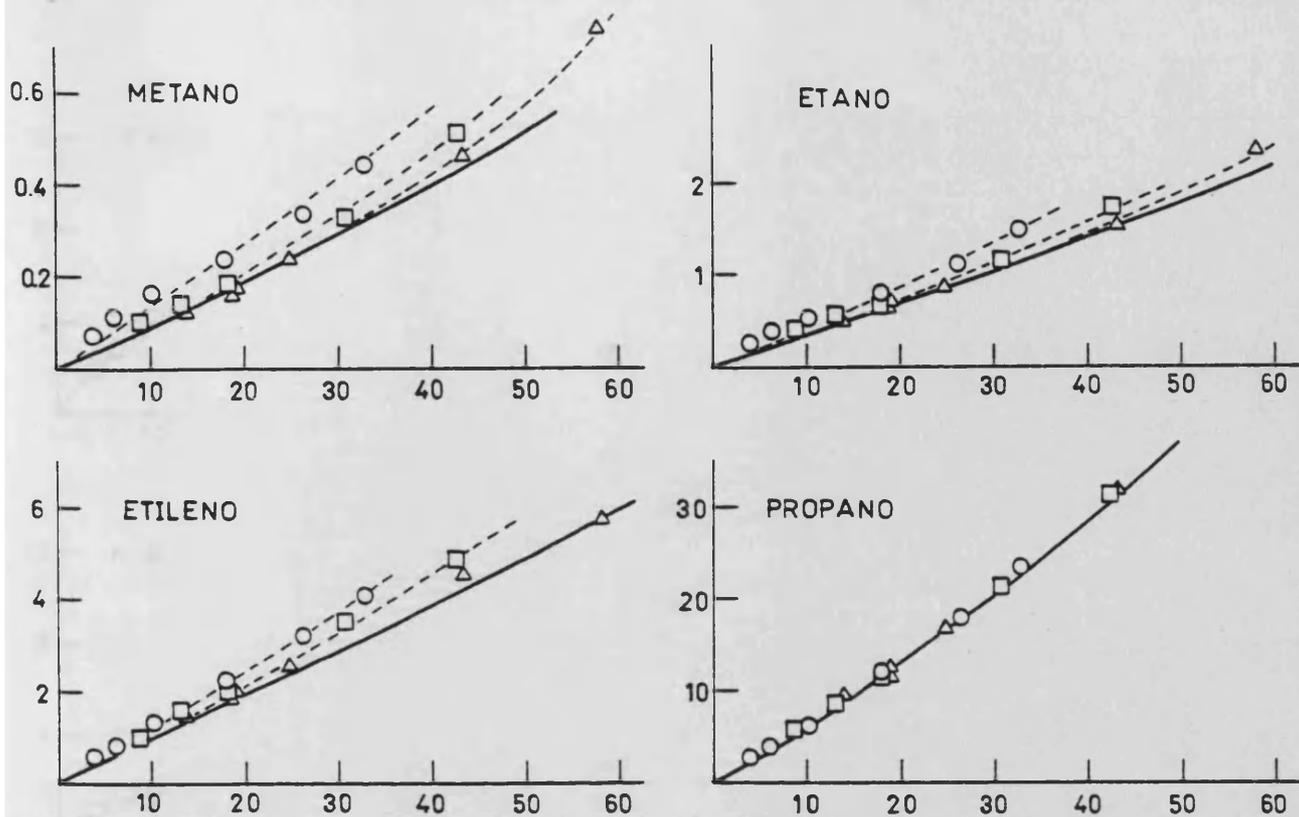


Fig. 15.2. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita H-ZSM5 a 450°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0116; (□) cat/oil=0.0290; (△) cat/oil=0.0580.

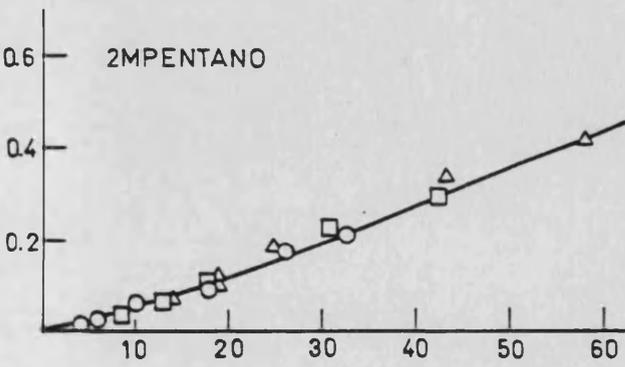
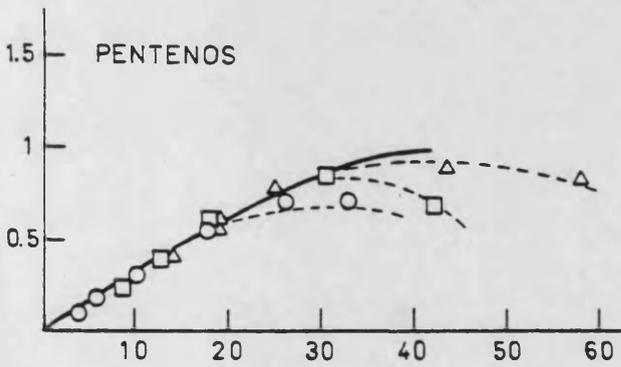
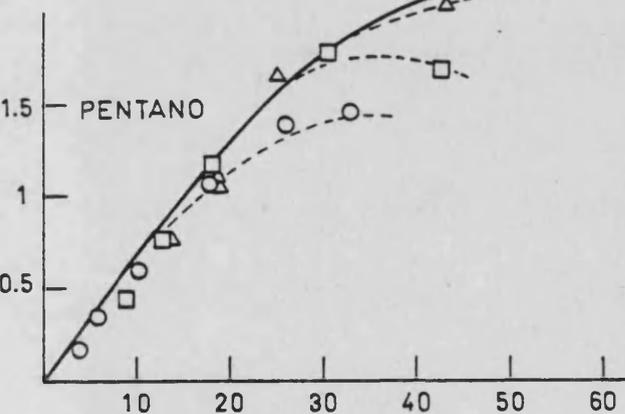
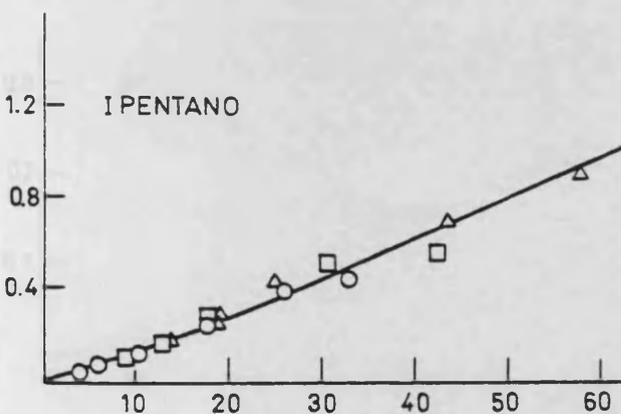
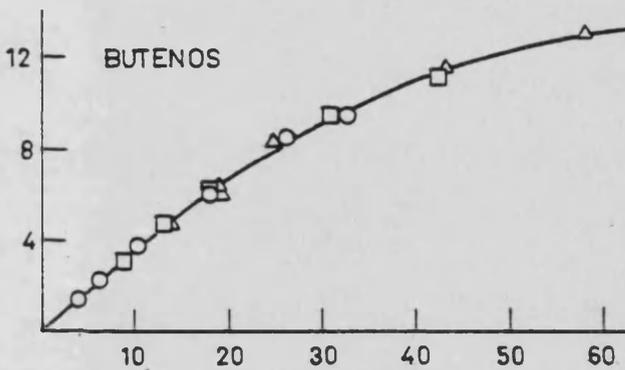
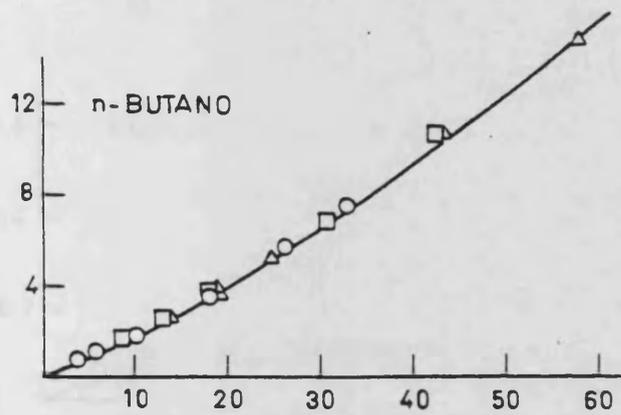
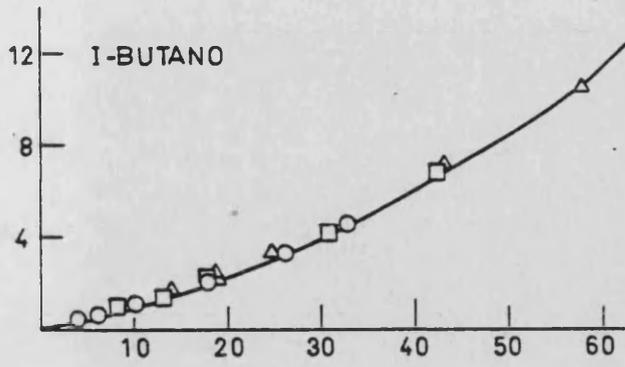
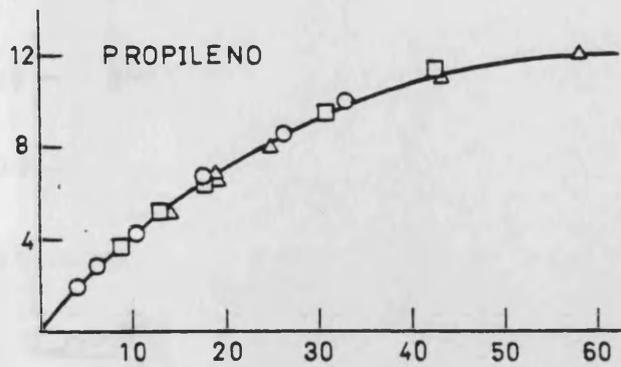


Fig. 15.2 (cont.)

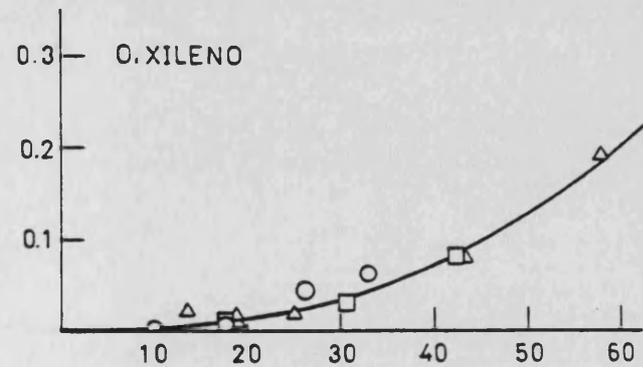
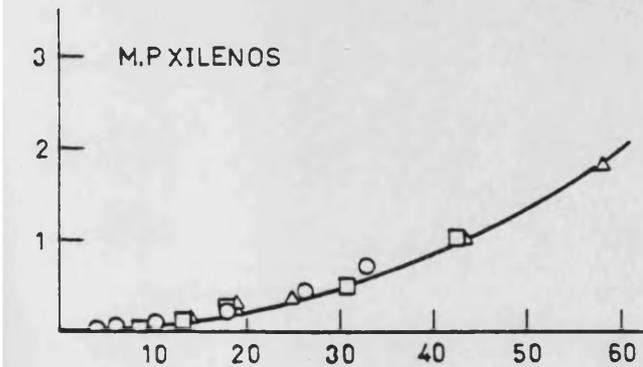
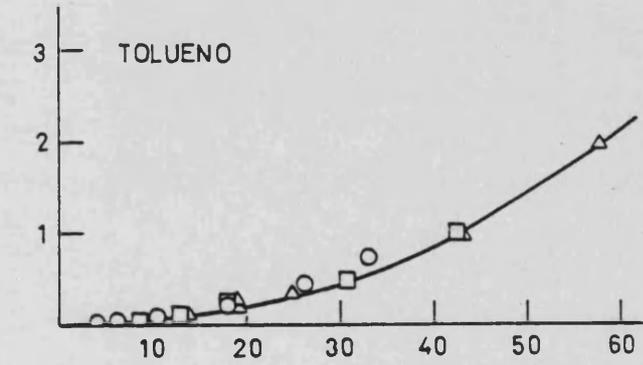
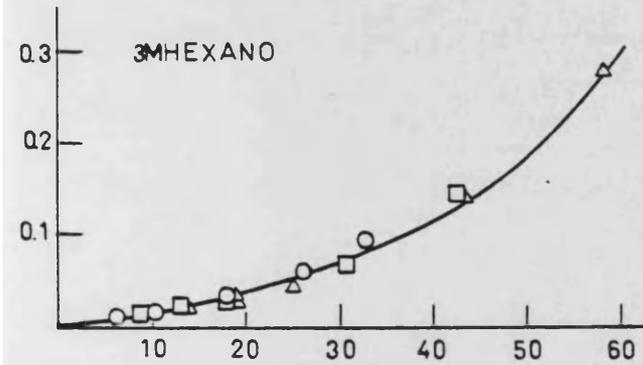
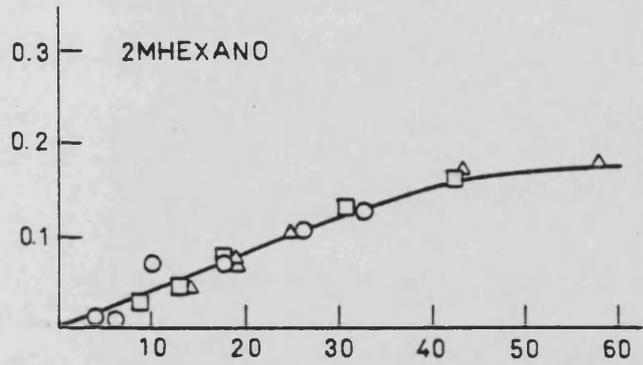
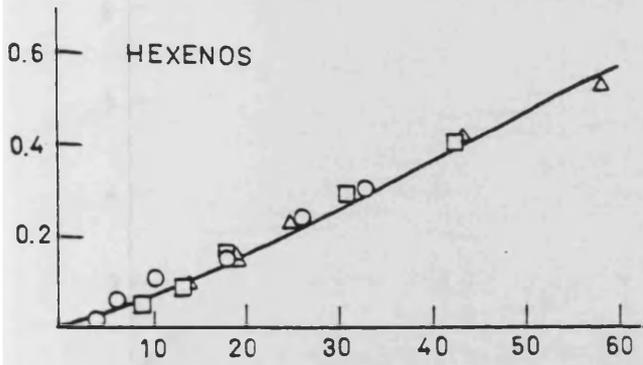
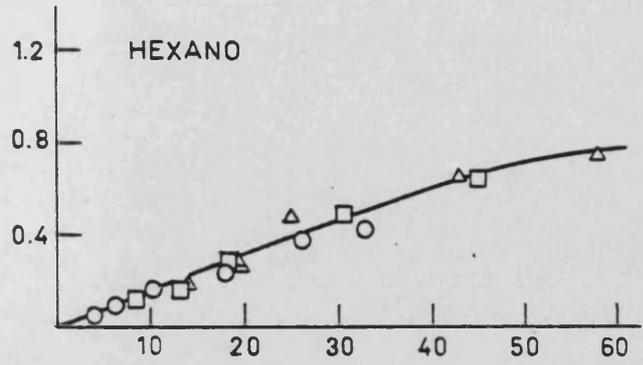
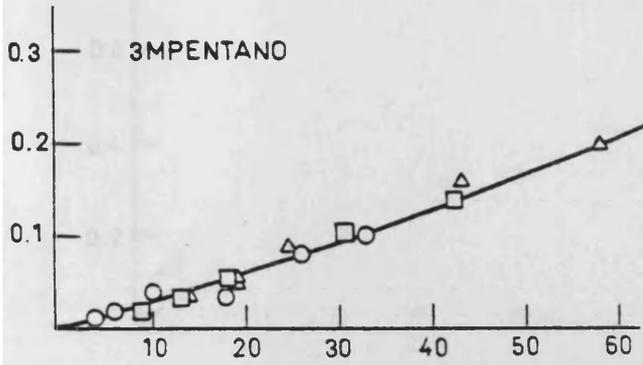


Fig. 15.2 (cont.)

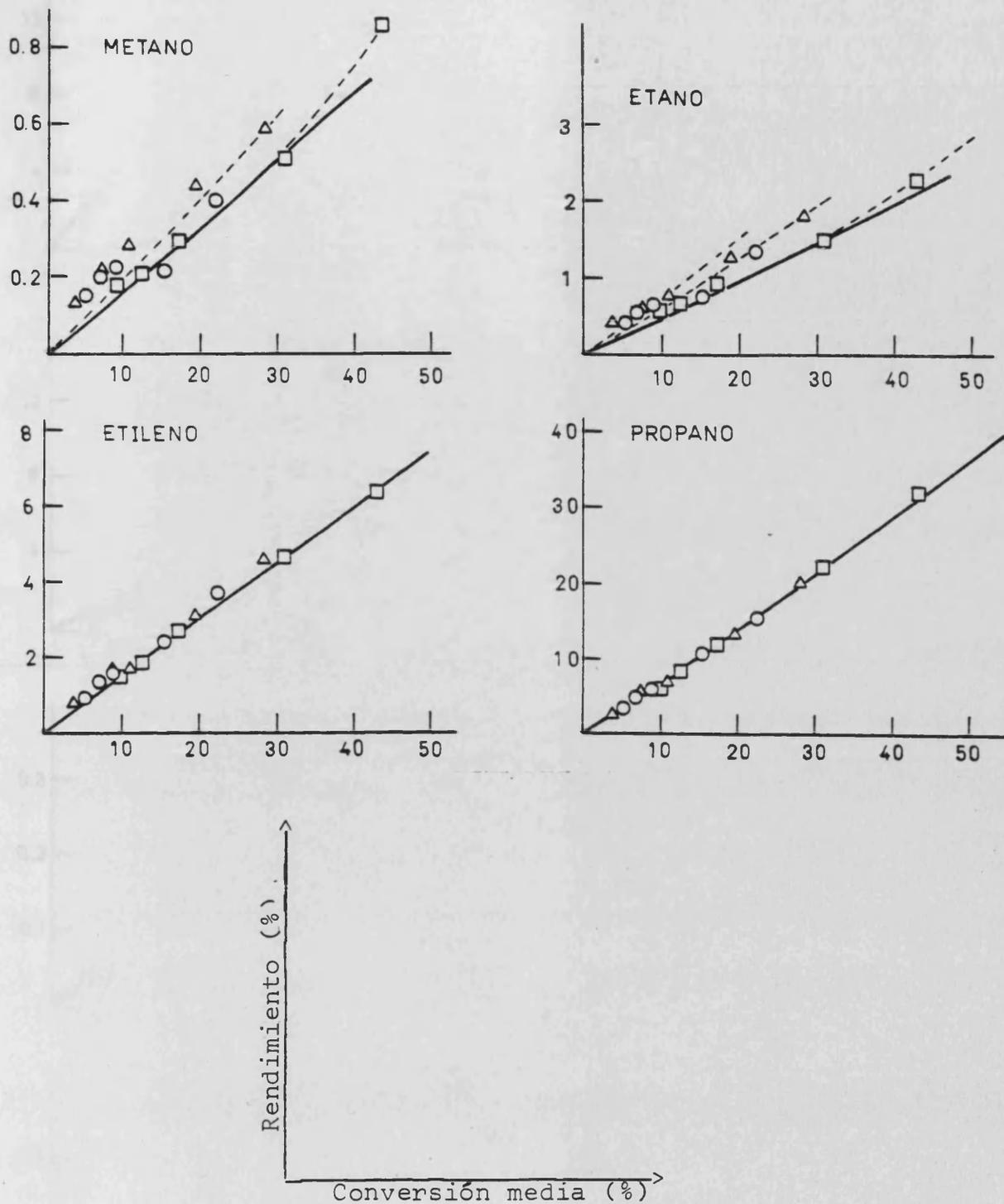


Fig. 15.3. Curvas de selectividad para los productos del craqueo del n-heptano sobre la zeolita H-ZSM5 a 470°C. (-) curvas OPE; (--) curvas correspondientes a una relación cat/oil. (O) cat/oil=0.0082; (Δ) cat/oil=0.0116; (\square) cat/oil=0.0232.

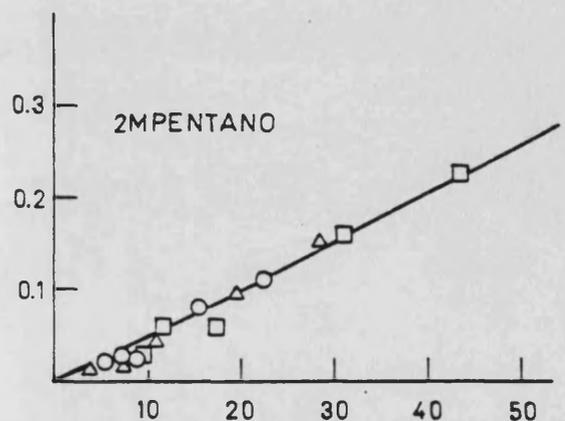
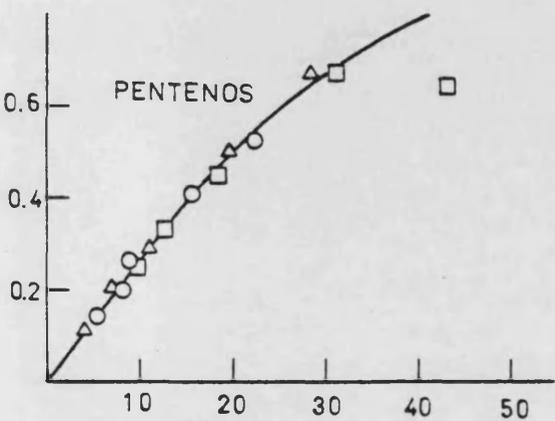
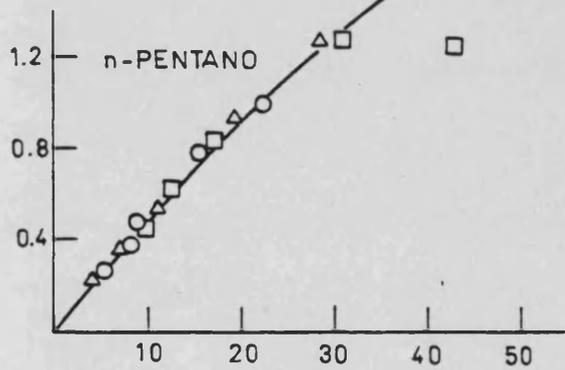
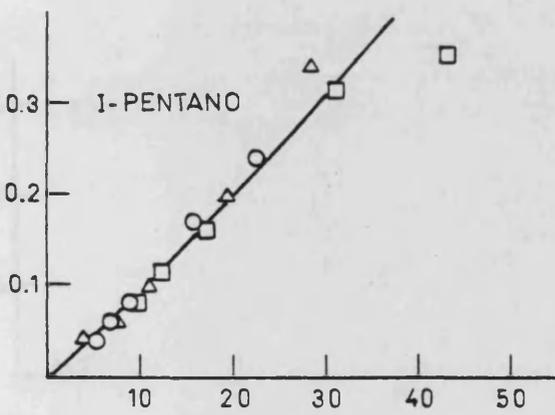
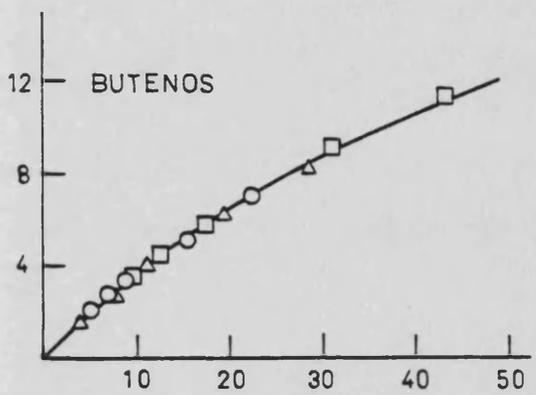
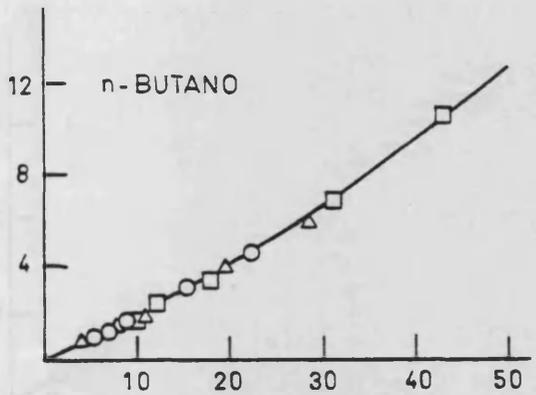
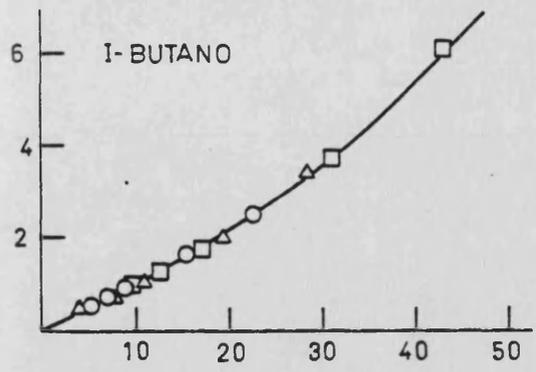
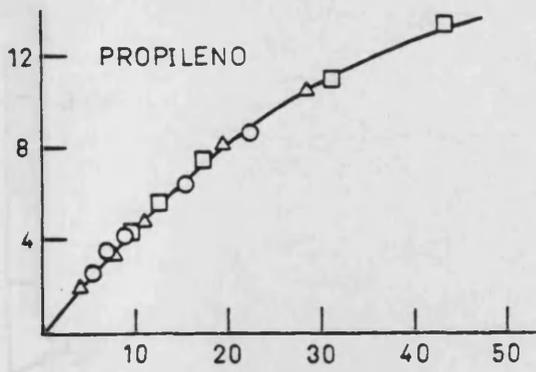


Fig. 15.3 (cont.)

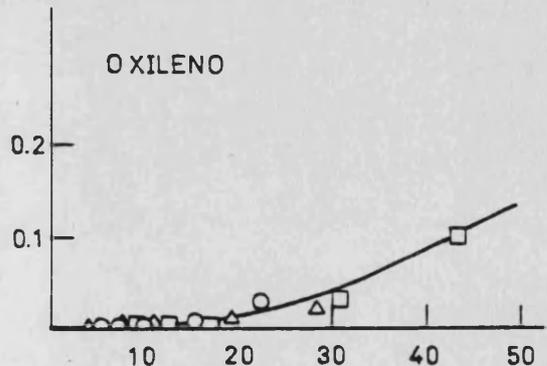
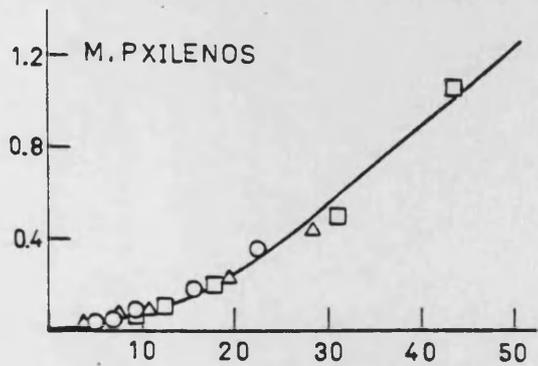
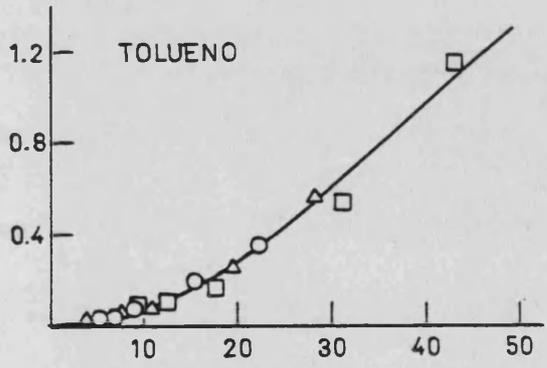
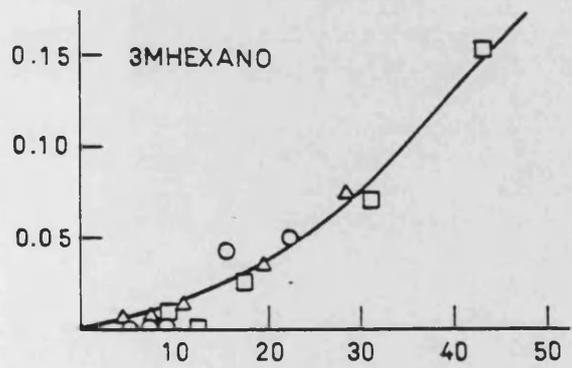
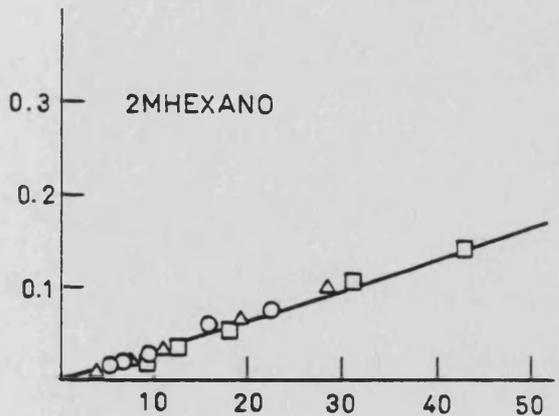
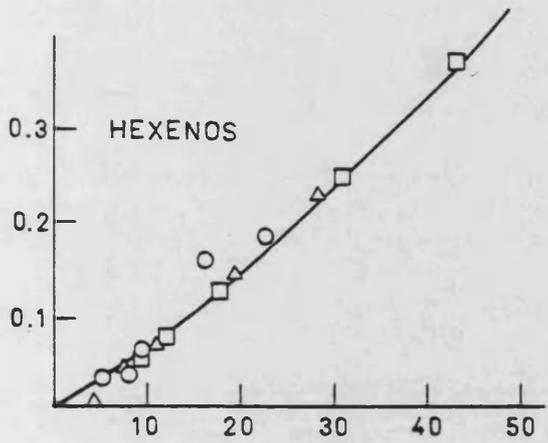
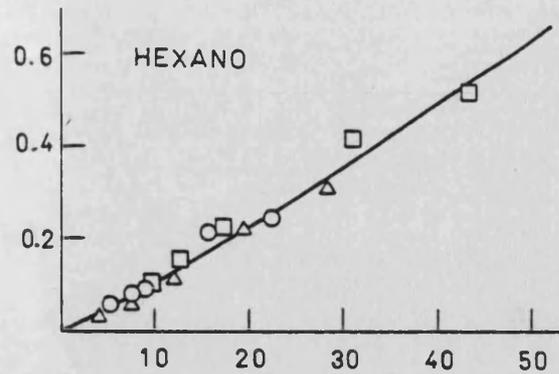
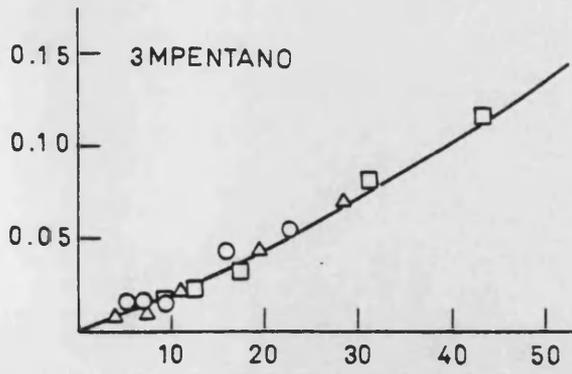


Fig.15.3 (cont.)

TABLA 15.11

Selectividad inicial de los productos primarios en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5

Producto	Tipo	430°C	450°C	470°C
Metano	P+SE	0.007	0.009	0.015
Etano	P+SE	0.024	0.033	0.043
Etileno	P+SE	0.100	0.116	0.145
Propano	P+SE	0.672	0.640	0.625
Propileno	PI	0.417	0.440	0.467
Isobutano	P+SE	0.125	0.110	0.100
n-Butano	P+SE	0.200	0.190	0.185
Butenos	PI	0.333	0.356	0.364
Isopentano	P+SE	0.013	0.012	0.009
n-Pentano	PI	0.067	0.065	0.051
Pentenos	PI	0.036	0.033	0.028
2Metilpentano	P+SE	0.006	0.005	0.004
3Metilpentano	P+SE	0.003	0.003	0.002
n-Hexano	PI	0.018	0.019	0.011
Hexenos	P+SE	0.007	0.007	0.006
2Metilhexano	PI	0.004	0.007	0.003
3Metilhexano	P+SE	-	0.001	0.001

P=Primario, S=Secundario, E=Estable, I=Inestable

la fracción C_3 que es muy superior a la del C_4 y la selectividad de la fracción C_2 que es superior a la de C_5 , hecho este último que se hace más acusado cuando aumenta la temperatura.

En resumen, si se comparan los valores de las selectividades iniciales obtenidas con este catalizador y con la zeolita HY, se puede decir que en el caso de la ZSM-5 existe un desplazamiento hacia productos de reacción de cadena más corta (fig. 15.4), lo que lo limitaría como un catalizador comercial de craqueo.

Los datos experimentales del grado de conversión de la tabla 15.1 se ajustaron a una ecuación cinética del tipo (9.21) para de esta forma obtener la constante de desactivación y la constante cinética del proceso global y poder comparar estos valores con los obtenidos en el caso de zeolitas tipo Y. Estos parámetros se presentan en la tabla 15.12 y con los mismos se han podido calcular los valores del grado de conversión que predice el modelo (tabla 15.1). Como puede apreciarse en la figura 15.5, la concordancia entre los valores del grado de conversión experimentales y calculados es satisfactoria, habiéndose obtenido para estos últimos un error relativo medio del 8.23% a las tres temperaturas.



TABLA 15.12

Parámetros cinéticos de la ecuación (9.21) en el craqueo del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5.

	Temperatura		
	430°C	450°C	470°C
$k_T [S_0] (m^3 s^{-1} kg\ cat^{-1})$	0.0491	0.0716	0.112
$G (s^{-1})$	0.638	0.824	0.988
N	0.341	0.360	0.370
m	3.93	3.78	3.70
$k_d (s^{-1})$	0.218	0.297	0.366
$E_a (Kcal/mol)$	21.56		

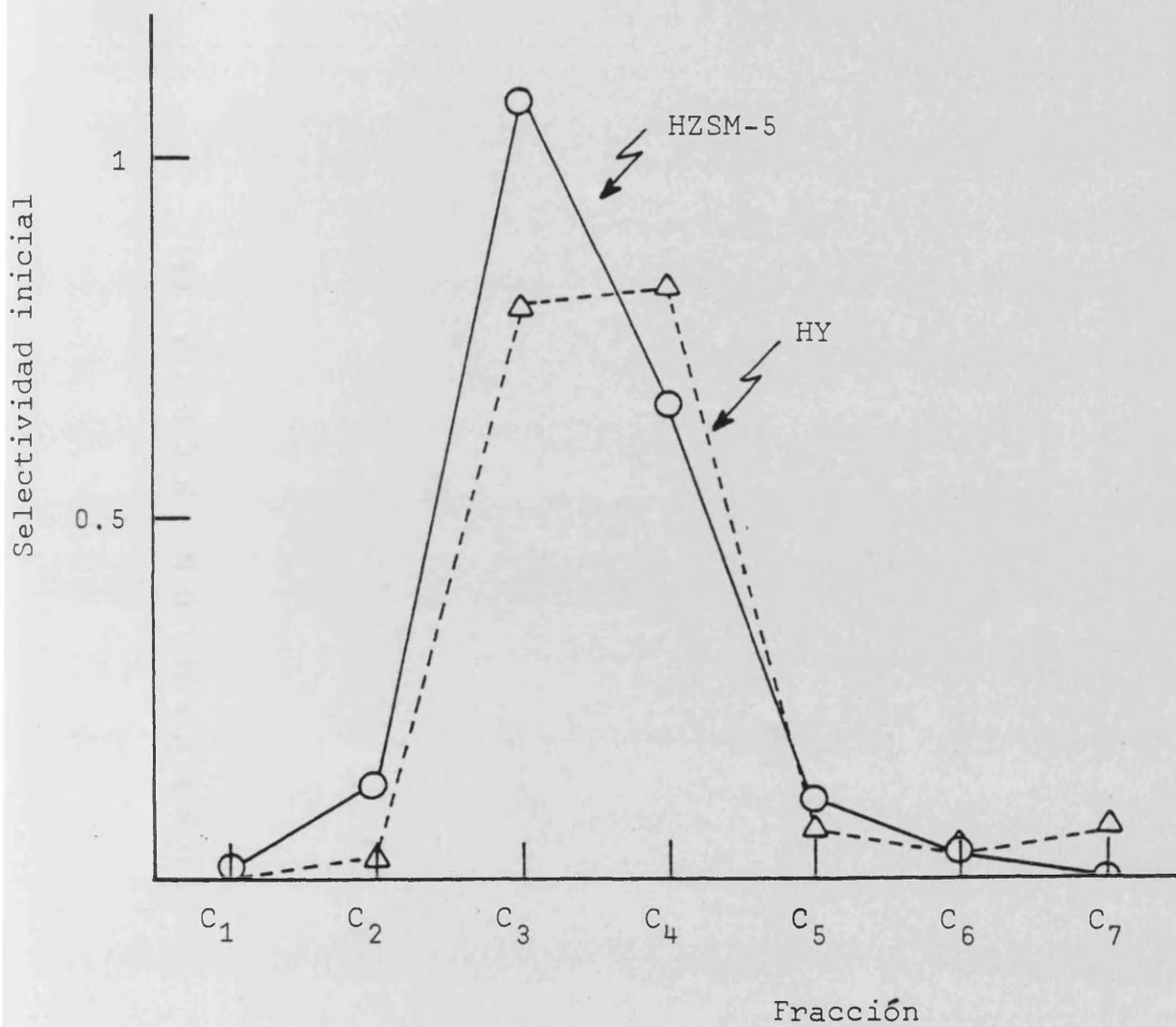


Fig. 15.4. Selectividad inicial de las fracciones obtenidas en el craqueo del n-heptano sobre zeolitas HZSM-5 y HY a 450°C

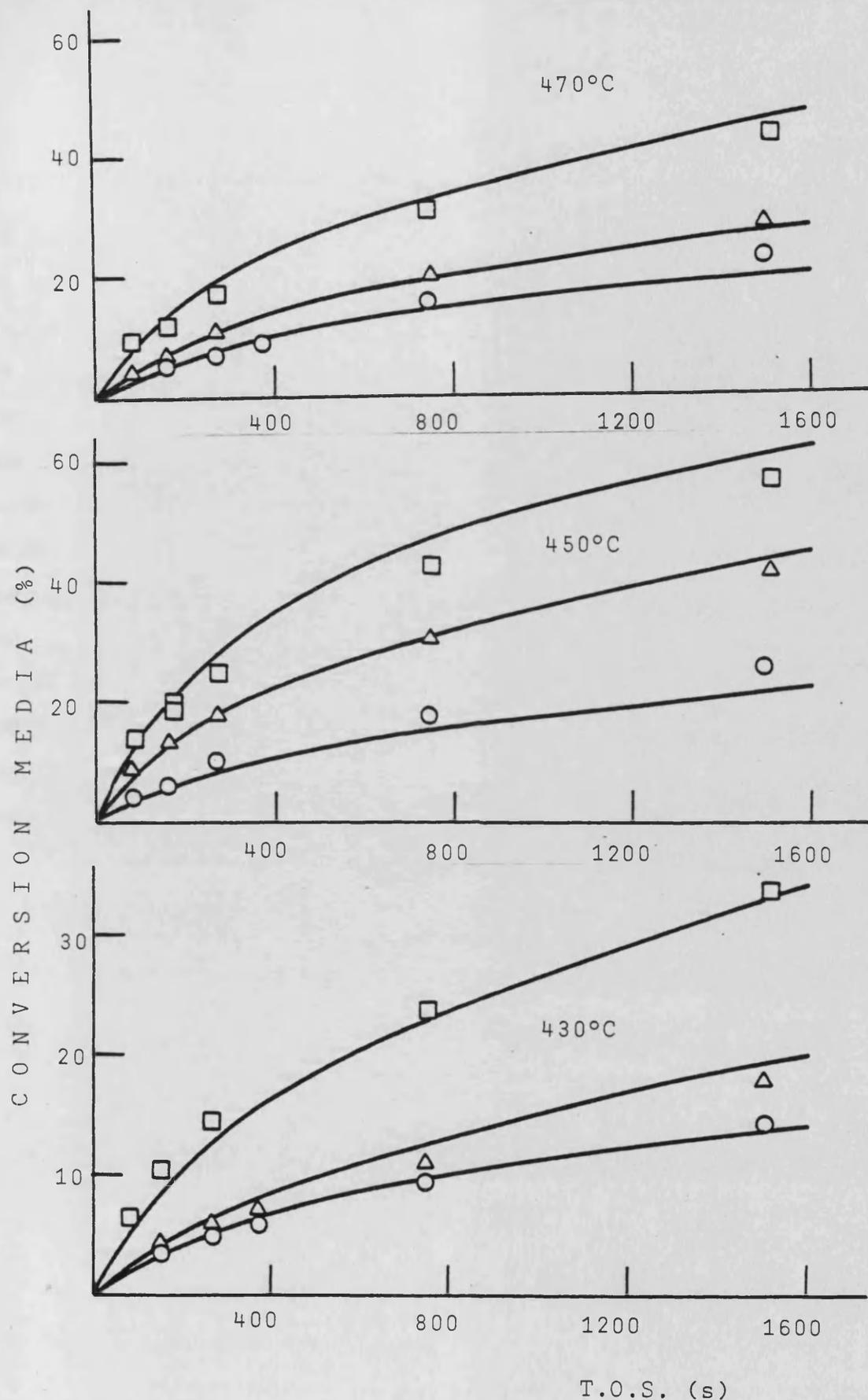


Fig. 15.5. Grados de conversión del n-heptano sobre una zeolita HZSM-5. (-) Predicción. Puntos experimentales: 430°C cat/oil, (○)=0.0082, (Δ)=0.0116, (□)=0.0232; 450°C cat/oil, (○)=0.0116, (Δ)=0.0290, (□)=0.05; 470°C cat/oil, (○)=0.0082, (Δ)=0.0116, (□)=0.0232.

Si se comparan los datos de esta tabla con los de la tabla 9.14 correspondientes a una zeolita HY, es evidente que la zeolita HZSM-5 es menos activa que la zeolita HY, aunque a la vista de los resultados experimentales del grado de conversión pudieran pensarse lo contrario. Este hecho puede explicarse considerando que la zeolita HZSM-5, por su menor proporción de Aluminio presenta una menor densidad de centros ácidos que originan un catalizador con una constante de actividad menor. Sin embargo, la parte correspondiente a la desactivación ($[1 + Gt]^{-N}$) es mucho menor en esta zeolita porque el tamaño de poro impide la formación de coque. Al combinar dos efectos contrapuestos, actividad y desactivación, pueden aparecer para los grados de conversión medios a tiempos finitos, resultados contrarios a los que cabría esperar cuando se considera la actividad catalítica de un determinado catalizador. Este fenómeno ocurre con la zeolita HZSM-5, donde el grado de conversión se ve favorecido por la poca desactivación del catalizador.

15.2. Diferencias de selectividad entre las zeolitas Y y H-ZSM5.

Puesto que las diferencias en cuanto a selectividad entre las diferentes zeolitas Y utilizadas en esta investigación son pequeñas, se podrán utilizar los datos de selectividad de cualquier catalizador de este tipo, para realizar un estudio comparativo entre catalizadores tipo ZSM-5 y catalizadores tipo Y. En este caso se han utilizado los datos correspondientes a la zeolita HY.

Si se comparan los datos de las tablas 9.12 y 15.11, se observa que la zeolita HZSM-5 es menos selectiva hacia los isómeros del n-heptano y productos de craqueo ramificados que la zeolita HY. Con relación a este tema Haag y col. (1982), opinan que el craqueo de parafinas sobre catalizadores ácidos tiene lugar a través de una secuencia de etapas que incluye una transferencia de hidrógeno entre una molécula reactante y un ión carbono unido a un centro activo. En la HZSM-5 este complejo bimolecular, repre

sentativo del estado de transición, no está impedido por condicionantes geométricos si la molécula reactante es una parafina lineal, pero sí lo está si la molécula reactante es una parafina monosustituida. Este mecanismo propuesto puede explicar las diferencias de selectividad de los productos ramificados en estos dos catalizadores si se considera que su formación debe transcurrir, seguramente, a través de un complejo ramificado, que presentará impedimentos estéricos ante una zeolita de pequeño tamaño de poro. Consecuentemente, una zeolita HZSM-5 tendría que producir en procesos de tipo industrial, gasolinas con menor índice de octano, debido a esta selectividad de forma (shape selectivity) que impide la formación de productos ramificados. Sin embargo, ya que con este catalizador se dispone de una menor relación parafinas/olefinas (a 450°C 1.15, frente a 1.41 para la HY), el contenido en olefinas del producto sería mayor, lo que en parte equilibraría la disminución del índice de octano debido a la disminución de ramificados.

Como se ha indicado en la introducción, una zeolita con centros ácidos más fuertes presenta una mayor selectividad hacia la formación de gases y coque. La figura 15.4 compara las selectividades iniciales de las diferentes fracciones obtenidas en el craqueo del n-heptano sobre zeolitas HY y HZSM-5 a 450°C. En la misma puede apreciarse cómo la zeolita HZSM-5 desplaza las reacciones de craqueo hacia la formación de productos de cadena más corta observándose el mismo fenómeno a las otras temperaturas estudiadas.

Estas diferencias en cuanto a comportamiento pueden ser atribuidas a los centros ácidos de mayor fuerza presentes en la zeolita HZSM-5 (Jacobs y Uytterhoeven, 1980; Vedrine y col., 1979) que rompen al n-heptano en cadenas de menor número de átomos de carbono.

Se podría añadir que aunque cabría esperar por la misma razón, una mayor cantidad de coque, las dimensiones de los poros del catalizador impiden la formación del mismo, por lo que las cantidades de este producto

depositadas en el catalizador son muy pequeñas. Hasta tal punto fueron pequeñas esas cantidades que con el procedimiento descrito en el apartado 3 no fue posible la cuantificación del coque en los experimentos realizados con este catalizador.

16.- CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio realizado sobre la reacción de craqueo del n-heptano en diversos catalizadores zeolíticos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1.- Se ha comprobado que un mecanismo compuesto por las tres reacciones elementales de craqueo, isomerización y desproporción, puede explicar satisfactoriamente la desaparición total del reactante sobre catalizadores con estructura tipo Y.
- 2.- Sobre catalizadores tipo Y, intercambiados al 100%, se ha visto que la selectividad de la reacción bimolecular de desproporción es mucho más pequeña que la selectividad de las reacciones de primer orden, por lo que una cinética de pseudo primer orden explica con suficiente aproximación la desaparición total del n-heptano.
- 3.- La incorporación del Lantano a las zeolitas tipo Y modifica la distribución de fuerzas ácidas, aumentando el porcentaje de centros ácidos de mayor fuerza y por tanto disminuyendo las selectividades de las reacciones de isomerización y desproporción.
- 4.- A partir de los datos obtenidos en catalizadores tipo Y, se ha determinado la proporción óptima de Lantano en catalizadores de este tipo cuyo contenido en Sodio ha sido intercambiado al 100%. En catalizadores frescos el catalizador óptimo resulta ser el que ha sido intercambiado un 15% con La^{3+} y un 85% con protones, mientras que en aquellos sometidos a tratamientos hidrotérmicos, el óptimo resulta ser el que ha sido intercambiado un 80% con La^{3+} y un 20% con protones.
- 5.- Tanto en catalizadores frescos como en los tratados con vapor de

agua puede decirse que la actividad catalítica está íntimamente relacionada con la cantidad de centros ácidos de mayor fuerza que posee el catalizador.

- 6.- Al aumentar el contenido de Lantano de las zeolitas se observa una mayor estabilidad de los centros activos al tratamiento con vapor. Por esta razón cuando se trabaja con catalizadores tratados con vapor, el catalizador óptimo se desplaza hacia mayores contenidos de Lantano.
- 7.- Como modelo global de craqueo de parafinas pueden considerarse conjuntamente la β -escisión de los iones carbenio y la rotura protolítica de los iones carbonio. El ión carbenio se produce por la acción de los centros Lewis, mientras que los iones carbonio se producen por el ataque de los centros Bronsted. A medida que aumenta la influencia de la rotura protolítica aumentará la producción de parafinas, puesto que son los productos originados por esta reacción.
- 8.- A medida que aumenta la proporción de los centros Bronsted de un catalizador, las reacciones catalizadas por dichos centros se verán incrementadas y como consecuencia de ello aumentará la proporción de parafinas. Por tanto, un adecuado balance de los centros Bronsted y Lewis, junto con una cierta distribución de fuerzas ácidas, puede controlar además de la actividad, las relaciones parafinas/olefinas y craqueo/isomerización y, consecuentemente, controlará la selectividad a gasolinas y su índice de octano cuando se craquea un gas-oil.
- 9.- Del ajuste de las constantes cinéticas a una ecuación del tipo Arrhenius en los catalizadores estudiados a varias temperaturas, se deduce que las energías de activación de cada una de las reac

ciones primarias son del siguiente orden: Craqueo a $C_2 + C_5$ 33 kcal/mol; craqueo a $C_3 + C_4$ 23 kcal/mol; Isomerización 8 kcal/mol; Desproporciónación 10 kcal/mol. Estos valores son del mismo orden que los presentados en otras publicaciones (Corma y col., 1982).

- 10.- En catalizadores tipo H-ZSM5 el tamaño de poro y la relación Si/Al de este catalizador modifican de manera acusada la selectividad de cada uno de los productos de reacción. Con este catalizador se obtienen mayores cantidades de gases, menores cantidades de coque y se reduce drásticamente las reacciones de isomerización.

17.- RECOMENDACIONES

Una vez realizado el estudio del craqueo del n-heptano sobre una serie de catalizadores con estructura tipo Y, sería interesante estudiar el comportamiento de cada uno de los catalizadores con un alimento industrial tal como un gas-oil. Este estudio permitiría determinar si un catalizador que ha sido óptimo para el craqueo de una parafina, resulta igualmente adecuado para llevar a cabo la reacción de craqueo en fracciones industriales. Ya que las parafinas y los naftenos son componentes de elevado porcentaje en los gas-oils tipo industrial, quizá se podría comenzar estudiando el craqueo de naftenos simples, naftenos condensados y mezclas de naftenos y parafinas.

Para explicar el comportamiento de la zeolita HZSM-5 también sería interesante considerar reacciones de condensación-alquilación y craqueo que permitiesen explicar la elevada cantidad observada en las fracciones C_3 y C_2 .

Finalmente, añadir que se piensa continuar con la investigación dentro del campo del craqueo catalítico y precisamente dentro de las líneas anteriormente señaladas.

18.- APENDICE

18.1. Ajuste de los datos experimentales de conversión media para obtener los parámetros cinéticos de la ecuación (9.21)

El ajuste de los datos experimentales se realizó con un ordenador HP83, mediante el programa de optimización, cuyo listado se da en las páginas siguientes. Los datos experimentales se introdujeron en forma de fichero utilizando las siguientes instrucciones:

```
CREATE "Nombre fichero", 4
ASSIGN ## 1 TO "Nombre fichero"
PRINT ## 1; Temperatura, número de puntos, cat/oil,
          TOS,  $\bar{\zeta}$ , cat/oil, TOS,  $\bar{\zeta}$ , ....
ASSIGN ## 1 TO *
```

La tercera de las sentencias fue la utilizada para introducir los datos experimentales, procedimiento que se realizó en el siguiente orden: Temperatura de reacción, número de experimentos, y parámetros característicos de todos los experimentos (cat/oil, tiempo de reacción en segundos y grado de conversión).

El nombre de cada fichero estaba constituido por 5 caracteres; el primero de ellos era siempre la letra T, los 3 siguientes eran la temperatura de reacción y el último era una letra asignada a cada catalizador según la tabla siguiente:

<u>Catalizador</u>	<u>Letra</u>
HY	D
HLaY1	S
HLaY2	G
HLaY3	F
HLaY4	E
LaY	A
H-ZSM5	C

10 ! ROSENBROCK APLICADO AL CRACKING DEL N-HEPTANO

```
20 PRINTER IS 704,80
30 OPTION BASE 1
40 DIM XO(10),X(10),E(10),F(10),P(10),SO(10),S(10),X1(10),A(10
,10),D(10,10),B(10,10),R(10)
42 DIM W(5),Z(5),P9(40),TS(40),XB(40),X7(40)
45 GOTO 1000
50 DISP "NUMERO DE VARIABLES Y ERROR";
60 INPUT N,E0
70 REDIM XO(N),X(N),E(N),F(N),P(N),SO(N),S(N),X1(N),A(N,N),D(N
,N),B(N,N),R(N)
80 DISP "INTRODUZCA COORDENADAS DEL PUNTOBASE ";
90 MAT INPUT XO
100 MAT X=XO
110 A=3 @ B=.5 @ R=0
120 GOSUB 9000
130 Y0=Z
140 MAT G=IDN
150 DISP "INTRODUZCA TAMAOS DE ETAPA"
160 MAT INPUT SO
170 MAT S=SO
180 K=1
200 PRINT @ PRINT CHR$(14)&"          ETAPA #";K @ PRINT
210 MAT E=ZER@ MAT F=ZER@ MAT P=ZER
220 L=1
230 FOR I=1 TO N
240 X1(I)=XO(I)+S(L)*G(L,I)
250 NEXT I
260 MAT X=X1
```

```

270 GOSUB 9000
280 Y=Z
290 IF Y<=Y0 THEN 330
300 F(L)=F(L)+1
310 S(L)=- (B*S(L))
320 GOTO 380
330 E(L)=E(L)+1
340 P(L)=P(L)+S(L)
350 S(L)=A*S(L)
360 MAT X0=X1
370 Y0=Y
380 IF L#N THEN L=L+1 @ GOTO 230
390 FOR L=1 TO N
400 IF ABS(S(L)/S0(L))>E0 THEN 430
410 NEXT L
420 GOTO 770
430 FOR L=1 TO N
440 IF F(L)=0 OR E(L)=0 THEN 220
450 NEXT L
460 ! DETERMINACION DE LAS NUEVAS DIRECCIONES DE BUSQUEDA
470 FOR I=1 TO N
480 A(N,I)=P(N)*G(N,I)
490 FOR J=N-1 TO 1 STEP -1
500 A(J,I)=A(J+1,I)+P(J)*G(J,I)
510 NEXT J
520 NEXT I
530 FOR J=1 TO N
540 FOR I=1 TO N
550 S1=A(J,I)
560 IF J=1 THEN 640
570 FOR I1=J-1 TO 1 STEP -1
580 S=0
590 FOR IO=1 TO N
600 S=S+A(J,IO)*G(I1,IO)
610 NEXT IO
620 S1=S1-S*G(I1,I)
630 NEXT I1
640 D(J,I)=S1
650 NEXT I
660 S=0
670 FOR I=1 TO N
680 S=S+D(J,I)^2
690 NEXT I
700 R(J)=SQR(S)
710 FOR I=1 TO N
720 G(J,I)=D(J,I)/R(J)
730 NEXT I
740 NEXT J
750 K=K+1
760 GOTO 200
770 PRINT @ PRINT @ PRINT " SE HA ALCANZADO E
L VALOR OPTIMO"
780 PRINT USING 790 ; X0(1),X0(2),X0(3),Y0,R
790 IMAGE "X1 = ",Z.4De,6X,"X2 = ",Z.4De,6X,"X3 = ",Z.4De,6X,"

```

```

Y = ",Z.4De/30X,"ITERACIONES : ",3D
795 GOTO 5000
800 STOP
900 DEF FN(X) = EXP(-(P1*(1+P2*X)^(-P3)*P*T9))
1000 ! DATOS DE ENTRADA Y ACONDICIONAMIENTO
1050 DATA .148874338982, .433395394129, .679409568299, .865063366
689, .973906528517
1055 DATA .295524224715, .26926671931, .219086362516, .1494513491
51, .066671344309
1092 MAT READ Z
1094 MAT READ W
1100 DISP "TEMPERATURA DE TRABAJO";
1110 INPUT T
1120 DISP "TIPO DE VARIABLE DE TRABAJO"
1121 DISP "D=CAT. HY"
1122 DISP "S=CAT. HLaY1"
1123 DISP "A=CAT. LaY"
1124 DISP "E=CAT. HLaY4"
1125 DISP "F=CAT. HLaY3"
1126 DISP "G=CAT. HLaY2"
1130 INPUT B$
1140 ASSIGN# 1 TO "T"&VAL$(T)&B$
1150 READ# 1 ; T,NO
1155 REDIM P9(NO),TB(NO),XB(NO)
1160 FOR I=1 TO NO
1170 READ# 1 ; P9(I),TB(I),XB(I)
1180 NEXT I
1185 ASSIGN# 1 TO *
1190 PRINT CHR$(18)&CHR$(14)&"      TEMPERATURA=";T
1200 IF B$="D" THEN C$="X ZHY" @ GOTO 1230
1201 IF B$="E" THEN C$="X HLa4" @ GOTO 1230
1202 IF B$="S" THEN C$="X HLa1" @ GOTO 1230
1203 IF B$="F" THEN C$="X HLa3" @ GOTO 1230
1205 IF B$="G" THEN C$="X HLa2" @ GOTO 1230
1206 IF B$="A" THEN C$="X La" @ GOTO 1230
1230 PRINT "      PUNTO      CAT-OIL      T.FINAL      ";C$
1240 PRINT
1250 FOR I=1 TO NO
1260 PRINT USING 1270 ; I,P9(I),TB(I),XB(I)
1270 IMAGE 7X,DD,6X,Z.3D,5X,4D.DD,5X,Z.3D
1280 NEXT I
1290 PRINT
1295 MO=0
1300 DISP "DESEAS ELIMINAR ALGUN PUNTO.SI/NO"
1310 INPUT B1$
1320 IF B1$="NO" THEN GOTO 1380
1330 MO=MO+1
1340 DISP "QUE PUNTO";
1350 INPUT P0
1360 P9(P0),TB(P0),XB(P0)=0 @ X7(MO)=P0
1370 GOTO 1300
1380 PRINT "HE ELIMINADO LOS PUNTOS";
1390 FOR I=1 TO MO
1400 PRINT X7(I);

```

```

1410 NEXT I
1420 PRINT @ PRINT
1430 R5=0
1440 GOTO 50
5000 PRINT @ PRINT USING 5010
5010 IMAGE 10X, "XA CALCULADO", 10X, "XA EXPERIMENTAL"
5020 R5=1 @ GOSUB 9010
5030 DISP "QUIERES MODIFICAR DATOS";
5040 INPUT A1$
5050 IF A1#="SI" THEN 1202
5060 DISP "QUIERES INTRODUCIR DATOS NUEVOS";
5070 INPUT A1$
5080 IF A1#="SI" THEN 1100
5090 DISP "EL AJUSTE HA TERMINADO"
5100 STOP
9000 ! FUNCION z=f(x)
9002 IF X(1)<0 OR X(2)<0 OR X(3)<0 THEN Z=10000 @ RETURN
9005 Z=0
9007 P1=X(1) @ P2=X(2) @ P3=X(3)
9010 FOR F=1 TO N0
9015 P=P9(F)
9030 T9=T8(F)
9040 IF T9=0 THEN 9070
9050 GOSUB 9300
9060 IF R5=0 THEN Z=Z+ABS((X1-X8(F))/X8(F))*100 ELSE PRINT USI
NG 9395 ; X1, X8(F)
9070 NEXT F
9090 IF R5=1 THEN RETURN ELSE GOTO 9995
9300 S9=0
9310 FOR J1=1 TO 5
9320 Y9=(Z(J1)*T9+T9)/2
9325 P1=X(1) @ P2=X(2) @ P3=X(3)
9330 S9=S9+W(J1)*FNX(Y9)
9340 Y9=(-(Z(J1)*T9)+T9)/2
9350 S9=S9+W(J1)*FNX(Y9)
9360 NEXT J1
9370 S9=S9*T9/2
9380 X1=1-S9/T9
9385 RETURN
9395 IMAGE 10X, D. 4DE, 11X, D. 3D
9995 R=R+1
9996 PRINT USING 9997 ; X(1), X(2), X(3), Z
9997 IMAGE 27X, 4(Z. 4De, 3X)
9998 RETURN
9999 END

```

Una vez finalizado el ajuste, se obtienen en la impresora los valores del grado de conversión calculados, y las constantes de la ecuación.

$$(9.21) \quad k_T \left[\frac{S}{O} \right] \rho_{\text{alimento}}, G \text{ y } N.$$

18.2. Pruebas de craqueo térmico.

Para comprobar la influencia de las reacciones homogéneas en el proceso global de desaparición del reactante, se realizaron dos pruebas sin introducir catalizador en el reactor. Los experimentos se efectuaron a la temperatura más elevada utilizada en este estudio (470°C) y a una velocidad de alimentación del n-heptano inferior a la empleada en cualquiera de los experimentos (12 ml/hora). En los dos casos, el grado de conversión alcanzado a la salida del reactor fue inferior al 1.5%, por lo que se puede afirmar que la reacción catalítica no viene afectada por las reacciones térmicas, ya que éstas, en las condiciones más favorables (temperatura alta y bajo caudal de alimentación), proporcionan grados de conversión despreciables.

18.3. Pruebas de difusión externa.

Con la técnica experimental utilizada en esta investigación, no es previsible una influencia de la etapa de transferencia de materia externa sobre el proceso global de reacción, ya que el reactante no se diluye con ningún inerte. Sin embargo, ya que los productos de reacción que rodean a la partícula catalítica pueden crear un gradiente de concentración del reactante entre la fase gas y la superficie catalítica, se creyó oportuno determinar si este proceso de transferencia de materia se realizaba a una velocidad más pequeña que la de la reacción química. Para ello se efectuaron experiencias con uno de los catalizadores más activos, la zeolita HY, bajo unas condiciones en donde se favoreciera al máximo la reacción química frente a las etapas físicas, esto es, temperatura elevada y pequeña cantidad de catalizador. El procedimiento experimental utilizado fue el siguiente:

- Con 0.18 gr. de catalizador (tamaño de partícula comprendido entre 0.5 - 0.75 mm.) se realizaron 3 experimentos a una temperatura de 470°C. La cantidad de n-heptano alimentada fue de 12.5 ml. y los tiempos de reacción fueron 2.5 , 12.5 y 25 min..

- Posteriormente se realizaron tres nuevos experimentos a la misma temperatura, duplicando la cantidad de catalizador y reactante alimentado, pero manteniendo los mismos tiempos de reacción.

Los resultados experimentales obtenidos para el grado de conversión en las dos series se presenta en la figura 18.1a . Si la etapa de reacción química controla el proceso global, los grados de conversión a un mismo tiempo de reacción, deben coincidir en las dos series, ya que éstos están realizados a una misma relación cat/oil (ecuación 9.21). En caso contrario deberían observarse diferencias apreciables en los grados de conversión de las dos series.

A la vista de los resultados experimentales de la figura 18.1a , puede decirse que para este tamaño de partícula, la etapa de transferencia de materia externa no controla el proceso global pues los grados de conversión obtenidos en las dos series son semejantes.

18.4. Pruebas de difusión interna.

La influencia de la etapa de difusión del reactante por el interior de los poros del catalizador se determina efectuando experimentos en las mismas condiciones, pero variando el tamaño de la partícula. Este estudio debe realizarse a la máxima temperatura utilizada y con el catalizador más activo, donde la reacción química se ve más favorecida, ya que si en estas condiciones la difusión interna no controla el proceso global, con menos motivo lo hará a temperaturas inferiores, o con el resto de los catalizadores.

En nuestro caso se realizaron dos series de tres experimentos con

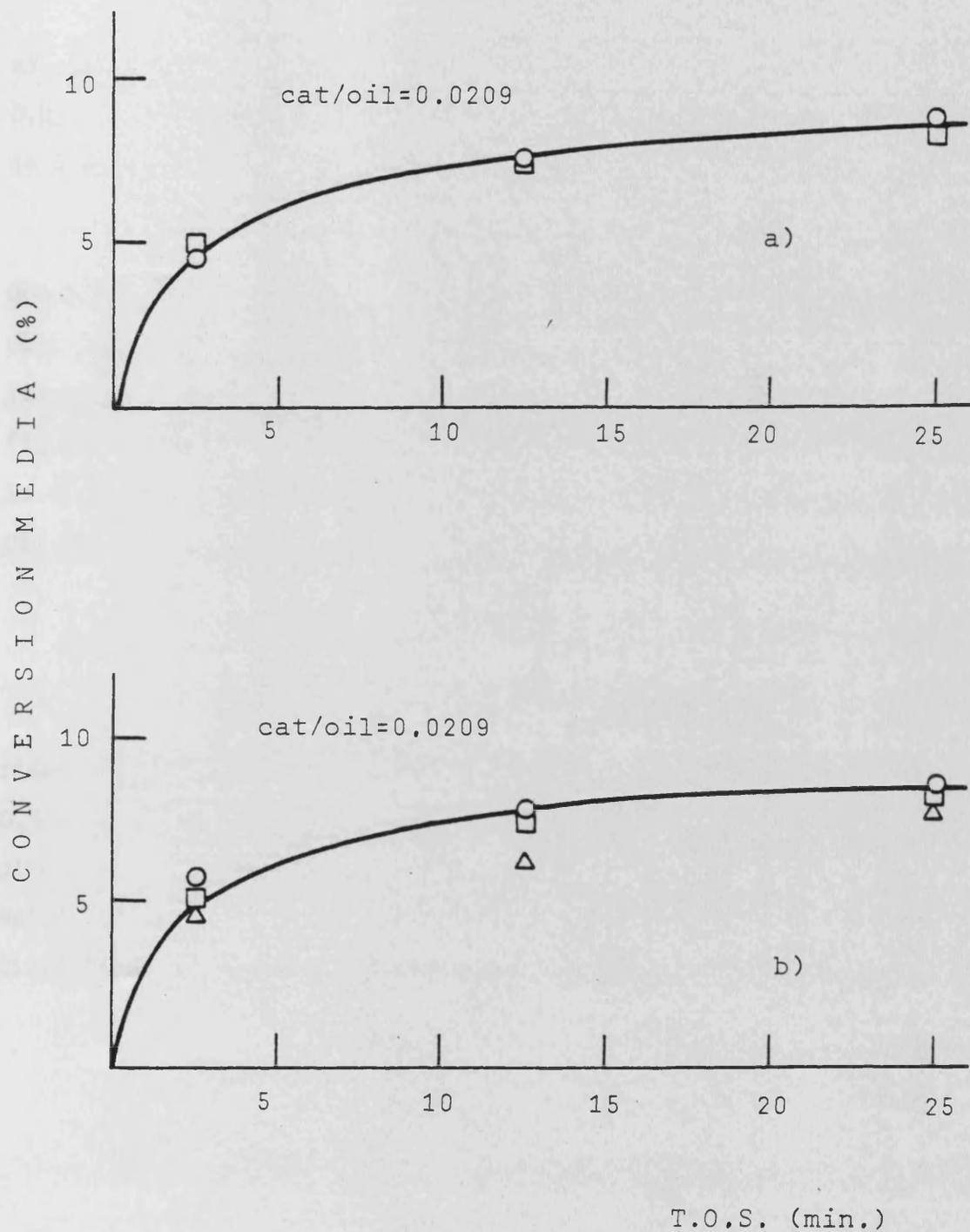


Fig. 18.1. Influencia de las etapas físicas en el proceso global de craqueo del n-heptano. $T=470^{\circ}\text{C}$. a) Difusión externa: masa cat. (□)=0.18gr., (○)=0.36gr.; b) Difusión interna (○) $0.25 < d < 0.5$ mm., (□) $0.5 < d < 0.75$ mm., (△) $0.75 < d < 1$ mm.

el catalizador HY a 470°C. con tamaños de partículas comprendidos entre 0.25 - 0.5 mm y 0.75 - 1 mm. La cantidad de catalizador utilizado fue de 0.18 gr. y la cantidad de n-heptano alimentada fue de 12.5 ml.

En la figura 18.1b se representan los valores experimentales del grado de conversión medio obtenidos para estas dos series junto con los obtenidos en la serie cuyo tamaño de partícula era de 0.5 - 0.75 mm utilizada en las pruebas de difusión externa. Como puede apreciarse en dicha figura, para tamaños de partícula de 0.5 - 0.75 mm. no tiene importancia la etapa de difusión interna y parece que esta etapa solo tendrá importancia para tamaños de partícula catalítica superiores a 1 mm.

18.5. Elección del tamaño de partícula catalítica.

A la vista de los resultados presentados en los apartados anteriores, puede decirse que para un tamaño de partícula comprendido entre 0.5 - 0.75 mm., las etapas físicas no tienen influencia sobre el proceso global de reacción. Por este motivo puede decirse que un catalizador con estructura tipo Y, de este tamaño es adecuado para realizar un estudio cinético de la reacción.

19. BIBLIOGRAFIA.

- Anderson J.R., Foger K., Mole T., Rajadhyska P.A., Sanders J.V.; J. Catal. 38, 114, (1974).
- Appleby W.G., Gibson J.W., Good G.M.; Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 1, 102, (1962).
- Argauer R.J., Landolt G.R.; U.S. Patent 3,702,886 (1972).
- Barthomeuf D.; "Molecular Sieves, II". Katzer J.R. (ed.) Amer. Chem. Soc. Washington, D.C. (1977).
- Barthomeuf D.; J.Phys.Chem. 83(2), 249, (1979).
- Beaumont R., Barthomeuf D.; J. Catal. 27, 45, (1972).
- Beaumont R., Barthomeuf D.; J. Catal. 30, 288, (1973).
- Benesi H.A.; J. Catal 8, 368, (1967).
- Benesi H.A. Winqvist B.H.C.; Advan. Catal., 27, 97, (1978).
- Best D.A., Wojciechowski B.W.; J. Catal. 47, 343, (1977 a).
- Best D.A., Wojciechowski B.W.; J. Catal. 47, 11, (1977 b).
- Beveridge G.S., Schechter R.S.; "Optimization Theory and Practice" McGraw-Hill, New York (1970).
- Beyer H.K., Horvath J., Reti F.; React. Kinet. Catal. Lett. 14(4), 395, (1980).
- Bielanski A., Datka J.; J. Catal 37, 383, (1975).
- Bierenbaum H.S., Chiramongkol S., Weis A.H.; J. Catal. 23, 61, (1971).
- Blanding F.H.; Ind. Eng. Chem. 45, 1186, (1953).
- Blazek J.J.; Oil Gas J. 69(45), 66, (1971).
- Blue R.W., Engle C.J.; Ind. Eng. Chem. 43(2), 494, (1951).
- Bolton A.P., Bujalski R.L.; J. Catal. 18, 1, (1970).
- Bolton A.P., Lanewala H.A.; J. Catal. 18, 354, (1970).
- Bolton A.P., Bujalski R.L.; J. Catal. 23, 331, (1971).
- Borodzinski A., Corma A., Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 58, 219, (1980).
- Bronwer D.M., Hogeveen H.; Prog. Phys. Org. Chem. 9, 179, (1972).

- Butt J.B.; Adv. Chem. Ser. No. 109, 259, (1972).
- Campbell D.R., Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 48, 224, (1970).
- Corella J., Bilbao R., Artigas A.; Ing. Química (Madrid) 87, Noviembre, (1981).
- Corma A., Wojciechowski B.W.; J. Catal. 60(11), 77, (1979).
- Corma A., Asensio A., López Agudo A.; VI Canadian Symp. on Catalysis vol. 7, 258, (1980).
- Corma A., Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 58, 620, (1980).
- Corma A., López Agudo A., Nebot I., Tomás F.; J. Catal. 77, 159, (1982).
- Corma A., Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 60, 11, (1982a)
- Corma A., Wojciechowski B.W.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 24(1), 1, (1982b).
- Corma A., Planelles J.H., Sánchez J., Tomás F.; J. Catal. (1984) en prensa.
- Costa E., Sotelo J.L., Gutierrez M.L., Uguina M.A., Ovejero G., Torregrosa J.; Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. y Nat. 73, 92, (1975).
- Dietz W.A.; J. of G.C. 68, February (1967).
- Dumez F.J., Froment G.F.; Ind Eng. Chem., Process Des. Dev. 15(2), 291, (1976).
- Eberly P.E., Kimberlin C.N., Miller W.H., Drushel H.V.; Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 5, 193, (1966).
- Eisenbach G., Gallei E.; J. Catal. 56, 377, (1979).
- Fabuss B.M., Smith J.O., Satterfield C.N.; Adv. Pet. Chem. Refining 9, 157, (1964).
- Flanigen E.M., Kathami H., Szymansky H.A.; Adv. Chem. Ser. No. 101, 201, (1971).
- Froment G.F., Bischoff K.B.; Chem. Eng. Sci. 16, 189, (1961).
- Froment G.F.; Stud. Surf. Sci. Catal. 6(Catal. Deact.), 1, (1980).
- Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A.; "Chemistry of Catalytic Processes" McGraw-Hill, New York (1979).

- Germain J.E.; "Catalytic Conversion of Hydrocarbons " Academic Press, London (1969).
- Gladrow E.M., Krebs R.W., Kimberlin C.N.; Ind. Eng. Chem. 45(1), 142, (1953).
- Greensfelder B.S., Voge H.H.; Ind. Eng. Chem. 37(6), 514, (1945a).
- Greensfelder B.S., Voge H.H.; Ind. Eng. Chem. 37(11), 1038, (1945b).
- Greensfelder B.S., Voge H.H., Good G.M.; Ind. Eng. Chem. 41, 2573, (1949).
- Haag W.O., Pines H.; J. Am. Chem. Soc. 82, 2471, (1960).
- Haag W.O., Lago R.M., Weisz P.B.; Faraday Discuss. Chem. Soc. 72, 317, Pub. 1981 (1982).
- Haldeman R.C., Botty M.C.; J. Phys. Chem. 63, 489, (1959).
- Haynes H.W.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 17(2), 276, (1978).
- Heinemann H.; Ind. Eng. Chem. 43, 2098, (1951).
- Heinemann H.; Catal. Rev.- Sci Eng. 23(1-2), 315, (1981).
- Hickson D.A., Csicsery M.S.; J. Catal. 10, 27, (1968).
- Hirschler A.E.; J. Catal. 2, 478, (1963).
- Hocevar S., Drzaj B.; J. Catal. 73, 205, (1982).
- Hoffkes H., Baumgasten E., Hollenberg D.; J. Catal. 77, 257, (1982).
- Holm V.C.F., Clark A.; J. Catal. 2, 16, (1962).
- Jacob S.M., Gross B., Voltz S.E., Weekman V.W.; AIChE J. 22(4), 701, (1976).
- Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 373, (1973).
- Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B.; Proc. Int. Conf. Zeolites 5th., 607, (1980) Heyden, London, Engl.
- John Th.M., Pachovsky R.A., Wojciechowski B.W.; Adv. Chem. Ser. No. 133, 422, (1974).
- John Th.M., Wojciechowski B.W.; J. Catal. 37, 348, (1975a).
- John Th.M., Wojciechowski B.W.; J. Catal. 37, 240, (1975b).

- Kerr G.T.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 23(1-2), 281, (1981).
- Khang S.J., Levenspiel O.; Ind. Eng. Chem. Fundam. 12(2), 185, (1973).
- Kioovsky J.R., Goyette W.J., Notermann T.M.; J. Catal. 52, 25, (1978).
- Kuester J.L., Mize J.H.; "Optimization Techniques with FORTRAN" McGraw-Hill, New York (1973).
- Langner B.E.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20(2), 326, (1981).
- López Agudo A., Asensio A., Corma A.; J. Catal. 69, 274, (1981).
- López Agudo A., Asensio A., Corma A.; Can. J. Chem. Eng. 60, 50, (1982).
- Lunsford J.H.; J. Phys. Chem. 72(12), 4163, (1968).
- Maatman R., Friesema C., Mellema R., Maatman J.; J. Catal. 47, 62, (1977).
- McKetta J.J.; "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" Marcel Dekker INC vol. (13), (1981).
- Miale J.C., Chen N.Y., Weisz P.B.; J. Catal. 6, 278, (1966).
- Nace D.M.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 8(1), 24, (1969).
- 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. Process Des. Dev. 10(4), 538, (1971a).
- Nace D.M., Voltz S.E., Weekman V.W.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 10(4), 530, (1971b).
- Olah G.A.; J. Am. Chem. Soc. 9, 808, (1972).
- Pachovsky R.A., Best D.A., Wojciechowski B.W.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 12(3), 254, (1973).
- Paw R.P., Froment G.F.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 15(2), 291, (1976).
- Pickert P.E., Rabo J.A., Dempsey E., Schomaker V.; Proc. 3rd. Int. Congr. Catal. 714, North-Holland, Amsterdam (1964).
- Pines H., Haag W.O.; J. Am. Chem. Soc. 82, 2488, (1960).
- Planelles J.H.; Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. Enero (1984).
- Plank C.J.; Proc. 3rd. Int. Congr. Catal. 727, North-Holland, Amsterdam (1964).

- Plank C.J., Nace D.M.; Ind. Eng. Chem. 47, 2374, (1955).
- Plank C.J., Rosinski E.J., Hawthore W.P.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 3, 165, (1964).
- Poutsma M.L.; "Zeolite Chemistry and Catalysis" American Chemical Society Monograph, 171, Washington D.C., (1976).
- Rastelli H., Lok B.M., Duisman J.A. Earls D.E., Mullhaupt J.T.; Can. J. Chem. Eng. 60, 44, (1982).
- Richardson J.T.; J. Catal. 9, 182, (1967).
- Rollmann L.D., Walsh D.E.; NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, 54 (Prog. Catal. Deact.) 81, (1982).
- Sato M.T., Shiba T.; Proc. 3rd. Int. Cong. Catal. 396, North-Holland, Amsterdam (1964).
- Scherzer J., Bass J.L., Hunter F.D.; J. Phys. Chem. 79(12), 1194, (1975).
- Scherzer J., Bass J.L.; J. Phys. Chem. 79(12), 1200, (1975).
- Sherry H.S.; J. Colloid Interface Sci. 28, 288, (1968).
- Szepe S., Levenspiel O.; Proc. 4th. Eur. Symp. Chem. React. Engng. 265, Brussels (1968).
- Topchieva K.V., Ho S.T.; Izd. Moskovskogo Universiteta, Moscow, (1976).
- Topchieva K.V., Thoang H.S.; Kinet. Katal. 11, 490, (1970).
- Topchieva K.V., Vishnevskaya L.M., Thoang H.S.; Dokl. Akad. Nank. SSSR, 213, 1368, (1973).
- Tung S.E., McIninch E.J.; J. Catal. 10, 166, (1968).
- Turkevich J., Ono Y.; Advan. Catal. 20, 135, (1969).
- Tsutsumi K., Mitani Y., Takahashi H.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 1912, (1983).
- Uytterhoeven J.B., Christer L.G., Hall W.K.; J. Catal. 69, 217, (1965).
- Vedrine J.C., Auroux A., Bolix V.; J. Catal. 59, 248, (1979).
- Venuto P.B.; Chem. Technol. 1, 215, (1971).
- Venuto P.B., Hamilton L.A., Landis P.S.; J. Catal. 5, 484, (1966a).

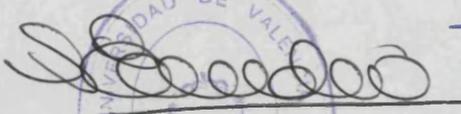
- Venuto P.B., Hamilton L.A., Landis P.S., Wise J.J.; J. Catal. 5, 81, (1966b).
- Venuto P.B., Habibb E.T.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 18, 1, (1978).
- Viner M.R., Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 60, 127, (1982).
- Voge H.H.; "Catalysis". P.H. Emmett Ed. vol. VI, Reinhold, New-York, (1958).
- Voorhies A.; Ind. Eng. Chem. 37(4), 318, (1945).
- Wang I., Chen T., Chao K., Tsai T.; J. Catal. 60, 140, (1979).
- Ward J.W.; J. Catal. 9, 225, (1967).
- Ward J.W.; J. Catal. 10, 34, (1968).
- Ward J.W.; J. Catal. 11, 321, (1969).
- Ward J.W., Hansford R.C.; J. Catal. 13, 364, (1969).
- Ward J.W.; J. Catal. 12, 355, (1970).
- Ward J.W.; J. Catal. 17, 355, (1975).
- Weekman V.W.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 7, 90, (1968).
- Weekman V.W., Nace D.M.; AIChE J. 16(3), 397, (1970).
- Weekman V.W.; AIChE J., Monogr. Ser 75(11), 29 pp., (1979).
- Weeks Th.J., Ladd I.R., Bolton A.P.; J. C. S. Faraday Trans. I. 76, 84, (1980).
- Weisz P.B.; Annu. Rev. Phys. Chem. 21, 175, (1970).
- Whitmore F.C.; Ind. Eng. Chem. 26, 94, (1934).
- Wojciechowski B.W.; Can. J. Chem. Eng. 46, 48, (1968).
- Wojciechowski B.W.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 9, 79, (1974).

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. ANTONIO VTE. ORCHILLES BALBASTRE
la calificación de SOBRESALIENTE CON LAUDE

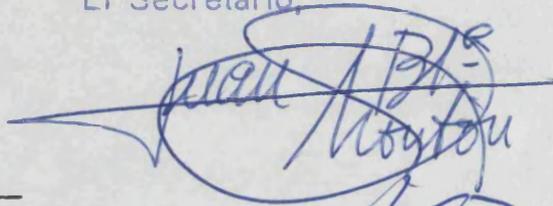
Valencia, a 21 de Septiembre de 1984

El Secretario,

El Presidente



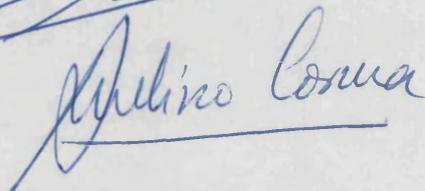

Seal of the University of Valencia Faculty of Chemistry. The seal is circular with the text 'UNIVERSIDAD DE VALENCIA' at the top and 'FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS' at the bottom. In the center, there is a smaller emblem.



Signature of Juan A. B. Montou



Signature



Signature of Melino Coma