



TESIS

VINCENT BLAY ROGER

2017



ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE NUEVOS
CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN SELECTIVA
DE OLEFINAS LIGERAS

VINCENT BLAY ROGER

VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



VNIVERSITAT
E VALÈNCIA



Escola Tècnica
Superior d'Enginyeria

TESIS DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE PROCESOS

**ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES PARA
LA PRODUCCIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS LIGERAS**

VINCENT BLAY ROGER

Directores:

Pablo J. Miguel Dolz

Avelino Corma Canós

Valencia, diciembre de 2017

Dr. Pablo J. Miguel Dolz, Profesor Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, y

Dr. Avelino Corma Canós, Profesor de Investigación en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN: Que **Vincent Blay Roger** ha realizado bajo su dirección el trabajo que bajo el título de: "ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS LIGERAS" presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al Título de Doctor por la Universitat de València en el Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a 21 de noviembre de 2017.

Fdo.: Dr. Pablo J. Miguel Dolz

Fdo.: Dr. Avelino Corma Canós

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores de tesis la tutela ejercida y la ayuda prestada durante esta investigación y más allá de la misma.

También quiero agradecer a los profesores, compañeros y amigos que me han acompañado durante mis estudios en la Universitat de València y en el Instituto de Tecnología Química.

Por otro lado, ningunas palabras serán agradecimiento suficiente para mi familia. Gracias por estar siempre ahí.

Finalmente, agradezco a la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport de la Generalitat Valenciana la concesión de una beca del Programa VALi+d (ACIF/2015/239) para realizar estos estudios.

Resumen

El cambio climático ha sido calificado como el mayor de los problemas a los que se enfrenta la humanidad actualmente. Sus consecuencias pueden ser extremas y pueden poner en peligro a todas las especies que habitan este planeta. La solución implica necesariamente un esfuerzo global, tanto a nivel político como científico. Afortunadamente, los químicos e ingenieros químicos tienen a su alcance poderosas herramientas con las que contribuir, incluyendo la química sostenible y, en particular, la catálisis. La catálisis permite hacer un uso más eficiente de los recursos que requieren de una transformación química.

Los recursos fósiles son la principal reserva de carbono al alcance del ser humano. El carbono está presente en una gran proporción de los bienes de consumo, incluidos los plásticos, los cuales produce la industria petroquímica a partir, en gran medida, de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos).

En esta tesis estudiamos la catálisis de la transformación de recursos fósiles en olefinas ligeras, intentando hacerla más eficiente, esto es, más selectiva y a un menor coste energético. Más todavía, se propone emplear como materia prima otras olefinas de longitud de cadena intermedia, las cuales son subproductos con un valor limitado en la industria. El estudio realizado aborda el problema desde diversos ángulos, incluyendo el estudio termodinámico, la caracterización de materiales en combinación con los resultados catalíticos y cinéticos, la modificación de los mismos, e incluso algunas propuestas de esquemas de proceso en base a los resultados obtenidos. Los resultados tienen el potencial de reducir el consumo energético en la industria química y pueden contribuir a un uso más eficiente de los recursos de que disponemos para mantener o mejorar el bienestar de nuestra sociedad ahora y en el futuro.

Resum

El canvi climàtic ha estat qualificat com el major dels problemes als quals s'enfronta la humanitat actualment. Les seues conseqüències poden ser extremes i poden posar en perill a totes les espècies que habiten aquest planeta. La solució implica necessàriament un esforç global, tant a nivell polític com científic. Afortunadament, els químics i enginyers químics tenen al seu abast poderoses eines amb les quals contribuir, incloent la química sostenible i, en particular, la catàlisi. La catàlisi permet fer un ús més eficient dels recursos que requereixen d'una transformació química.

Els recursos fòssils són la principal reserva de carboni a l'abast de l'ésser humà. El carboni està present en una gran proporció dels béns de consum, inclosos els plàstics, els quals produeix la indústria petroquímica a partir, en gran mesura, d'olefines lleugeres (etilè, propilè i butens).

En aquesta tesi estudiem la catàlisi de la transformació de recursos fòssils en olefines lleugeres, intentant fer-la més eficient, això és, més selectiva i a un menor cost energètic. Més encara, es proposa utilitzar com a matèria primera altres olefines de longitud de cadena intermèdia, les quals són subproductes amb un valor limitat en la indústria. L'estudi realitzat aborda el problema des de diversos angles, incloent l'estudi termodinàmic, la caracterització dels materials en combinació amb els resultats catalítics i cinètics, la modificació dels mateixos, i fins i tot algunes propostes d'esquemes de procés d'acord amb els resultats obtinguts. Els resultats tenen el potencial de reduir el consum energètic en la indústria química i poden contribuir a un ús més eficient dels recursos de què disposem per mantenir o millorar el benestar de la nostra societat ara i en el futur.

Summary

Climate change has been described as the greatest challenge mankind faces today. Its consequences can be extreme and can threaten all the species that inhabit the planet. The solution requires a global effort, both politically and scientifically. Fortunately, chemists and chemical engineers have powerful tools at their disposal to make their contribution, including Green Chemistry and, in particular, Catalysis. Catalysis allows to make a more efficient use of the resources that require a chemical transformation.

Fossil resources are the main reservoir of carbon available to humans. Carbon is present in a large proportion of consumer goods, including plastics, which are produced by the petrochemical industry to a large extent from light olefins (ethene, propene, and butenes).

In this thesis, we study the catalysis of the transformation of fossil resources into light olefins, trying to make it more efficient, that is, more selective and at a lower energetic cost. Moreover, it is proposed to use intermediate chain length olefins as raw materials. These intermediate olefins are currently by-products in the industry with a limited value. Our study approaches the problem from different perspectives, including Thermodynamics, characterization of materials in combination with catalytic and kinetic results, modification of the materials, and even some proposals for process schemes based on the results obtained. The findings have the potential to reduce energy consumption in the chemical industry and can contribute to a more efficient use of resources, which is necessary to improve the welfare of the society of tomorrow.

Índice de contenidos

1. Introducción.....	1
1.1. Tecnologías para la producción de olefinas ligeras	9
2. Objetivos.....	43
3. Viabilidad termodinámica del proceso	49
4. Reactivos, materiales y métodos.....	59
4.1. Reactivos	59
4.2. Catalizadores.....	59
4.3. Preparación de los catalizadores	60
4.4. Dispositivo y procedimiento experimental.....	63
5. Craqueo térmico de olefinas	69
5.1. Craqueo térmico de 2-penteno.....	69
5.2. Craqueo térmico de 1-hexeno	80
6. Caracterización de catalizadores	89
6.1. Estructuras de zeolitas estudiadas.....	89
6.2. Caracterización textural	96
6.3. Caracterización química y de acidez	116
7. Craqueo catalítico de 2-penteno sobre ZSM-5	125
7.1. Craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E: efecto de temperatura y tiempo de contacto	125
7.2. Efecto de la presión parcial en el craqueo de 2-penteno	145
7.3. Craqueo de 2-penteno sobre otras zeolitas ZSM-5 (efecto Si/Al)	151
8. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-5.....	163
8.1. Craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E (efecto de la presión parcial)	163
8.2. Craqueo de 1-hexeno: efecto de la temperatura	171
8.3. Craqueo de 1-hexeno sobre otras zeolitas ZSM-5 (efecto Si/Al)	180
8.4. Craqueo de 1-hexeno vs. craqueo de 2-penteno.....	190

8.5.	Localización del Al en posiciones de red específicas.....	199
8.6.	Efecto del tamaño de cristal: ZSM-5 nanocristalina.....	214
9.	Craqueo catalítico sobre Theta-1	225
9.1.	Actividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de 2-penteno	225
9.2.	Actividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de hexeno	227
9.3.	Selectividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de hexeno	229
9.4.	Posible interpretación mecanística del craqueo de hexeno	232
9.5.	Craqueo de 1-hexeno sobre Theta-1 tratada	234
10.	Modelado del craqueo de olefinas	245
10.1.	Recapitulación del mecanismo de craqueo observado.....	245
10.2.	Ajuste de modelos cinéticos sencillos	249
10.3.	Difusión externa (pellet).....	259
10.4.	Difusión interna (pellet).....	262
10.5.	Difusión intracrystal	274
10.6.	Adsorción.....	279
10.7.	Limitaciones termodinámicas.....	285
11.	Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ITQ-64	295
12.	Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-12.....	301
12.1.	Comparación con zeolita Y en el craqueo de 1-hexeno	307
13.	Propuestas de nuevos esquemas de proceso.....	323
	Proyecto 1.....	325
	Proyecto 2.....	327
	Propuesta 3.....	332
14.	Conclusiones.....	337
	Nomenclatura	343
	Referencias	351
	Índice de figuras	365
	Índice de tablas	375

1. Introducción

1. Introducción

Las olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) son las materias primas fundamentales para la industria petroquímica. El etileno es un compuesto relativamente barato que puede ser producido a partir de cualquier corriente de hidrocarburos mediante procesos de refino, como el craqueo con vapor (*steam cracking*). Se puede hacer reaccionar con compuestos de gran volumen de producción (como cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno...) para obtener productos de mayor valor añadido y menos subproductos que los que se obtienen con el resto de olefinas. En la Figura 1 se presentan las principales transformaciones industriales en que se emplea el etileno, entre las que destacan la producción de

- polietileno (representa el 61 % del etileno consumido), en sus formas LDPE, LLDPE o HDPE, muy empleado en embalajes, bolsas, juguetes, contenedores, botellas, artículos del hogar y muchos otros productos de consumo final.
- óxido de etileno (14 %), para la obtención posterior de etilenglicol, con el que se pueden producir líquidos anticongelantes, fibras y tejidos o resinas de poliéster.
- cloruro de vinilo (11 %), monómero del conocido PVC, el cual, a pesar de los problemas asociados a su contenido en cloro, sigue siendo el tercer polímero más consumido a nivel mundial, después del polietileno y polipropileno, y con una demanda potencial muy importante desde los países en desarrollo.
- Etilbenceno (6 %), un producto que explica más del 50 % de todo el benceno consumido en petroquímica y del que se producen polímeros tan importantes como el poliestireno, el estireno-acrilonitrilo, o el estireno-butadieno para neumáticos, calzado o, en forma de látex, para el estucado del papel.

La producción de etileno en 2013 excedió los 130 mta con un crecimiento previsto del 4.1 % anual hasta las 157 mta en 2017 según la consultora IHS. Este crecimiento se debe principalmente a una fuerte demanda de polietileno y que tiene su origen en las economías en expansión, los llamados países BRIC –Brasil, Rusia, India y especialmente China–, con una contribución marginal por la reactivación de los mercados en los países más desarrollados.

Así, en Asia, siendo el mayor productor mundial de etileno, es donde se espera el mayor crecimiento en volumen de producción y, sin embargo, seguirá siendo también el mayor importador neto. En particular, China, aunque posee enormes reservas de *shale gas*, no parecen explotables a corto plazo (dada su profundidad y agua necesaria para el *fracking*). Por el contrario, hay una apuesta firme por el carbón mediante las tecnologías CTO (*carbon to olefins*),

algunas desarrolladas en el propio país, como los procesos MTO de Dalian o DMTO de SINOPEC-SRIPT. No obstante, se prevé que la disponibilidad de agua, la amenaza de la contaminación y la bonanza de recursos más ventajosos en otras regiones pueden limitar la implantación de estas tecnologías y las inversiones en craqueo con vapor de naftas (que presentan un coste de inversión relativamente alto), con lo que el país seguirá lejos del autoabastecimiento.

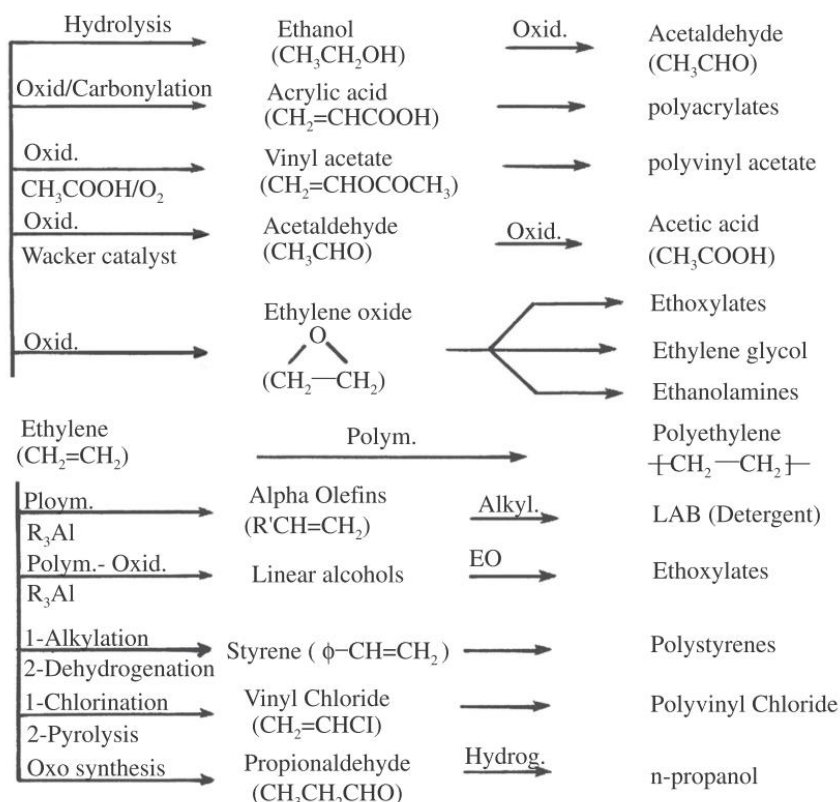


Figura 1. Principales transformaciones industriales del etileno (1).

Por el contrario, el crecimiento exponencial en Oriente Medio se espera que empiece a ralentizarse tras los proyectos colosales de los últimos años, aunque su capacidad podría volver a doblarse para el 2030 según la consultora Mackenzie y seguiría siendo la mayor región exportadora a escala global. A su vez, la irrupción del *shale gas* en Estados Unidos ha vuelto a situarlo en el foco de inversión, como evidencia la Figura 2, con una situación de comercio privilegiada con las economías en expansión en América Latina. Esta situación ejerce una gran presión sobre los productores de etileno en Europa y Japón, que basan su producción en naftas ligeras procedentes de crudos cada vez más escasos y, sobre todo, más pesados, lo que podría llevar a producciones menores, más especializadas y reestructuraciones empresariales. Incluso, algunos productores ya han formalizado contratos de suministro de etano con Estados Unidos, como es el caso de Ineos, aunque la logística no es sencilla y sólo será rentable si los precios se

mantienen bajos (Deutsche Bank, 2013). La situación es especialmente crítica en Europa por la debilidad del mercado interior, a lo que se une la adición de capacidad prevista en Rusia y la región del Caspio tras décadas de estancamiento, lo que debería estimular el interés por nuevas tecnologías de craqueo de cargas más diversas y pesadas como las que se exploran en esta tesis.

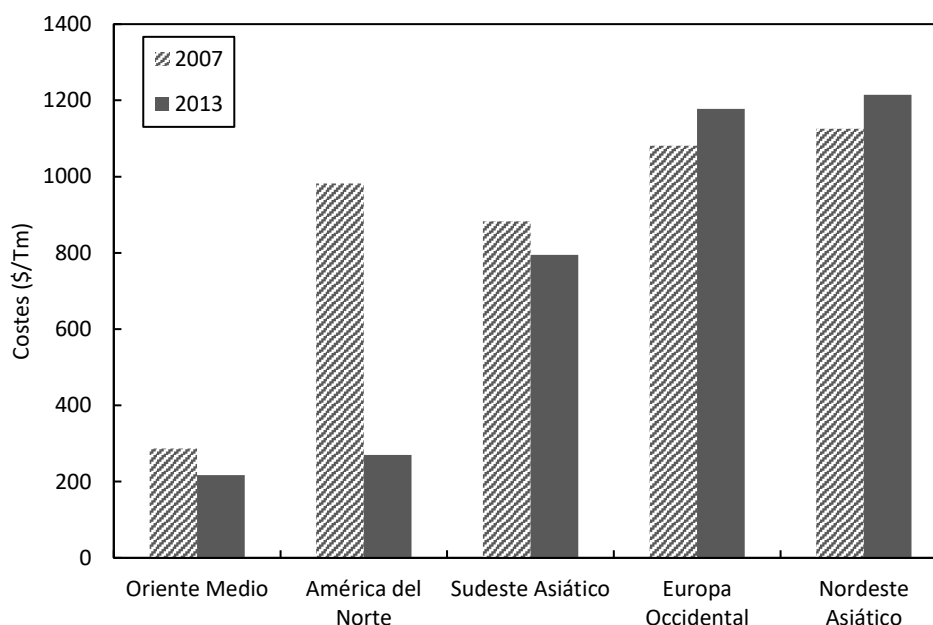


Figura 2. Costes de producción de etileno por regiones según IHS y Deutsche Bank.

Por otro lado, el propileno es el segundo intermedio de mayor volumen en petroquímica, con una producción anual en torno a 100 mta. Tradicionalmente el propileno ha sido un subproducto de los procesos de refino y de craqueo con vapor, pero en los últimos años estas fuentes no son suficientes para cubrir una demanda enérgica (creciendo en torno al 5 % anual, un 1 % más que la de etileno), especialmente desde China, con un cambio global en las tendencias de gasolinas a diésel y etanol, y con alimentos más ligeros para el craqueo con vapor procedentes de *shale gas*. En consecuencia, se han desarrollado tecnologías más selectivas hacia el propileno –las llamadas *propylene on-purpose*– para suplementar los procesos de craqueo térmico y catalítico convencionales, como veremos en el apartado siguiente. A modo ilustrativo, en la Figura 3 se muestra la evolución del número de documentos indizados en Scopus® referentes al craqueo orientado a olefinas ligeras. Se puede observar como el tema sigue suscitando un interés creciente a pesar de las recesiones económicas y las predicciones sobre la disponibilidad de *oils* convencionales en el futuro.

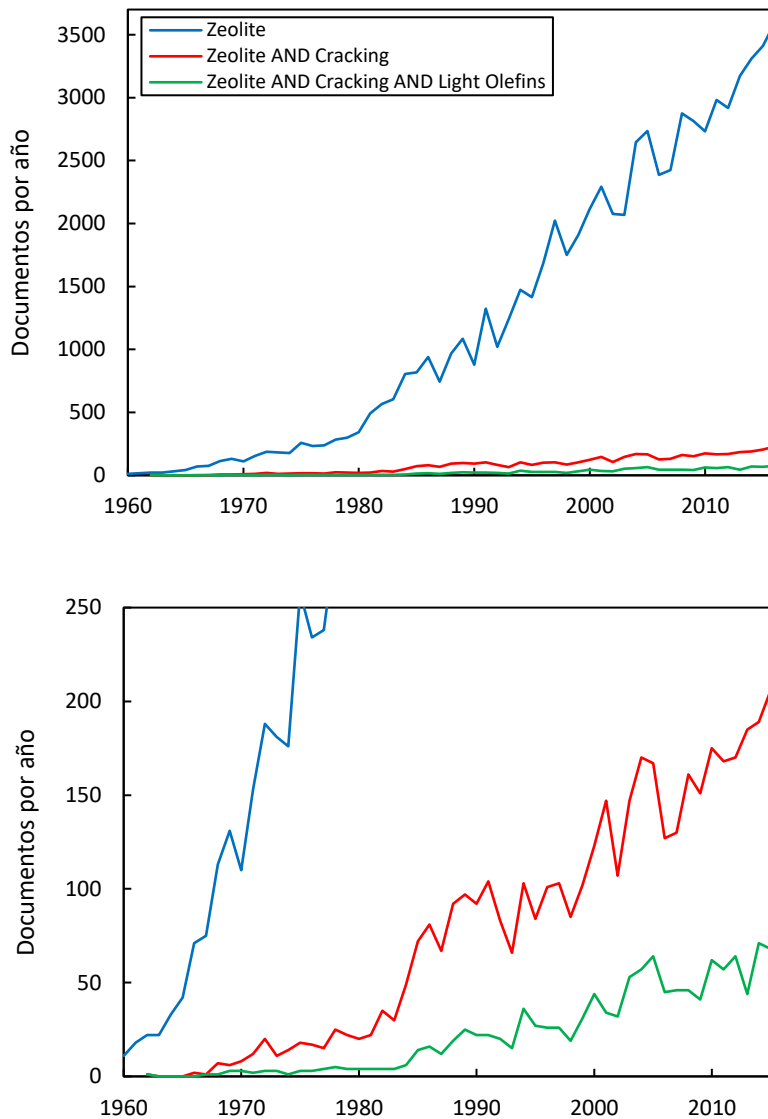


Figura 3. Evolución del nº de publicaciones anuales indizadas por Scopus® relacionadas con zeolitas y craqueo en los campos {title, abstract y keywords}.

La demanda de propileno proviene principalmente, como en el caso del etileno, de la producción de polímeros (Figura 4). Según ICIS, un 63 % de la producción se destina a la obtención de polipropileno (muy empleado en automoción, aunque también en textil y cuerdas). El segundo derivado de mayor volumen es el acrilonitrilo (9 %), empleado en elastómeros, fibras acrílicas, terpolímeros, etc. También destaca la producción de óxido de propileno (7 %) que se emplea en la obtención de propilenglicol (para poliésteres en mobiliario, embarcaciones y automoción...) y polioles (que junto con isocianatos permiten obtener poliuretanos). Otro destino importante (6 %) es la producción de acetona, vía cumeno, que se emplea directamente como disolvente, en cosmética y en la producción de metilmetacrilato. La exportación de productos intermedios

de mayor valor añadido, como el cumeno, puede ser una posibilidad interesante a considerar en el medio plazo (2,3).

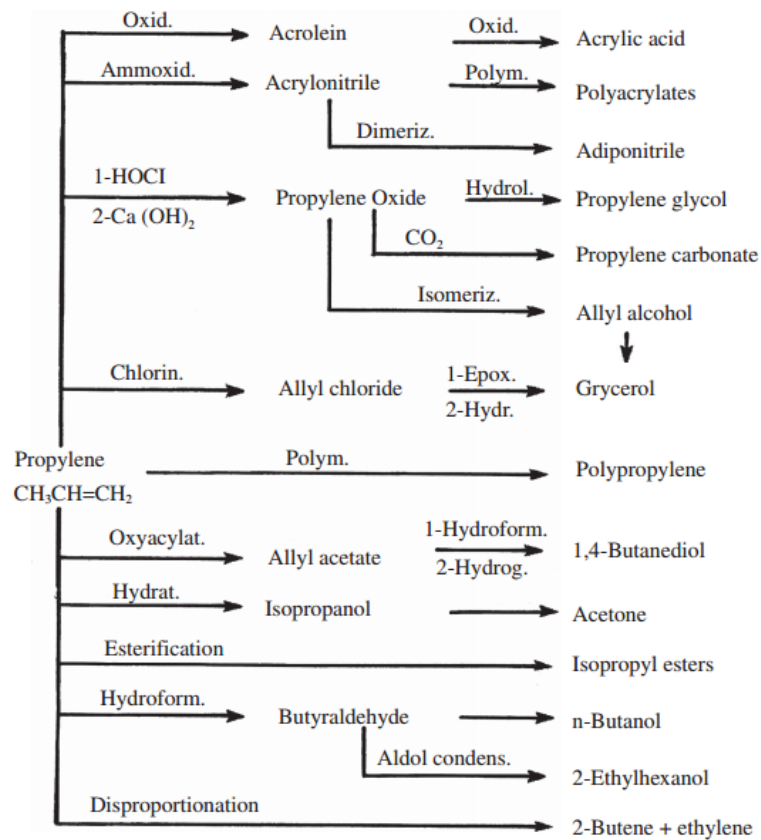


Figura 4. Principales transformaciones industriales del propileno (1).

Respecto a las olefinas C_4 , se trata también de productos muy interesantes con una producción total de unos 132 mta y creciendo en torno al 4% anual (4). De éstas, unas 30 mta corresponden a isobuteno procedente de refinería principalmente (FCC, *coker*...) y en menor medida de *steam cracking* de líquidos y deshidrogenación de isobutano. El isobuteno se destina a gasolina de alquilación (47 %) y a la producción de aditivos (MTBE, ETBE...) (41 %), y sólo un pequeño porcentaje se destina a petroquímica. Esta diferencia se acentúa con la incorporación de volúmenes crecientes de bioetanol a las gasolinas, pues se requieren mayores cantidades de gasolina de alquilación en relación a los éteres (MTBE, ETBE) para limitar su presión de vapor Reid. La situación con el 1- y 2-buteno es comparable, lo que puede llevar a plantear nuevamente un desbalance con la demanda de la industria petroquímica (4), lo cual reafirma nuevamente el interés en explorar nuevas posibilidades de producción de olefinas ligeras.

Un caso especial es la olefina 1,3-butadieno. El rendimiento que se obtiene en FCC es muy bajo y, además, se elimina mediante hidrogenación selectiva, dado que interfiere negativamente en

la alquilación por catálisis ácida. Aunque el volumen de producción de butadieno es comparativamente bajo (10.3 mta en 2011 según Research and Markets), está experimentando también una demanda creciente desde los mercados asiáticos y tiene un precio de mercado relativamente alto (aunque puede fluctuar de manera acusada con los ciclos económicos, lo que dificulta las inversiones) (4), por lo que su recuperación puede ser muy conveniente, en particular en instalaciones de craqueo con vapor de naftas o corrientes más pesadas donde se suele obtener con un buen rendimiento (en torno al 13.5 % de la producción de etileno) mediante destilación extractiva. De hecho, mediante esta vía se obtiene el 95 % de la producción mundial de butadieno y, en consecuencia, los precios dependen fuertemente del volumen de craqueo de naftas. Por ello, no es de extrañar el reciente interés en explorar tecnologías *on-purpose* de producción de butadieno, como la deshidrogenación de butano y butenos o la fermentación de biomasa y/o CO (5).

El consumo de butadieno está dominado (en torno al 50 %) por su empleo en la producción del caucho estireno-butadieno o SBR (*stryrene butadiene rubber*), siendo el caucho sintético de mayor volumen de producción. Otro destino importante es su uso como copolímero. Por ejemplo, un 12 % de la producción de butadieno se destina a la producción de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) según Transparency Market Research.

En definitiva, vemos que se están produciendo cambios rápidos e importantes en los mercados de olefinas ligeras, con un número de proyectos anunciados muy elevado para los próximos años en China y Estados Unidos, de los cuales no todos llegarán a acometerse. Por otro lado, a algunos de los productores actuales se les presenta la oportunidad de ampliar su capacidad, mientras que otros deberán acomodar cargas diferentes a las que venían procesando, y otros se verán obligados a mantenerse en sus mercados bien establecidos, especializarse y/o reducir su volumen productivo si no a cesar su actividad. La tendencia hacia cargas ligeras disponibles a un coste ventajoso impacta directamente sobre la disponibilidad de coproductos valiosos como propileno y butenos que también presentan una demanda voraz en los mercados en expansión. Por ello, resulta justificado el gran interés en nuevas tecnologías más flexibles y eficientes para la producción selectiva de olefinas ligeras, lo cual es el objetivo de esta tesis.

1.1. Tecnologías para la producción de olefinas ligeras

1.1.1. Craqueo con vapor (*steam cracking*)

Tradicionalmente las olefinas ligeras se han obtenido mediante craqueo con vapor y como subproductos del craqueo catalítico. El proceso de craqueo con vapor es un proceso térmico, no catalítico y, por ello, relativamente inflexible. Sin embargo, destaca su capacidad para acomodar casi cualquier carga, desde corrientes muy ligeras como etano o propano a gasóleos pesados. Es muy importante optimizar las condiciones de operación a cada caso particular, aunque en general las temperaturas son muy elevadas (800-880 °C), los tiempos de reacción muy cortos (0.08-0.25 s) y la presión parcial del alimento es reducida, lo cual se consigue, precisamente, mediante la inyección de vapor de agua (en torno a 0.3 o 0.6 kg vapor/kg hidrocarburo según se procesen cargas gaseosas o líquidos más pesados). Desafortunadamente, el proceso también destaca por ser el que más energía consume de toda la industria petroquímica y es que supone un 40 % de toda la energía consumida en el sector. Las principales empresas que comercializan esta tecnología son ABB Lummus, Linde AG, KTI-Technip, Stone and Webster y M. W. Kellogg (6). A continuación, veremos con cierto detalle en qué consiste y cómo se lleva a cabo.

Los productos más deseados del craqueo con vapor son las olefinas ligeras, aunque los rendimientos obtenidos dependen de las condiciones de operación y del tipo de alimento. Las reacciones de interés, como la deshidrogenación de alcanos, son endotérmicas, por lo que interesa llevar a cabo la reacción a temperaturas elevadas. Igualmente, resultará interesante reducir la presión parcial de los reactivos, dado que el craqueo procede con un aumento en cuanto al número de moles. Esto se consigue mediante la introducción de vapor de agua que, además, almacena energía necesaria para las reacciones de craqueo. El vapor también es conveniente porque reduce la probabilidad de que las paredes del reactor catalicen otras reacciones. Hay que tener presente que el agua no interviene como reactivo, a diferencia del proceso de reformado con vapor, en que el agua sí se activa, a temperaturas algo mayores, sobre la superficie de un catalizador. No obstante, ambas tecnologías guardan una relación estrecha (7).

El craqueo térmico, o pirolisis, procede mediante un mecanismo de radicales libres. En el ejemplo que se ilustra en la Figura 5, una molécula de etano sufre una ruptura homolítica de su enlace C-C resultando en dos radicales metilo. Estos radicales se transfieren a otras moléculas de etano, con la formación de metano y un radical etilo, que se descompone en etileno y un radical hidrógeno. El radical hidrógeno puede a su vez reaccionar con otra molécula de etano y

así sucesivamente. Estas últimas reacciones predominan en el craqueo de etano, lo que explica los elevados rendimientos a etileno. El ciclo puede interrumpirse en cualquier punto mediante la recombinación de dos radicales. Vemos que el mecanismo también prevé la formación de metano e hidrógeno, e incluso de moléculas más pesadas por recombinación.

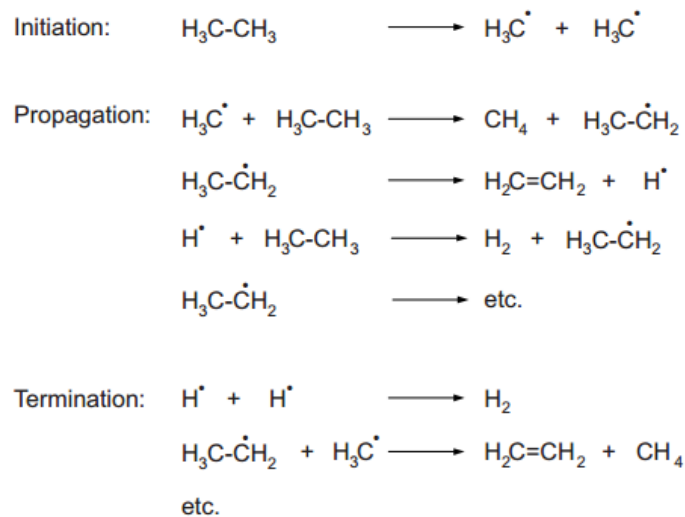


Figura 5. Mecanismo de craqueo térmico de etano (8).

Cuando se craquean alimentos más pesados, los productos de craqueo primarios pueden, a su vez, sufrir reacciones de craqueo secundarias, deshidrogenarse e incluso condensar para formar aromáticos. Estas reacciones secundarias llevan también a la formación de coque que se acumula en el reactor y otros equipos de proceso en detrimento de su rendimiento: reduce la transferencia de calor y el tiempo de residencia y aumenta la pérdida de carga, lo que obliga a realizar paradas de mantenimiento programadas y no programadas que suponen pérdidas económicas muy importantes. El coque se forma al procesar cualquier alimento, aunque la tendencia es mayor con las cargas más pesadas.

La cinética de craqueo térmico puede asimilarse en primera aproximación a una reacción de primer orden, y así lo consideraremos al evaluar su contribución en el presente estudio, aumentando la reactividad con la longitud de cadena del hidrocarburo. Sin embargo, operar a presiones parciales elevadas favorece más a reacciones indeseadas como condensaciones o formación de coque, de ahí la necesidad de introducir vapor de agua sobrecalentado. De hecho, en la industria se emplean modelos que consideran cientos de reacciones simultáneamente, los cuales se calibran a escala piloto, y son imprescindibles para diseñar el equipo, elegir las

condiciones de operación óptimas o formar a los operarios del proceso, entre otros. Un ejemplo conocido es el simulador SPYRO de Technip. Con todo, el proceso de formación de coque sigue mostrándose extraordinariamente complejo.

En las instalaciones podemos distinguir cuatro secciones: los hornos de craqueo (*crackers*), la sección de fraccionamiento primario (en el caso de procesar nafta o gasóleo) y enfriamiento, los compresores y las columnas de separación, tal como se ilustra en la Figura 6

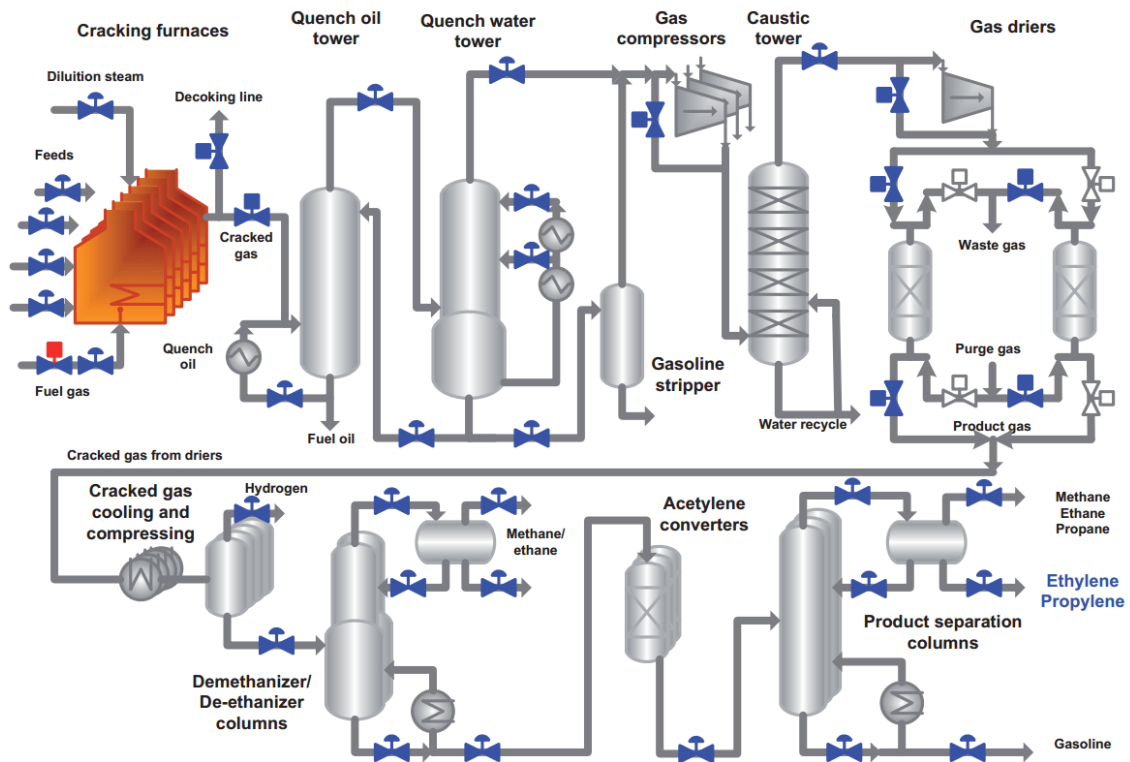


Figura 6. Esquema de una planta de craqueo térmico (Metso Automation Inc.).

Las plantas se componen de varios hornos según la capacidad de producción. La tendencia actual es a construir plantas muy grandes, algunas de las cuales pueden procesar más de 1 mta de etano y cuyos hornos pueden exceder los 0.25 mta de capacidad. En los hornos podemos distinguir el hogar (*firebox*) donde se quema el combustible para calentar el reactor, la sección de recuperación de calor y la chimenea. En el hogar se suspende el reactor, compuesto de múltiples tubos de aleación (frecuentemente Ni-Cr) en forma de U, con unas dimensiones que varían ampliamente según la instalación (diámetros entre 3 y 20 cm, longitudes entre 45 y 100

m), por los que circula la mezcla vapor-alimento a gran velocidad y se produce su craqueo térmico.

Existe toda una ingeniería por parte de grandes empresas dedicada a estudiar el intercambio de calor para conseguir una distribución adecuada de la radiación que llega a cada uno de los tubos (su disposición y la de los quemadores, la geometría de los tubos, con diámetros variables, etc.) y al estudio de las aleaciones de que estos se componen, pues a temperaturas tan elevadas es fácil que los metales se degraden y también que catalicen reacciones indeseadas del alimento. Un caso interesante son los revestimientos CAMOL desarrollados por BASF QTech, los cuales promueven la gasificación de los depósitos de coque mediante una función catalítica y constituyen así un ejemplo más de la necesaria convergencia hacia procesos catalíticos en la producción de olefinas a gran escala.

En las paredes, suelos e incluso en el techo del hogar se disponen decenas de quemadores para lograr un aporte de calor adecuado a las paredes del reactor. La transferencia de calor en el hogar tiene lugar principalmente por radiación. La mezcla combustible contiene normalmente metano, hidrógeno, CO y trazas de olefinas ligeras procedentes de la sección de separación (*demethanizer*). En el caso de emplear combustibles líquidos los quemadores son más complejos para atomizar la mezcla combustible. La relación aire-combustible es un parámetro muy importante que se controla en base al análisis de los gases de chimenea. La introducción de aire secundario es otro parámetro que ayuda a alcanzar un perfil de combustión correcto en el hogar.

La recuperación de calor de los gases del hogar tiene una importancia clave en la eficiencia del horno. Con los años la tendencia ha sido la de reducir la temperatura de los gases que abandonan el horno, hasta los 100-150 °C en las plantas actuales (9). De hecho, dicha temperatura viene limitada por el punto de rocío de la corriente gaseosa para evitar los problemas de corrosión asociados. La recuperación de calor se consigue mediante una serie de intercambiadores de flujo cruzado entre corrientes de agua, vapor y/o hidrocarburos y la corriente gaseosa que abandona el hogar. En este caso, la transferencia de calor tiene lugar principalmente por convección. En la Figura 7 se puede observar una distribución típica en la que los gases del hogar se emplean para precalentar y vaporizar el alimento, generar el vapor de dilución necesario para el craqueo y sobrecalentar vapor de alta presión para los compresores.

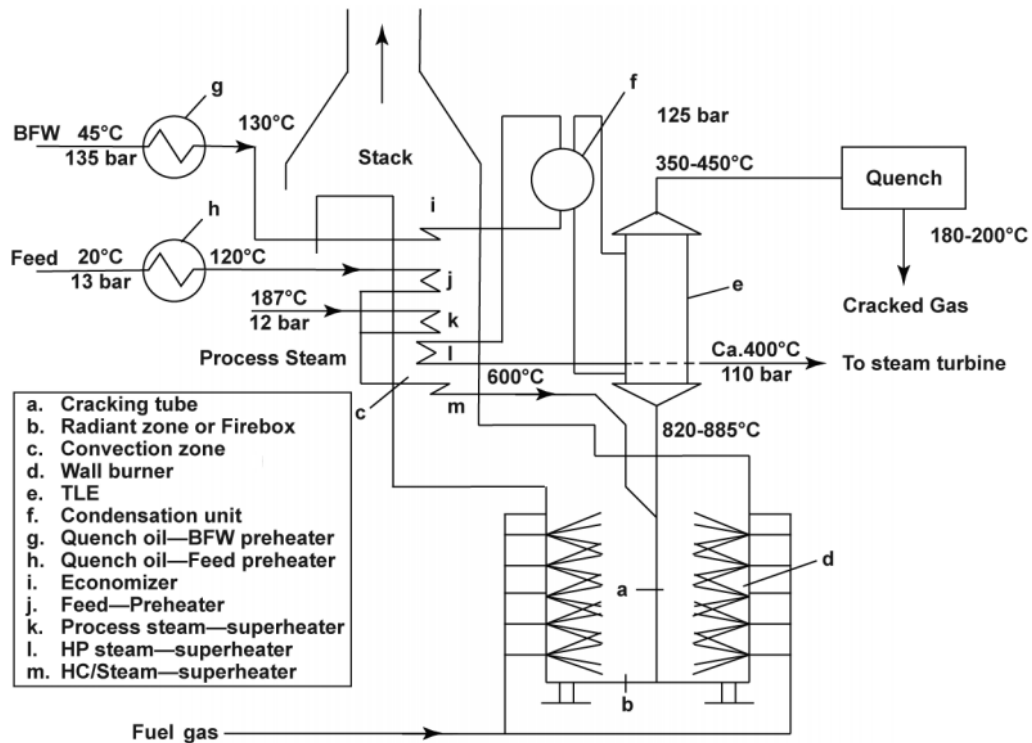


Figura 7. Esquema de un horno de craqueo térmico (adaptado de Emerson Process).

A su vez, los productos del craqueo deben ser enfriados rápidamente lo que se consigue mediante intercambiadores de calor de contacto directo, indirecto (se habla entonces de *transfer line exchangers*, TLE, Figura 7), o una combinación de ambos, y que se sitúan lo más próximo posible a la salida del reactor. Generalmente en el craqueo de etano se prefiere un enfriamiento por contacto indirecto, lo que permite generar vapor para el proceso, mientras que al procesar cargas pesadas esta recuperación puede estar limitada por la condensación de los fuelóleos más pesados. En tal caso, el enfriamiento se puede realizar directamente en la torre de fraccionamiento primario. En ella se inyecta fuelóleo frío (*quench oil*) y gasóleo que condensan los compuestos (fuelóleo y gasóleo de pirolisis), de los cuales se recupera el calor residual y parte se recicla como *quench oil*. En una segunda torre se condensa el vapor de dilución (junto con una gasolina ligera, *pygas*) por inyección de agua (Figura 8).

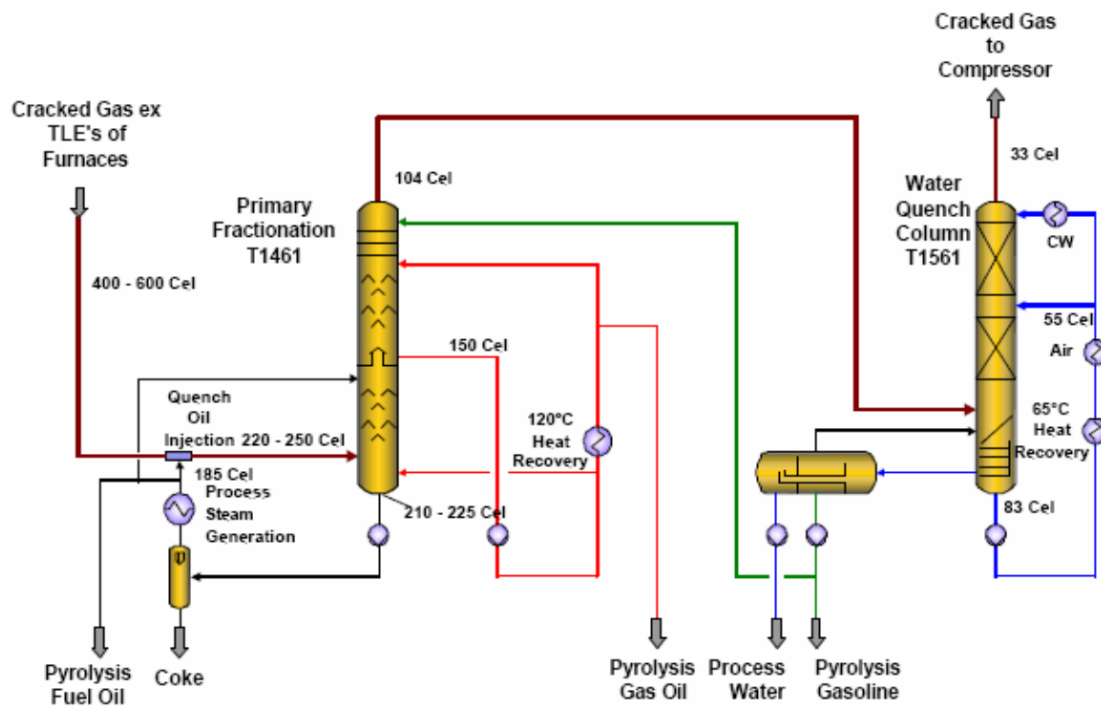


Figura 8. Fraccionamiento primario y *quenching* en la planta TVK Olefin-II.

Finalmente, los productos del craqueo deben ser separados y el etano sin reaccionar, reciclado al horno de craqueo. Cuando se craquean gasóleos o naftas, normalmente, el etano se recicla a unos hornos dedicados, pues conviene una mayor temperatura. Las separaciones se realizan por destilación criogénica, lo que requiere comprimir (32-36 bar) y enfriar el efluente del reactor (-40 °C para la separación de C₃₊, -145 °C para la separación del C₂ y C₂₋). Además, las separaciones son complejas y requieren muchos platos. El almacenamiento del etileno también es caro, pues requiere refrigeración por debajo de su punto de ebullición, -104 °C. Su logística también requiere consideraciones adicionales, pues la mayoría del volumen se maneja por gaseoductos, a temperaturas superiores a su temperatura crítica, -9.2 °C, lo que implica su manejo en condiciones supercríticas.

Tao Ren y sus colaboradores estudiaron recientemente el consumo energético del proceso de craqueo con vapor (10). Encontraron que dicho consumo asciende a unos 26-31 GJ/Tm de etileno en el craqueo de nafta, si bien los requerimientos termodinámicos del proceso son del orden de 8 GJ/Tm de etileno, siendo la diferencia pérdidas energéticas. El horno de pirolisis representa 2/3 del consumo energético del proceso, el 1/3 restante se repartiría de manera pareja entre el tren de compresión y la sección de separación. El craqueo de nafta parece estar totalmente integrado, empleando como combustible subproductos del proceso como hemos apuntado, mientras que el craqueo de etileno sí requeriría importar un 15 % de su consumo

energético específico. El consumo energético es especialmente alto en algunos *crackers* de nafta europeos, antiguos y ya totalmente amortizados, con valores en torno a 31-35 GJ/Tm de etileno. El trabajo concluye que la aplicación de las tecnologías más recientes permitiría mejorar hasta un 35 % la eficiencia energética del proceso, lo cual puede suponer otro punto a favor de las nuevas plantas en América y Oriente Medio. No obstante, el estudio también pone de manifiesto la mayor eficiencia inherente a los procesos catalíticos. Así, el craqueo catalítico de nafta podría suponer un 20 % de ahorro energético respecto a las tecnologías de craqueo con vapor de última generación (10), unos valores alentadores para la presente investigación.

En la Tabla 1 se recogen algunos rendimientos típicos obtenidos en el proceso de craqueo con vapor de diversas cargas. Vemos como la distribución de productos depende marcadamente del tipo de alimentación, siendo muy importante en cada caso el ajuste óptimo de las condiciones de proceso. Otra observación, muy importante en cuanto a la motivación de la presente tesis es la drástica reducción en el rendimiento a propileno cuando se procesa etano. No sólo las nuevas plantas se construyen para procesar etano, sino que las plantas existentes están incorporando en algunos casos cantidades importantes de etano en su alimentación, gracias a la capacidad del proceso para acomodar cargas de distinta naturaleza. Todo ello plantea dificultades para cubrir la demanda de propileno en el futuro próximo, tenida cuenta de la demanda creciente de polipropileno en varias economías en expansión y que serán marcadamente dependientes de las importaciones tal como se subrayaba en el apartado anterior. En los próximos apartados veremos algunas de las tendencias más prometedoras que pueden ayudar a reducir la incipiente escasez de propileno, todas ellas aplicando catalizadores, y entre las que destacamos los procesos de craqueo de mayor severidad con nuevas formulaciones de catalizador por la enorme ventaja que supone su compatibilidad con las unidades de refino existentes.

Tabla 1. Rendimientos típicos (wt.%) del craqueo con vapor de diversas cargas (The Catalyst Group, 2013).

	Alimento				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasoil
H ₂ y CH ₄	13.0	28.0	24.0	26.0	23.0
Etileno (E)	80.0	45.0	37.0	30.0	25.0
Propileno (P)	1.1	14.0	16.4	14.1	14.4
Butadieno	1.4	2.0	2.0	4.5	5.0
Butenos	1.6	1.0	6.4	8.0	6.0
C ₅₊	1.6	9.0	12.6	18.5	32.0
Ratio P/E (wt./wt.)	0.013	0.3	0.5	0.4	0.6

1.1.2. Craqueo catalítico

Hoy en día es evidente que el petróleo y el gas natural no son recursos inagotables, hasta el punto de que, por separado y a los ritmos de extracción actuales, ya no podrían cubrir la demanda actual de olefinas ligeras (11). En concreto, las olefinas ligeras obtenidas por el craqueo térmico convencional de nafta no son suficientes para satisfacer la demanda debido a la escasez de la fracción de nafta en los crudos. Ha quedado claro que la producción de etileno será compensada en gran medida por el craqueo térmico de etano y propano del gas natural y *shale gas*, mientras que el propileno, que tradicionalmente presentaba una contribución importante del proceso de craqueo catalítico, requerirá esfuerzos adicionales.

El proceso de craqueo catalítico, FCC, es uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías. Se emplea para convertir fracciones pesadas de hidrocarburos en compuestos más ligeros y valiosos como gasolinas, gases olefínicos y otros productos. Desde la introducción del proceso a principios del siglo XX se han sucedido avances continuos en tecnología y catalizadores, destacando la introducción de las zeolitas como componente fundamental de los catalizadores en la década de los 60, con una mejora de actividad tal que requirió modificar la ingeniería del proceso hacia reactores tipo *riser* comparables a los que se emplean en la actualidad. Posteriormente, en 1983 Mobil demostró como la introducción de la zeolita ZSM-5 como aditivo en una unidad de lecho móvil permitía mejorar el octanaje de las gasolinas producidas (12).

Más recientemente, la introducción de aditivos para lograr mayores rendimientos a propileno se ha convertido en una práctica cada vez más extendida. Estos aditivos también están basados, muy mayoritariamente, en zeolita ZSM-5, aunque ahora se aplican en mayores cantidades, presentan formulaciones más concentradas que las empleadas previamente (13) y tienen una estructura más accesible para mantener el craqueo de fondo. Otra consideración importante ha sido la adición de fósforo a las formulaciones, y es que, a pesar de que la estructura de la zeolita ZSM-5 es muy estable, puede desactivarse rápidamente en las condiciones de regeneración del FCC. La incorporación de fósforo en la red se ha mostrado efectiva para limitar los procesos de desaluminación (14-16) y es ahora una práctica habitual.

Los aditivos se pueden unir a modificaciones del proceso para maximizar los rendimientos a olefinas, como la operación a mayor severidad (temperaturas y relaciones cat-oil), el reciclado de naftas, configuraciones de reactor tipo *downer*, nuevos sistemas de inyección del alimento para conseguir una dispersión más uniforme, e incluso configuraciones *dual riser* para aquellos casos en los que se quiera maximizar aún más la producción de olefinas a expensas de la fracción

gasolina. La aplicación de dos *risers* permite optimizar por separado las condiciones de craqueo de gasóleo y destilado, encontrándose ejemplos en los procesos Maxofin de Mobil y KBR o MILOS de Shell. No obstante, las modificaciones de plantas existentes suelen ser caras y, en general, no permiten ir mucho más allá de la capacidad del diseño original.

Actualmente, ya se están diseñando nuevas unidades de FCC para producir olefinas ligeras, como se verá más adelante, lo que amplía el potencial interés en catalizadores mejorados. Estas unidades suelen emplear zeolita ZSM-5 como aditivo, permitiendo alcanzar rendimientos de hasta un 20 wt.% a etileno y un 24 wt.% a propileno.

Los numerosos estudios realizados hasta la fecha con ZSM-5 han demostrado que, introducida como aditivo en el proceso de FCC, esta zeolita actúa preferentemente sobre olefinas de longitud intermedia (C₄-C₉) poco o nada ramificadas y las convierten a olefinas más ligeras. En ausencia de aditivo, estas olefinas intermedias tendrían una alta probabilidad de transferir hidrógeno a otras especies sobre la base del catalizador de FCC, la zeolita Y, resultando en parafinas y aromáticos de menor interés (17). Por este motivo, las cargas que emplearemos en nuestro estudio serán directamente olefinas intermedias, lo que, además, podría permitirnos vislumbrar otras posibles aplicaciones de los materiales bajo estudio, como podrían ser procesos de valorización (*upgrading*) de corrientes intermedias procedentes de FCC, *steam cracking*, MTO o Fischer-Tropsch, con costes de inversión relativamente reducidos. Un ejemplo es el reciente proceso ACO (*Advanced Catalytic Olefins*), de KBR, el cual, basado también en zeolita ZSM-5, está teniendo muy buena acogida en el sector (v. 1.2.2.2).

A continuación, expondremos cuales son las principales reacciones que intervienen en el craqueo catalítico de acuerdo con los mecanismos aceptados actualmente, para continuar con la presentación de algunas tecnologías industriales de interés. Se concluye con un apartado en que se muestran posibilidades de mejora de estas tecnologías.

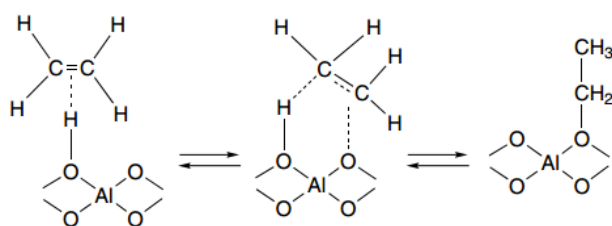
1.1.2.1. Principales reacciones del craqueo catalítico

En este apartado presentamos los mecanismos más aceptados con los que actualmente se explican las reacciones de craqueo catalizadas por zeolitas ácidas. Estos mecanismos aparecen recopilados con más detalle en la literatura referenciada (18-21). Cabe advertir, no obstante, que estos mecanismos distan de estar tan bien comprendidos como aquellos de las reacciones en disolución debido a la dificultad de caracterizar los intermedios de reacción, y en muchos casos han tenido su origen en analogías con los mecanismos en disolución, destacando en este sentido las contribuciones de Olah al estudio de los carbocationes en medio superácido (22). La química computacional también ha sido muy relevante para esclarecer o respaldar muchos de estos mecanismos.

Formación de carbenios

Los hidrocarburos son bases débiles y se requieren ácidos relativamente fuertes para su conversión. Los hidrocarburos se adsorben químicamente sobre los centros ácidos para formar intermedios alcóxido relativamente estables. En su conversión pasan a través de estados de transición de mayor energía asimilables a iones carbenio. No obstante, no hemos de olvidar que dichas conversiones transcurren en el interior de un sólido que puede exhibir campos electrostáticos fuertes y afectar al comportamiento de estas especies (20).

Los iones carbenio se pueden generar por adición de un protón del catalizador a una olefina, o por protólisis de un alcano vía iones carbonio. Esta última ruta se ha mostrado favorecida a temperaturas elevadas, bajas conversiones, y en sólidos con poros estrechos y baja densidad de centros ácidos (23).

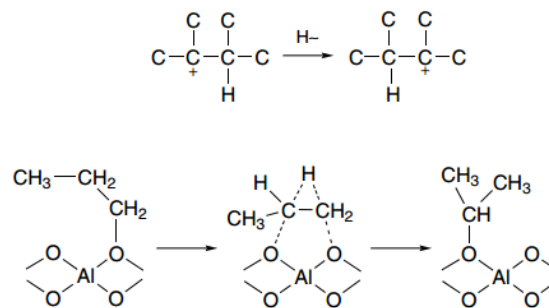


Alternativamente, se puede formar un carbenio diferente por interacción de un alcano con un carbenio previamente adsorbido (transferencia de hidruro) o por desproporción del carbenio para dar otro distinto.

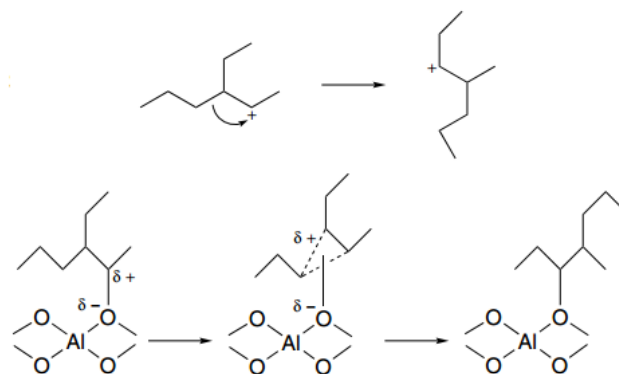
Un ion carbenio terciario es mucho más estable (54 kJ mol^{-1}) que un carbenio secundario, y éste a su vez es mucho más estable (71 kJ mol^{-1}) que un carbenio primario para una misma molécula de hidrocarburo.

Isomerización

La isomerización de los carbenios transcurre mediante migraciones de grupos alquilo e hidruro. La migración de un hidruro es la reacción más fácil que puede experimentar un carbenio. A nivel mecanístico puede involucrar la formación y ruptura concertada de enlaces. Naturalmente, estas migraciones tienden a favorecer a los carbenios más sustituidos.



La velocidad de migración de grupos alquilo es menor, pudiendo competir con reacciones de transferencia de hidruro o β -escisión. También puede llegar a estar impedida estéricamente por los poros. El mecanismo de reacción involucra posiblemente un intermedio ciclopropano protonado. Este tipo de intermedio es el más aceptado para aquellas reordenaciones en las que cambia el número de ramificaciones del carbenio, que de otro modo habrían de transcurrir a través de un carbenio primario muy inestable.



β-eliminación

La β-eliminación no es más que la desorción de los carbenios de la superficie como olefinas, regenerando el centro ácido de la superficie. Esta reacción se favorece a temperaturas elevadas y compite con la β-escisión.

β-escisión

La β-escisión es una reacción fundamental en el craqueo catalítico, en la cual se produce la ruptura del enlace C-C en posición β al carbono que soporta la carga. Como resultado, se genera una olefina y un carbenio adsorbido de menor tamaño. La velocidad depende de la estabilidad de los carbenios involucrados. Se pueden distinguir varios tipos de β-escisión según este criterio (Tabla 2). Cuando involucra carbenios terciarios (tipo A), lo cual es posible a partir de C₇, la velocidad del craqueo puede ser comparable a la de isomerización con ramificación, y puede ser tan rápida como la transferencia de hidruro.

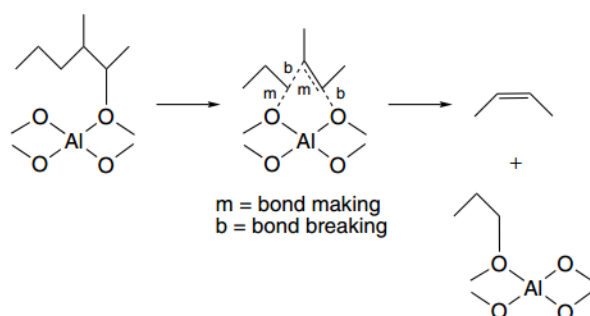
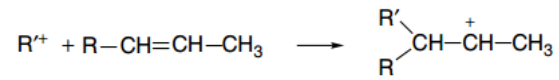


Tabla 2. Tipos β-escisión según las especies carbenio involucradas (24, 25).

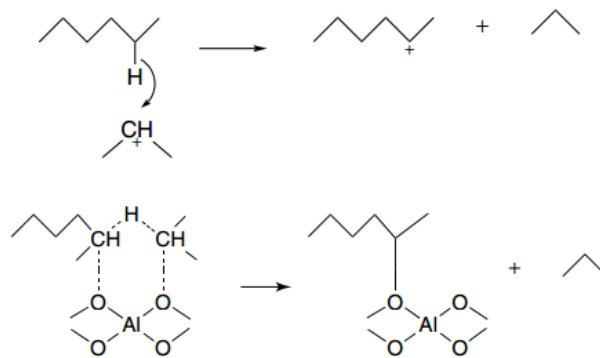
Tipo β-escisión	Carbenio inicial	Carbenio resultante
A	Terciario	Terciario
B1	Secundario	Terciario
B2	Terciario	Secundario
C	Secundario	Secundario
D	Secundario	Primario
E	Primario	Terciario

La reacción contraria a la β-escisión es la alquilación para formar carbenios de mayor tamaño, la cual está favorecida a bajas temperaturas. Es la reacción principal en los procesos de alquilación, y también puede ser importante en los procesos de formación de coque y en la conversión de moléculas pequeñas.



Transferencia de hidruro

Se trata de una reacción intermolecular en la cual el carbenio actúa como un ácido Lewis, abstrae un hidruro de otro hidrocarburo y se desorbe como parafina. El mecanismo no se conoce con detalle; parece que no es necesaria la presencia de dos centros ácidos próximos, aunque son favorables en tanto que aumentan la concentración de especies adsorbidas.



Existen muchas otras reacciones que no han sido consideradas en este apartado, pero que pueden tener su importancia. Por ejemplo, reacciones de ciclación, que pueden ser importantes en los procesos de formación de coque, desproporción, etc. Estas reacciones se encuentran descritas en las obras referenciadas anteriormente.

1.1.2.2. Algunos procesos industriales de interés

En este apartado comentaremos brevemente algunas tendencias de los nuevos procesos industriales y que buscan dar respuesta a las necesidades cambiantes de los mercados de olefina ligera. Hemos visto que el craqueo con vapor está orientado a satisfacer la demanda de etileno, y que así lo seguirá haciendo en el futuro próximo. Sin embargo, la producción de propileno mediante craqueo con vapor se está viendo reducida con la tendencia hacia cargas más ligeras. Incluso, la producción de propileno mediante FCC puede disminuir a medida que se acomodan cantidades crecientes de etano. Sin embargo, la industria del polipropileno, cuyo rango de aplicaciones es muy amplio y en muchos casos posee características superiores a otros polímeros, está demandando ya más del 60 % del propileno mundial y sigue en aumento. La modificación de las unidades de FCC es posible y en muchos casos ha permitido mejorar la rentabilidad de la unidad, pero también tiene sus límites. Además, la tendencia hacia la producción de diésel limita el rendimiento a propileno que se puede alcanzar en los FCC destinados a combustibles. En consecuencia, se ha empezado a comercializar procesos de FCC con su principal orientación hacia la petroquímica, los llamados procesos HOFCC (*High Olefin FCC*). Se espera que estos procesos, más que diseñarse para craquear gasóleos muy pesados, tiendan a craquear naftas que ya no son tan interesantes para el craqueo con vapor. Un ejemplo es la comercialización del proceso ACO (v. abajo).

Naturalmente, los procesos HOFCC son muy similares a los procesos de FCC, pero con cambios en la severidad, en el catalizador y en la capacidad de recuperar y separar los gases, que no siempre son fáciles de implementar en unidades ya construidas destinadas a producir gasolina. Otras posibilidades conciernen, como se había apuntado, al diseño del reactor (*downer, dual riser...*). Las unidades de FCC tradicionales, con aditivos, pueden alcanzar rendimientos del 7 al 10 % en propileno, con estas unidades se esperan rendimientos del 14 al 20 % y relaciones propileno/etileno (P/E) elevadas.

Antes de la crisis económica, en 2007, se estimaba que la relación P/E global deseable estaba por encima de 0.85. Evidentemente, el craqueo con vapor nos deja lejos de dicho valor, lo que justifica la necesidad de tecnologías dedicadas de elevada relación P/E. La deshidrogenación de propano es la que actualmente muestra el mayor crecimiento, debido a los proyectos anunciados en América para el excedente de propano procedente de *shale gas*. Sin embargo, el FCC sigue siendo el segundo productor de propileno y, además, produce valiosos aromáticos y butenos, en parte para petroquímica.

Algunas de estas tecnologías son los procesos DCC de SINOPEC, HPFCC de Grace Davison, Maxofin de ExxonMobil y KBR, o ACO de SK Energy y KBR. También son interesantes las tecnologías satélite de conversión (*upgrading*) de olefinas intermedias, las cuales podrían integrarse en procesos como *steam cracking*, FCC, FT o MTO con inversiones relativamente pequeñas. La línea de investigación propuesta en esta tesis también nos podría permitir discutir catalizadores para dichos fines.

- DCC (Deep Catalytic Cracking)

Este proceso se considera uno de los más eficientes para aumentar la producción de propileno a partir de cargas pesadas como residuos de la destilación atmosférica o gasóleos de vacío. La severidad del proceso es muy alta, con relaciones vapor-alimento superiores a 0.3 y cat-oil superiores a 10. También destaca el desarrollo e investigación invertido en su catalizador, con más de 10 años por parte de SINOPEC-RIPP. Este catalizador, que se comercializa bajo el nombre ZRP, está basado en zeolita ZSM-5 estabilizada con fósforo.

- ACO (Advanced Catalytic Olefins)

Este proceso representa un claro ejemplo de la tendencia a procesar nafta mediante craqueo catalítico, y está teniendo buena acogida, especialmente en los mercados asiáticos. Permite trabajar a temperaturas menores que el craqueo térmico (de 850 a 700 °C) y obtener mayores relaciones P/E (entre 0.8 y 1). Con todo, vuelve a primar la estabilidad hidrotérmica y mecánica del catalizador, basado en ZSM-5, para soportar la operación a alta severidad. Otro punto positivo es que se pueden alcanzar rendimientos elevados a olefinas ligeras partiendo de corrientes altamente olefínicas. Se propone un reactor *dual riser* con ciclones cerrados para conseguir una separación más rápida del catalizador. También es llamativo que la menor tendencia a la deposición de coque puede requerir el aporte de energía externa.

- HS-FCC (High Severity Fluid Catalytic Cracking)

Esta tecnología ha sido desarrollada por Saudi Aramco. Sus características principales son su configuración de reactor *downer*, su temperatura de trabajo elevada (550-650 °C) y su tiempo de contacto corto (<0.5 s). En la literatura se reporta que la configuración en lecho *downer* permite estrechar la DTR en el reactor, minimizando así reacciones indeseadas de recraqueo (26-28) (Figura 9).

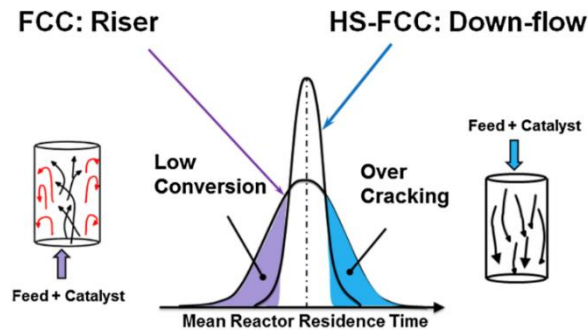


Figura 9. Influencia del reactor sobre la distribución de tiempos de residencia. Tomado de (27).

- CPP. (Catalytic Pyrolysis Process)

Este proceso, junto con DCC, ha sido desarrollado por SINOPEC. Sin embargo, se aleja de la línea de modificaciones que vemos habitualmente, introduciendo cambios en el catalizador, condiciones de operación e ingeniería. A nivel de catalizador emplean una formulación con zeolita mesoporizada y con una elevada proporción de centros ácidos Lewis. Además, la temperatura de operación es elevada (560-670 °C) y proponen un sistema de quenching del efluente más eficaz. Estos cambios van orientados a permitir cierta extensión de la reacción de craqueo procediendo a través de radicales libres, que como hemos visto, es el mecanismo predominante en el *steam cracking*. En términos prácticos, lo que se observa es que este proceso reduce apreciablemente la fracción de nafta a la salida y aumenta el rendimiento a etileno (Figura 10).

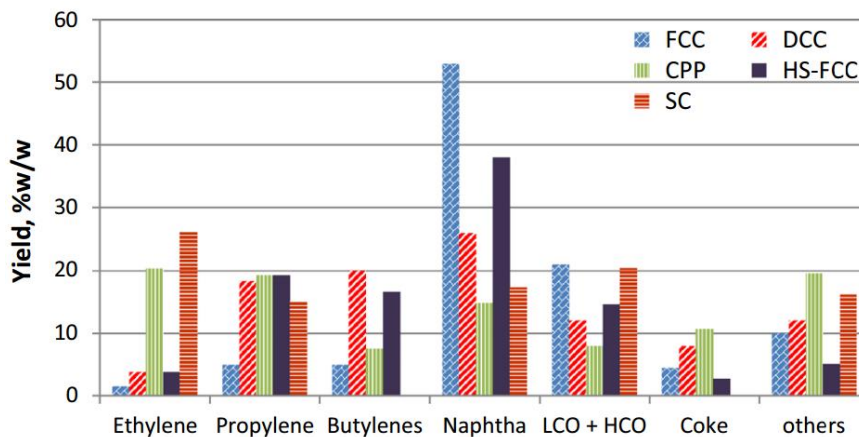


Figura 10. Distribución de productos en varios procesos *high olefin* (29-31). Tomado de (32).

En definitiva, hemos visto que la mayoría de modificaciones propuestas del proceso de FCC convencional para aumentar la producción de propileno involucran relaciones cat-oil superiores a 10 y tiempos de contacto cortos con el objetivo de reducir la contribución térmica y aumentar la de craqueo catalítico. Por otro lado, si se requiere algo más de etileno, se puede aumentar la temperatura y el tiempo de contacto para favorecer cierto recraqueo. Adviértase, no obstante, que las variables en una unidad de FCC no pueden ser modificadas con total independencia. El tiempo de residencia, por ejemplo, vendrá determinado por el diseño del reactor, la temperatura de reacción y la ratio cat-oil. La ratio cat-oil, a su vez, depende del balance de energía de la unidad: aumentar la velocidad de recirculación de catalizador puede hacer que catalizador y alimento se equilibren a mayor temperatura, aunque esto también dependerá de la tendencia a la deposición de coque de la carga alimentada, entre otros. En la Tabla 3 se presentan valores de operación típicos para algunas de las tecnologías de craqueo discutidas en esta introducción.

Tabla 3. Valores típicos de algunas tecnologías de craqueo presentadas en este capítulo. Tomado de (32).

	FCC	DCC	CPP	HS-FCC	SC
Reaction temp/ °C	500–550	530–590	560–670	550–650	760–870
Reactor pressure/barg	1–3	1, 2	1	1	1–0
Residence time/s	1–5	1–10	1–3	0.4–0.6	0.1–0.2
Cat./oil ratio (wt/wt)	4–8	10–15	15–25	10–40	–
Dispersion steam (%)	1–3	5–30	30–50	1–3	30–80
Cracking environment	Riser	Riser and bed	Riser	Downer	Coil
Reaction mechanism	Carbonium	Carbonium	Free radical and carbonium	Free radical and carbonium	Free radical

Respecto a las tecnologías de valorización de corrientes olefínicas intermedias, encontramos tecnologías tanto de lecho fluido, como Superflex de KBR o MOI de ExxonMobil, como de lecho fijo, como OCP de Atofina o Propylur de Lurgi. Estas tecnologías pueden ser integradas con los esquemas productivos existentes. La integración es posible tanto con tecnologías de lecho fluido como de lecho fijo. Ambas tecnologías requieren consideraciones específicas, por ejemplo, en esquemas de regeneración continuos hay que manejar la posible aparición de oxigenados.

El alimento a estas unidades de craqueo catalítico puede ser reciclos de los *crackers* o importaciones de refinerías, pudiéndose plantear varios esquemas de proceso distintos. Algunas opciones, en orden de inversión creciente, podrían ser (33):

- a) Craquear catalíticamente estas corrientes intermedias y llevar el residuo a uno o varios *crackers* dedicados de alta temperatura (Figura 11).

- b) Reciclar a extinción en el lazo de craqueo catalítico, incluyendo en el mismo la separación de los aromáticos generados.
- c) Co-alimentar parte de la nafta directamente a la unidad de craqueo catalítico junto a los reciclos olefínicos del craqueo con vapor.

Esta última posibilidad otorgaría la mayor flexibilidad, que puede ser favorable ante la volatilidad de precios habitual en los mercados de olefinas ligeras. Así, por ejemplo, un aumento en la demanda de etileno podría recomendar procesar más alimento por vía térmica, mientras que si aumenta el precio de mercado del butadieno podemos optar por derivar más nafta a la unidad de craqueo catalítico. En cualquier caso, la flexibilidad que aporta la integración del craqueo catalítico se ha demostrado económicamente interesante en un gran abanico de precios de las olefinas, frente a las opciones tradicionales de reciclar y craquear por vía térmica o vender las corrientes intermedias (34).

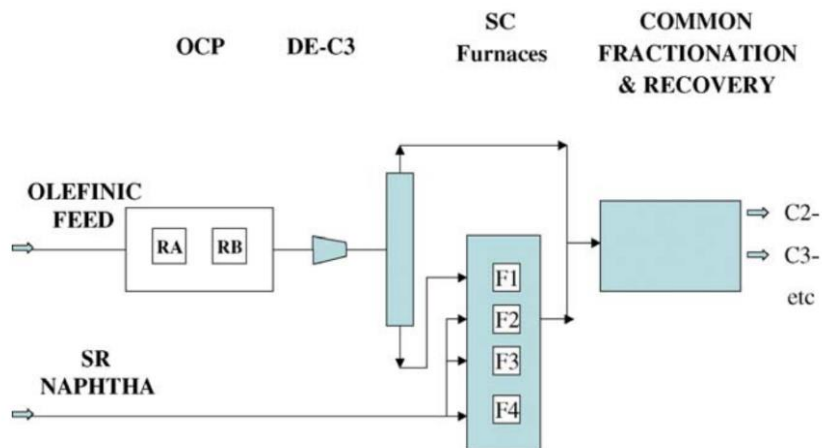


Figura 11. Posible integración del proceso OCP en una planta de craqueo con vapor. *Reprinted from (33) with permission from Elsevier.*

1.1.2.3. Nuevos catalizadores para HOFCC

Los procesos presentados anteriormente basados en catalizador, aunque ofrecen importantes ventajas respecto al craqueo con vapor, siguen ofreciendo oportunidades de mejora interesantes. En particular, estos procesos siguen limitados por las reacciones de transferencia de hidrógeno, produciéndose parafinas ligeras y aromáticos que limitan los rendimientos máximos alcanzables a olefinas ligeras.

Con este trabajo pretendemos iniciar el estudio sistemático de un mayor número de materiales, cuyo estudio de aplicación al craqueo catalítico ha sido, hasta el momento, incompleto o inexistente y que, sin embargo, se tienen ahora indicios suficientes de su posible potencial en este campo. Hablamos de zeolitas con tamaños de poro más pequeño como para restringir al máximo reacciones indeseadas de transferencia de hidrógeno que siguen limitando la producción de olefinas ligeras en el proceso de FCC. La fuerte interacción entre las moléculas a procesar y las estructuras tan ajustadas que nos proponemos explorar podría posibilitar mecanismos de reacción más eficientes que hasta ahora sólo conseguimos mediante rutas de alto coste energético como el craqueo térmico. Dicho comportamiento estaría facilitado por los tamaños tan próximos de las moléculas a procesar y los poros de la red zeolítica, resultando en una interacción atractiva neta muy intensa como para facilitar la activación de los procesos de craqueo (35-37).

En la literatura abierta hay evidencias del posible potencial de otras estructuras zeolíticas, del tipo SAPO-34, ZSM-12 o ZSM-22, las cuales podrían mejorar la selectividad a etileno y propileno solas o en combinación con la propia zeolita ZSM-5. No obstante, dichos estudios no han sido exhaustivos y rara vez han dedicado una atención suficiente a la estabilidad de los materiales, su desactivación y regeneración. A continuación, se resumen algunos de estos trabajos que evidencian nuevas oportunidades en este campo.

El craqueo catalítico de corrientes intermedias en una planta de olefinas presenta el problema de que, en las condiciones del craqueo catalítico de olefinas, las parafinas C_4 (*n*-butano e isobutano) suponen un porcentaje importante del alimento y terminan acumulándose en el reciclo de las olefinas C_4 . En particular, la separación del isobutano de las olefinas C_4 no es sencilla y requeriría de una destilación extractiva. Una alternativa atractiva es la que proponen Colombo *et al.* (38), según la cual el alimento conteniendo parafinas y olefinas C_4 se somete a un paso previo de oligomerización a olefinas en el rango C_5 - C_8 . Esto se puede lograr a 320-380 °C con zeolitas ZSM-5 o ZSM-11 y WHSV de 4-8 h⁻¹. A continuación es posible separar muy

fácilmente el exceso de parafinas C_{4+} por refrigeración con agua a temperatura ambiente. Las olefinas C_5-C_8 así obtenidas son un alimento ideal para la etapa de craqueo catalítico.

Para la etapa de craqueo catalítico, los autores reportan resultados con silicalita-1 y silicalita impregnada con Cr y cromosilicato. Resulta interesante que observan un aumento importante en la productividad a cierta presión de operación (hasta 7.5 bares), manteniendo la selectividad.

Wang *et al.* estudiaron el efecto de la relación Si/Al en el craqueo de una mezcla de 2-butenos diluida con N_2 sobre ZSM-23 (39). Obtienen mayor conversión, estabilidad y rendimiento a etileno y propileno al aumentar el contenido en aluminio de la zeolita (Si/Al = 30). Indican que el tamaño de los cristales difiere con la relación Si/Al (por ejemplo, 20 μm con Si/Al = 100 y 5 μm con Si/Al = 30). Además, el catalizador se tamiza a un tamaño de 0.5-0.7 mm y se pretrata *in situ* durante 4 h en vapor de agua a 600 °C. Por otro lado, los autores también investigan la influencia de las variables de proceso: varían la T entre 500 y 650 °C, y la WHSV entre 0.5 y 5 h^{-1} . A 600-650 °C obtienen conversiones en torno al 80 % (Si/Al = 30, WHSV = 2.5 h^{-1}) y rendimientos a etileno y propileno en torno al 55 % en peso.

Zhu *et al.* estudiaron la influencia de la topología de varias zeolitas en el craqueo catalítico de 1-buteno (40). En este trabajo la olefina se alimentó sin dilución, con una WHSV de 3.5 h^{-1} , a presión atmosférica y 620 °C. Las actividades se compararon a un TOS de 2 minutos. El trabajo muestra que zeolitas de poro grande y elevada fuerza ácida (Y, Beta, MCM-22 y ZSM-5) llevan a una elevada conversión de la olefina. Por el contrario, zeolitas de poro pequeño como ZSM-35 y SAPO-34 presentan una menor actividad, a pesar de poseer también una elevada acidez, lo cual se atribuye a mayores restricciones en la transferencia de materia. A su vez, la zeolita ZSM-22 presenta una conversión relativamente baja, debido a su menor acidez. Los resultados obtenidos con ZSM-23 (unidireccional, con anillos de 10 miembros, *i.e.* 10-MR) son intermedios. Respecto a la selectividad a los productos de craqueo, el estudio pone de manifiesto que las zeolitas de menor tamaño de poro limitan en mayor medida reacciones indeseadas de transferencia de hidrógeno (las cuales cuantifican con un índice de transferencia de hidrógeno, $HTI = (S_{C_3H_8} + S_{C_4H_{10}})/S_{C_3H_6}$), aumentando así la selectividad a propileno. Esta disminución en la transferencia de hidrógeno sigue el orden $Y \gg Beta \gg MCM-22 \gg ZSM-5 > \approx ZSM-22 \approx ZSM-35 \approx ZSM-23 \approx SAPO-34$. Similarmente, la selectividad a etileno se ve favorecida en estructuras más estrechas, en las que un mayor efecto de confinamiento haría más favorable el craqueo directo de butenos.

Respecto a la estabilidad de los catalizadores con el TOS, observan que las zeolitas de poro grande y/o grandes cavidades favorecen la formación de coque. Por otro lado, las zeolitas

unidimensionales y/o de poro pequeño también experimentan una desactivación rápida por bloqueo de poros. Con ello, la ZSM-5 (estructura de poro medio tridimensional) exhibió la mayor estabilidad, seguida por la MCM-22. Vistos los resultados, los autores deciden estudiar el efecto de la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5. Observan que la selectividad a etileno y propileno y la estabilidad mejoran con la relación Si/Al. Con una relación Si/Al = 732 obtienen un rendimiento molar a etileno + propileno en torno al 55 %, con una conversión en torno al 85 % y estabilidad durante horas.

Baba *et al.* aportan argumentos en varios trabajos de que la selectividad de forma en el craqueo de olefinas ocurre sobre el estado de transición de la reacción (*transition state selectivity*) (41). En particular, han estudiado un gran número de zeolitas con anillos de 8, 10 y 12 miembros y encuentran una correlación entre la selectividad a propileno y el diámetro de la cavidad de la zeolita (el cual evalúan mediante triangulación Delaunay (42)), más que con la fuerza ácida o con el diámetro de los canales. Esto lo atribuyen al efecto de confinamiento (36) que ejerce la cavidad sobre el carbocatión intermedio de la reacción, el cual incrementa la entalpía de adsorción del reactivo y la velocidad de reacción.

Así, el craqueo de 1-buteno transcurre a través de carbocationes octilo, los cuales estarían mejor acomodados en cavidades de unos 180 \AA^3 (unos 7 \AA de diámetro), como las de las zeolitas Beta, MCM-68, Ferrierita o SAPO-34, las cuales muestran efectivamente selectividades a propileno elevadas (41). Además, en base a los isómeros de octeno observados y a que carbocationes octilo pueden formar propileno por β -escisión, los autores son capaces de proponer un mecanismo para el craqueo de 1-buteno. Los autores también han aplicado este concepto de "reconocimiento" de carbocationes específicos por la cavidad de una zeolita a otros alimentos, como etileno, penteno o hexeno (43).

Bastianti *et al.* han demostrado un efecto sinérgico al combinar ZSM-5 (Si/Al = 12.5) y Ferrierita (44), logrando un mayor rendimiento a etileno y propileno que el que se consigue sólo con ZSM-5, manteniendo la alta actividad de esta última.

Abrevaya *et al.* propusieron zeolitas monodireccionales de 10-MR para el craqueo a etileno y propileno (45), en particular, Ferrierita de alta relación Si/Al (40-400), la cual es más activa, y canales cortos (0.1-0.3 μm). Según proponen, el tamaño de poro debe permitir la entrada de los hidrocarburos (isoparafinas y naftenos en particular), pero ser suficientemente pequeño para limitar la formación de aromáticos y no limitar el craqueo a olefinas ligeras. La densidad de centros ácidos debe ser suficientemente baja para limitar reacciones indeseadas del etileno y

propileno y minimizar la extracción de Al de red durante la calcinación, reacción y regeneración. El tiempo de residencia en los poros es un factor adicional que se controla limitando su longitud.

Adicionalmente, los inventores plantean otras posibilidades interesantes. Una de ellas es emplear un catalizador con varias capas. Las capas interiores estarían compuestas por zeolitas de poro pequeño (8-10-MR) para suprimir la formación de aromáticos. Proponen zeolitas del tipo Wenkita, Chabazita, Dachiardita, Erionita, zeolita A, ZK-4, Epistilbita, Laumontita, Wienebeneita, EU-1, UZM-5, UZM-9 o UZM-12. Por otro lado, las capas exteriores serían zeolitas de 10-MR para permitir una difusión adecuada de naftenos e isoparafinas. Proponen zeolitas como la ZSM-22, ZSM-23, ZSM-50, ZSM-57, ZSM-11, ZSM-5, NU-87 o Clinoptilolita. Otros enfoques propuestos en la patente son crecer la zeolita sobre un núcleo inerte, poroso o no. Otra posibilidad interesante es emplear cristales con un gradiente en el contenido de aluminio, reduciendo su contenido hacia el interior. Adicionalmente proponen neutralizar el aluminio en la superficie externa de los cristales, bien continuando el crecimiento del cristal libre de aluminio, silanizando los aluminios superficiales o extrayéndolos con EDTA u hexafluorosilicato amónico.

A pesar de las muchas propuestas, sólo se reportan algunos resultados. En particular, se pone de manifiesto que la Ferrierita permite limitar la formación de aromáticos frente a la ZSM-5 y permite obtener más etileno y algo más de propileno. Por otro lado, se reportan resultados de zeolitas de poro grande (12-MR: Beta, Omega y Mordenita) con las cuales se obtiene una baja selectividad a etileno y propileno frente a zeolitas de poro medio (10-MR EU-1, FER, ZSM-22 y ZSM-23).

1.1.3. Metátesis de olefinas

Mediante reacciones de metátesis, formalmente, se pueden recombinar los sustituyentes del doble enlace de dos olefinas para originar nuevas olefinas. Se ha convertido en un procedimiento de síntesis orgánica muy potente, en especial desde que Chauvin, Schrock y Grubbs esclarecieron el mecanismo de reacción y desarrollaron catalizadores estables y sostenibles, lo cual les mereció el Premio Nobel de Química en 2005. Actualmente, las reacciones de metátesis tienen una gran importancia en muchos sectores de química fina, especialmente en farmacia. Mediante metátesis también se producen polímeros, incluso entrecruzados, partiendo de poliolefinas o ciclolefinas, como el polinorborneno o el polidiciclopentadieno.

Los catalizadores más empleados presentan centros metálicos con dobles enlaces a un carbono, $Ru=C$ o $Mo=C$, los cuales son el punto de contacto con las olefinas alimento. Es posible anclar estos catalizadores a soportes inorgánicos como sílices o OMMs (*grafting*). Existen diversas posibilidades de metátesis (cruzada, de apertura o de cierre de anillo), pero todas transcurren mediante intermedios metalaciclobutano (46,47). Las reacciones de metátesis se caracterizan por ser casi atérmicas y muy rápidas, alcanzándose el equilibrio rápidamente incluso con cantidades de catalizador muy pequeñas. Sin embargo, a escala industrial se pueden requerir cantidades de catalizador muy elevadas porque la vida de los mismos suele ser limitada.

En el caso de la industria petroquímica, la metátesis se empleó inicialmente en el proceso Triolefin de Phillips Petroleum, para obtener etileno y 2-buteno de alta pureza a partir de propileno. Más recientemente la demanda de propileno ha justificado justamente el proceso contrario: obtener propileno a partir de etileno y 2-buteno. Esta tecnología la comercializa actualmente ABB Lummus, con su proceso OCT (Olefin Conversion Technology). El proceso OCT funciona con un reactor en lecho fijo y en fase gas.

Un aspecto a tener muy presente es que las corrientes C_4 de refinería contienen muchas más parafinas que las corrientes de craqueo con vapor, y las parafinas no son reactivas en metátesis. Esto puede limitar el rendimiento final alcanzable por la acumulación de parafinas en los reciclos (Figura 12). Además, la disponibilidad de etileno en la refinería suele ser limitada. En el proceso también destaca la columna de destilación catalítica (CD) para separar el isobuteno, a la vez que hidroisomeriza el 1-buteno a 2-buteno e hidrogena cualquier butadieno residual.

En el reactor OCT, idealmente, se trabaja con un exceso de etileno para reducir la autometátesis de los *n*-butenos y maximizar la selectividad a propileno. Sin embargo, el precio también elevado

del etileno ha venido favoreciendo configuraciones *back-end*, en las que el isobuteno no se separa inicialmente (con la pérdida de *n*-butenos asociada) sino que reacciona con *n*-butenos para producir etileno, propileno, isoamileno e isohexeno, estos últimos con relativo interés por su alto octanaje y ausencia de azufre.

Se ha afirmado que la producción de propileno por metátesis asciende a unos 8 mta (en torno al 10 % de la producción mundial). La mayoría de las plantas emplean corrientes C₄ procedentes de refinería, *steam cracking* o MTO. Los reactores contienen también un catalizador zeolítico para isomerizar el 1-buteno a 2-buteno a medida que se va consumiendo. En algún caso también se ha producido propileno a partir de etileno exclusivamente, previa dimerización del mismo.

Con todo, la apuesta por esta tecnología podría estar decayendo. El beneficio que se puede conseguir es muy sensible a la relación de precios propileno-etileno, la demanda de etileno y butenos también está creciendo de manera importante y la disponibilidad de *shale gas* parece hacer más rentables otras tecnologías como la deshidrogenación de propano. No obstante, ABB Lummus ha empezado a comercializar metátesis también con corrientes C₅ lo que podría revitalizar el interés por este proceso.

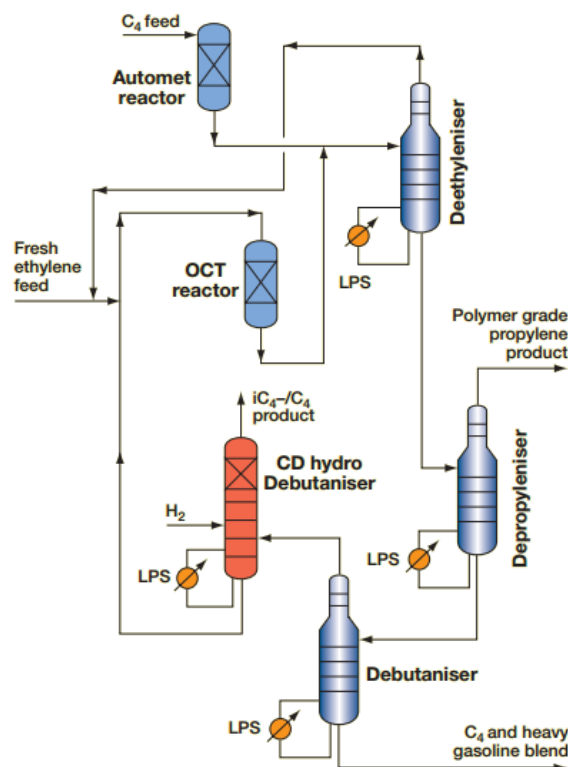


Figura 12. Diagrama de una planta de metátesis de etileno y C₄ con configuración *back-end* (ABB Lummus) (48).

1.1.4. Deshidrogenación y oxideshidrogenación de propano

Las tecnologías *on-purpose* de producción de propileno apenas tenían relevancia hace unos años: en 2003 el 97 % de la producción de propileno provenía de las refinerías y del craqueo con vapor. No obstante, en 2012, cerca del 12-14 % de la producción global de propileno ya provenía de tecnologías dedicadas, según IHS, y se espera que su contribución alcance un 20 % en el futuro próximo. En particular, hoy en día la deshidrogenación catalítica de propano proporciona más de 8 mta del propileno que consumimos.

Los procesos de deshidrogenación catalítica de alcanos están limitados por el equilibrio. Este equilibrio es tanto más favorable a medida que aumenta la longitud de cadena del hidrocarburo alimentado, se aumenta la temperatura y se reduce la presión del proceso (Figura 13). Además, mayores temperaturas aceleran reacciones secundarias y de formación de coque. El catalizador debe acelerar la reacción principal a la vez que limita las reacciones secundarias. A nivel comercial se aplican dos tipos de catalizadores:

- Catalizadores de cromo soportados (*e.g.* cromo sobre alúmina), los cuales se dopan con metales alcalinos para controlar la acidez y minimizar reacciones secundarias indeseadas. Se emplean, por ejemplo, en los procesos Catofin de Lummus y FBD (*Fluidized Bed Dehydrogenation*) de Snamprogetti-Yarsintez.
- Catalizadores de platino soportados sobre alúmina. Los soportes incluyen alúmina o aluminatos cálcicos o de cinc, dopados también con metales alcalinos para limitar su acidez. El principal motivo por el que se emplea la alúmina como soporte es su capacidad para mantener el platino altamente disperso. También se incorporan otros aditivos (*e.g.* As, Sn, Ge, Pb o Bi) para reducir selectivamente la interacción del platino con las olefinas y limitar así la deshidrogenación consecutiva de mono- y diolefinas (49). Se aplican en los procesos STAR de Uhde, Oleflex de UOP o en el proceso de BASF/Linde.

El proceso es endotérmico (en torno a 125 kJ mol^{-1}), lo que conlleva unos costes de inversión elevados en el sistema de reacción y de regeneración del catalizador. Se pueden aplicar varias estrategias de proceso, por ejemplo:

- Varios reactores en paralelo que operan de manera cíclica (reacción, purga, regeneración con aire, purga, reducción con hidrógeno, reacción). Es el caso del proceso Catofin y similares. En este caso, parte importante del calor es almacenado por el catalizador durante la combustión del coque.

- Reactores tubulares isotermos, de manera similar al craqueo con vapor, con regeneraciones periódicas cuando los depósitos de coque son importantes. Es el caso del proceso STAR de ThyssenKrupp. Uhde (previamente propiedad de Phillips Petroleum).
- Reactores adiabáticos en serie, con recalentamiento entre etapas. La introducción de varias etapas permite reducir las temperaturas a la entrada de los reactores, lo que limita las reacciones de craqueo térmico y desactivación que se favorecen a temperaturas elevadas. Un ejemplo es el proceso Oleflex de UOP.
- Reactores de lecho fluidizado, acoplados a un sistema de regeneración similar al de FCC (en este caso el regenerador requiere introducir combustible adicional, dados los bajos niveles de coque). Sin embargo, debido a que la retromezcla tiene un efecto negativo sobre los rendimientos, Snamprogetti ha introducido una serie de baffles en el lecho, de modo que el reactor es similar a una serie de RCTA (50).

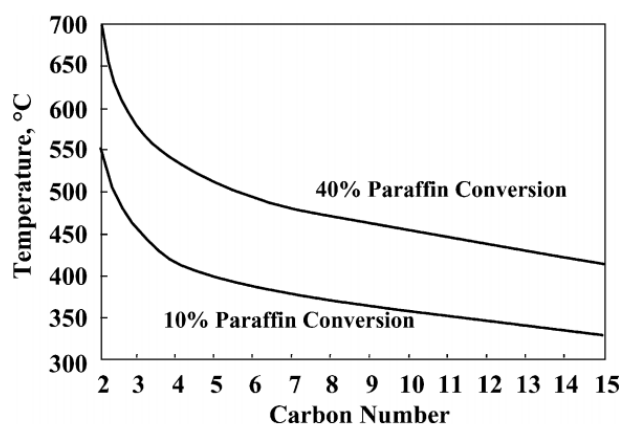


Figura 13. Temperaturas necesarias para lograr un 10 % y un 40 % de conversión de parafinas C₂-C₁₅ a 1.013 bar.
Reprinted from (49) with permission from Elsevier.

Como ejemplo, en la Figura 14 se muestra el diagrama de flujo del proceso STAR (STeam Active Reforming). En este proceso, el propano alimento, junto con el reciclado y vapor de dilución, se calientan y se alimentan al reactor, de tipo tubular, llamado reformador. La mayor parte de la reacción transcurre en este reformador. El efluente del reformador se enfría inyectando vapor y condensado, lo que permite ajustar la temperatura y la dilución para el segundo reactor, llamado oxirreactor. También permite mantener unos niveles de desactivación comparables en ambos reactores. En este reactor se distribuye una corriente de oxígeno sobre el lecho catalítico que permite la combustión selectiva del hidrógeno. Con ello se consigue desplazar el equilibrio hacia el propileno deseado y aportar el calor necesario para las reacciones de deshidrogenación.

En este proceso se emplea el mismo catalizador en el reformador y en el oxirreactor. Los ciclos de operación son de 7 horas, seguidos por 1 hora de regeneración.

El proceso de deshidrogenación catalítica se aplica también a parafinas pesadas, destinadas entre otros a la producción de detergentes biodegradables. Un ejemplo es el proceso Pacol de UOP. En estos casos las condiciones son relativamente suaves (400-500 °C) con lo que la vida de los catalizadores se alarga y ya no es interesante su regeneración *in situ*.

Por otro lado, señalar que se ha conseguido alta selectividad en la deshidrogenación de etano a etileno sobre catalizadores de Pt, aunque esta tecnología no se ha aplicado a nivel industrial por la necesidad de condiciones muy severas (mayores temperaturas y vacío) que provocan una desactivación excesiva del catalizador y aumentan los costes de operación (49).

Alternativamente, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de alcanos ligeros se presenta como un proceso muy atractivo, pues la introducción de oxígeno en el proceso permite eliminar por completo las restricciones termodinámicas en las condiciones de trabajo, así como eliminar o limitar la formación de coque. Además, es posible operar en régimen autotérmico. Como contrapartida se tiene la pérdida total o parcial del hidrógeno subproducto en forma de agua. En este caso, es posible realizar el proceso sin catalizador (pirólisis oxidativa, >700 °C) (51) o, más interesante, de manera catalítica a alta (>600 °C) o baja (300-500 °C) temperatura. Las limitaciones actuales son unas selectividades moderadas a las olefinas de interés, las cuales suelen ser más fácilmente oxidable que el hidrocarburo alimentado, los riesgos potenciales asociados al manejo de mezclas de oxígeno e hidrocarburos (52) y/o la estabilidad de algunos de los mejores catalizadores (49).

A bajas temperaturas se estudian catalizadores basados en óxidos de metales reducibles (especialmente Mo y V) (53, 54). A temperaturas elevadas se han aplicado también metales nobles (Pt y Rh) con los que se ha conseguido llevar a cabo el proceso en un reactor muy compacto (55-57). Sin embargo, aún no se ha mostrado suficientemente convincente frente al bien establecido craqueo con vapor, debido principalmente al coste adicional de introducir oxígeno (58). Con todo, señalar que la ODH ya se ha aplicado industrialmente, por ejemplo, en la conversión de butano a butadieno en los procesos de Petro-Tex, BASF, SK Energy o Phillips Petroleum, o en la producción de anhídrido maleico a partir de butano (59).

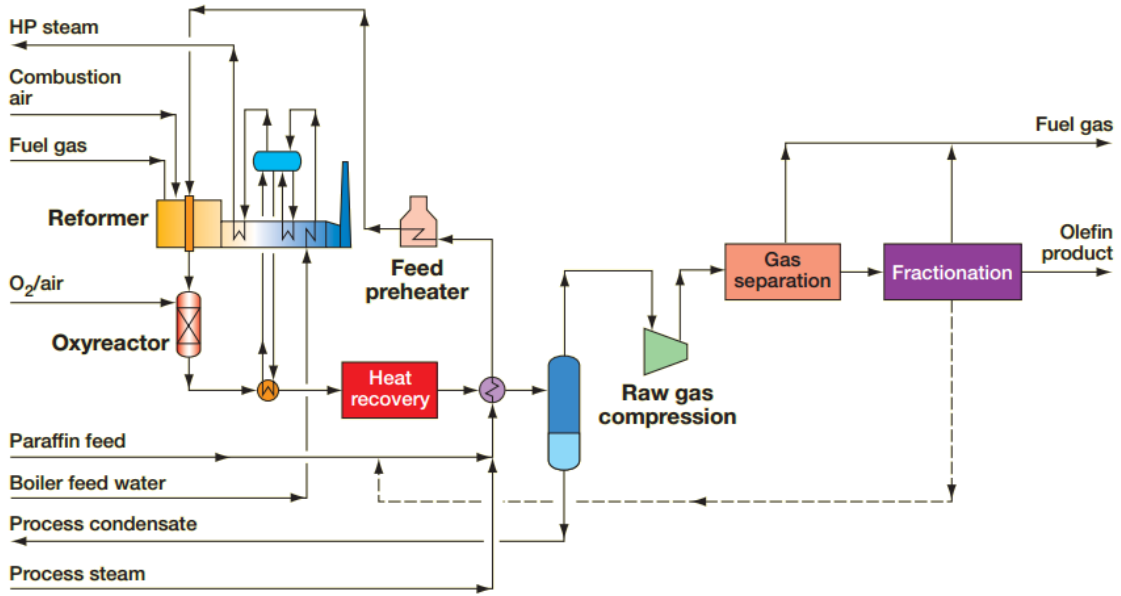


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de deshidrogenación de propano STAR de Uhde.

1.1.5. Metanol a olefinas (MTO)

La crisis del petróleo de 1973 impulsó múltiples medidas para reducir su consumo, descubrir nuevos recursos fósiles e identificar nuevas fuentes energéticas con bajo coste e independientes de acuerdos geopolíticos. Una de estas acciones fue la conversión de metanol a gasolinas. Posteriormente investigadores de Mobil descubrieron que la conversión transcurría a través de intermedios olefínicos que podían tener su interés, más aún en la actualidad. Sin embargo, tradicionalmente estas tecnologías no se podían justificar dado el precio del crudo, salvo por motivos de comercio limitado política o geográficamente, o por la disponibilidad de otros recursos, como sucedía en Sudáfrica o Nueva Zelanda.

Hoy en día estos condicionantes siguen limitando su aplicación, aunque en menor medida, y ya se ha extendido en países como Nigeria y especialmente China, donde disponen de grandes reservas de carbón a bajo coste (procesos CTO, *Carbon To Olefins*). Más todavía, la capacidad productiva de metanol en China en los últimos años ha sido muy superior a la demanda (51.5 mta frente a 22.3 mta), lo que favorece la inversión en tecnologías MTO (60). No obstante, el consumo elevado de agua (lo cual es común a la mayoría de procesos químicos basados en carbón) y las emisiones elevadas de CO₂ pueden limitar su expansión en el futuro (61). Desde el punto de vista económico, no obstante, la tecnología CTO se presenta ventajosa frente a los procesos OTO (Oil To Olefins) si el carbón se mantiene a un coste favorable (62, 63) y se verá más favorecida con la economía de escala (60). Esta ventaja se mantendría incluso para tasas de CO₂ elevadas, más si se combina con tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (60). La extracción de *shale gas* en Estados Unidos bien podría motivar inversiones en procesos GTL (Gas To Liquids) en el futuro próximo, aunque de momento no se han anunciado, quizá por el reducido número de empresas con la tecnología necesaria, por la alta inversión requerida y/o por la necesidad de alcanzar acuerdos de suministro a largo plazo (The Catalyst Review, 2014).

El mecanismo de reacción es complejo y aún es objeto de investigación. En líneas generales, se trata de una reacción autocatalítica en que la formación inicial de una pequeña cantidad de intermedios reactivos en las cajas o intersecciones de canales del catalizador (*hydrocarbon pool*, HCP) promueve una mayor conversión de metanol hasta alcanzar un régimen de producción eficiente. Estos compuestos pueden ser del tipo polimetilbencenos (para el caso de la SAPO-34, uno de los catalizadores más empleados, Figura 15), si bien pueden variar según el catalizador (64). En efecto, parece que la topología de la zeolita determina en gran medida el intermedio carbocatiónico que estabiliza en su interior, así como el camino de la reacción y la selectividad a los productos resultantes. Paralelamente, los compuestos del HCP pueden evolucionar a

compuestos más refractarios y desactivar el catalizador (por ejemplo, para el caso anterior podrían ser polimetiladamantanos).


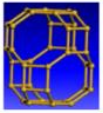
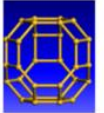
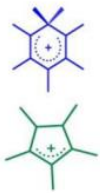
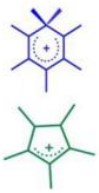
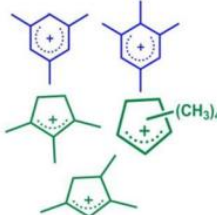
Cage type	RHO	CHA	LEV
			
Cage size (nm)	1.14×1.14	0.67×1.00	0.63×0.73
Materials	DNL-6	SAPO-34 H-SSZ-13	SAPO-35 H-RUB-50
Carbenium ions			

Figura 15. Algunos iones carbenio observados en zeolitas 8-MR en la conversión de metanol. Reproduced from (64). Copyright 2015 American Chemical Society.

Desde el punto de vista de proceso la reacción es exotérmica y tiene lugar una deposición de coque importante, por lo que se ha propuesto emplear dos reactores fluidizados. De hecho, el desarrollo del proceso se ha beneficiado mucho del *know-how* del proceso de FCC (64). La principal diferencia estriba en que en craqueo catalítico el reactor es un *riser*, mientras que en este caso es un reactor fluidizado turbulento. Esta configuración es necesaria para mantener un nivel de coquización del catalizador óptimo con vistas a la selectividad (hablamos de TOS del orden de 60 minutos). La relación P/E se puede modificar en cierta medida mediante las condiciones de operación del proceso. Resulta interesante que desde DICP (Dalian Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Science), quienes han desarrollado el proceso DMTO y que se considera el proceso CTO más avanzado (de hecho, la primera planta actualmente en funcionamiento emplea esta tecnología para producir 0.7 mta de olefinas), ya han propuesto como mejora a su proceso la introducción de un segundo reactor fluidizado para craquear la corriente subproducto C_4^+ y aumentar así el rendimiento a etileno y propileno (proceso DMTO-II, Figura 16). Este proceso ya se ha validado a escala de demostración y ha permitido reducir el consumo de metanol de 2.96 a 2.67 Tm/Tm de etileno y propileno (64). Este ejemplo reitera el potencial del craqueo catalítico para conseguir procesos más integrados y, en definitiva, más eficientes.

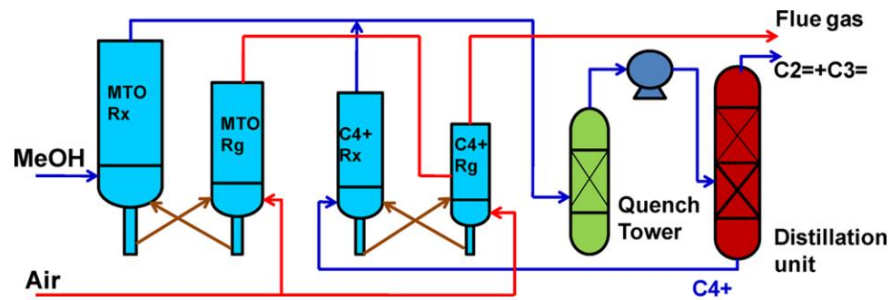


Figura 16. Diagrama del proceso DMTO-II. Reproduced from (64). Copyright 2015 American Chemical Society.

Alternativamente, el proceso puede dirigirse hacia la formación de aromáticos (*Methanol To Gasoline*, MTG), lo cual se consigue mediante la selectividad de forma de la zeolita (8), como la ZSM-5 (10-MR). Una variante es el proceso MTP (*Methanol To Propylene*) de Lurgi, el cual emplea también zeolita ZSM-5, pero en este caso de elevada relación Si/Al. Este hecho dificulta el ciclo catalítico que conduce a etileno y aromáticos, con lo que se obtienen mayores rendimientos a propileno.

2. Objetivos

2. Objetivos

En la introducción se han presentado las diversas posibilidades que se emplean en la actualidad para la producción de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos). A grandes rasgos, se ha expuesto como el craqueo con vapor, a pesar de su elevado coste energético, es el proceso más establecido y ha sido mejorado durante décadas, ofreciendo una gran selectividad hacia la producción de etileno, especialmente partiendo de etano, por lo que su sustitución por rutas catalíticas más favorables plantea unas exigencias muy elevadas a los catalizadores. Por otro lado, el cambio en las tendencias de consumo y de formulación de combustibles (bioetanol-biobutanol, MTBE-ETBE, diésel-gasolina) plantea cambios en la operación y objetivos de las refinerías, lo que unido a cambios en la alimentación en los procesos de craqueo con vapor incide directamente sobre la disponibilidad de olefinas para la industria petroquímica.

En particular, la velocidad a la que crece la demanda de olefinas ligeras en la actualidad lleva a que la combinación tradicional de craqueo con vapor y craqueo catalítico de gasoils sea insuficiente para cubrirla sin generar otros excedentes. Las condiciones cambiantes en los mercados de olefinas, la menor disponibilidad de petróleo y el empeoramiento de su calidad exigen la participación de catalizadores más estables y selectivos, que puedan ser combinados en estrategias de proceso más flexibles para alcanzar una solución satisfactoria. Entre ellos, el desarrollo de nuevos catalizadores ácidos podría encontrar aplicación en múltiples situaciones, desde aditivos para el proceso de FCC, cuya introducción en el pasado supuso una revolución en el modo de trabajar y en las posibilidades del proceso, hasta aplicaciones de valorización de corrientes intermedias ricas en olefinas en procesos de craqueo con vapor, FCC o MTO.

De acuerdo con ello, esta investigación tiene como objetivo explorar nuevos catalizadores que puedan presentar una mayor selectividad a olefinas ligeras que los empleados actualmente en craqueo catalítico, especialmente a propileno, así como una menor transferencia de hidrógeno y aromatización, lo que redundaría en rendimientos mejorados a los productos de interés. Además, este estudio se va a realizar sobre nuevos alimentos de carácter olefínico (C_5^- - C_6^-). Esto permitiría i) poner en valor nuevas corrientes derivadas del petróleo para aumentar la producción olefinas ligeras, ii) mejorar el conocimiento sobre la conversión de olefinas intermedias y ligeras sobre catalizadores zeolíticos ácidos (lo cual es interesante no solo para FCC u otros esquemas de craqueo que se puedan diseñar, sino también para procesos MTH/MTO de creciente importancia), y iii) dada la elevada reactividad de las olefinas comparadas con los

alcanos, esta tesis abre las puertas a intentar trasladar los resultados aquí obtenidos también al craqueo de alcanos, donde las diferencias catalíticas podrían ser incluso mayores.

Para ello, en este trabajo se ha presentado, en el capítulo 1, una pequeña revisión bibliográfica de las tecnologías disponibles para la producción selectiva de olefinas ligeras. A continuación, en el capítulo 3, se plantea un estudio que evidenciará si el proceso puede transcurrir sin limitaciones termodinámicas. En el capítulo 4 se describe el dispositivo experimental puesto a punto para llevar a cabo el estudio del proceso en las mejores condiciones. Necesariamente, los primeros resultados deberán incluir ensayos en blanco de conversión térmica, no catalítica, como punto de partida sobre los que comparar la eficacia de los catalizadores ensayados, los cuales se recogen en el capítulo 5.

En el capítulo 6 se presenta una caracterización general de los materiales ensayados. Seguidamente, se estudia el efecto de las principales variables, tanto catalíticas como de proceso, sobre los resultados del craqueo. Así, en el capítulo 7 se analiza la conversión de penteno sobre zeolitas ZSM-5. Se estudia el efecto de la temperatura, de la presión parcial y la densidad de centros ácidos (relación Si/Al).

En el capítulo 8 se presenta un estudio comparable sobre el efecto de la temperatura, presión parcial y relación Si/Al en el craqueo de hexeno sobre zeolitas ZSM-5. En este caso, se estudian variables catalíticas adicionales, como el tamaño de cristal y, especialmente interesante, la distribución de aluminio en el catalizador. El impacto de esta última sobre el craqueo catalítico (entre otras reacciones) ha empezado a considerarse muy recientemente, por lo que ha despertado gran interés en grupos de investigación de todo el mundo tras la promesa de catalizadores más selectivos. Estos estudios se realizan a presión parcial intermedia, a pesar de su mayor complejidad experimental, con el fin de acercarnos más a las condiciones de la práctica industrial.

En estas condiciones se estudia también el efecto de la estructura de la zeolita empleada como catalizador. En el capítulo 9 se presentan resultados de craqueo sobre la zeolita Theta-1 (estructura TON). Nuestra hipótesis de partida fue que su estructura monodimensional podría minimizar las reacciones indeseadas de transferencia de hidrógeno y, efectivamente, se han obtenido resultados especialmente interesantes en el craqueo de hexeno.

El modelado del craqueo de olefinas realizado, discutido en el capítulo, resulta ser inusitadamente complejo debido a que abarca un rango de temperaturas amplio, incluye experimentos a niveles de conversión elevados y se varía, además, la presión parcial del

alimento. En estas condiciones, un análisis pormenorizado de la cinética, revela la contribución de múltiples factores, los cuales podrían adquirir todavía más relevancia a la hora de escalar un proceso de conversión de olefinas desde la escala de laboratorio.

Por último, estudiamos dos zeolitas para la conversión de hexeno que nunca habían sido reportadas en el craqueo de olefinas. Por un lado, en el capítulo 11 estudiamos una nueva zeolita multiporo (10x12-MR) y bidimensional, la ITQ-64 (65), desarrollada en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Por otro lado, en el capítulo 12 investigamos una zeolita monodimensional de poro grande, la ZSM-12, para la cual se ha desarrollado en el Instituto un método de síntesis que permite prepararla con contenidos de aluminio en red superiores a los reportados previamente (66). A efectos comparativos, también se evalúa la zeolita de poro grande más empleada en el craqueo catalítico actualmente, la zeolita Y.

En base a los resultados previos, especialmente sobre ZSM-5 y Theta-1, es posible plantear esquemas de proceso capaces de acentuar las diferencias introducidas por los catalizadores. Estas propuestas se presentan en el capítulo 13. Alguna variante de estas propuestas resulta haber sido objeto de patente recientemente, demostrando, una vez más, el interés en desarrollar tecnologías de este tipo y las posibilidades de mejora disponibles tanto a nivel de catalizador como de proceso y, especialmente, al combinar ambos.

3. Viabilidad termodinámica del proceso

3. Viabilidad termodinámica del proceso

Un aspecto fundamental y que no siempre se tiene en cuenta al proponer el estudio de un proceso químico es evaluarlo en primer lugar desde el punto de vista termodinámico. Si el proceso no es viable termodinámicamente no podrá transcurrir pese a la introducción de un catalizador muy activo. En efecto, el catalizador podrá modular la velocidad y el mecanismo con que nos aproximamos al equilibrio químico, pero no modificar la composición final del mismo. En este apartado estudiamos hasta qué punto podría avanzar la reacción aplicando una etapa de reacción y veremos qué productos están más favorecidos desde el punto de vista termodinámico.

El cálculo de equilibrios químicos se ha realizado tradicionalmente introduciendo las constantes de equilibrio de reacciones conocidas, lo cual es muy útil para esquemas de reacción sencillos. No obstante, cuando la composición de equilibrio viene determinada por un número elevado de reacciones simultáneas, como ocurre en el craqueo, resulta preferible tratar de minimizar la función de Gibbs del sistema. Recordemos que un sistema químico se encuentra en equilibrio cuando para una presión y temperatura dadas la energía total de Gibbs es mínima con respecto a todo cambio posible. Ambos procedimientos conducen al mismo resultado, aunque con muchos componentes el uso de las constantes de equilibrio se vuelve más tedioso al tener que plantear un esquema de muchas reacciones linealmente independientes (67). El procedimiento se discute ampliamente en la literatura (68). A grandes rasgos, la función a minimizar, a P y T constantes, viene dada por

$$nG(n_iS, T, P) = \sum n_i \Delta G_{fi}^0 + \sum n_i RT \ln P + \sum n_i RT \ln y_i + \sum n_i RT \ln \hat{\phi}_i \quad (1)$$

donde ΔG_{fi}^0 es la energía libre de Gibbs de formación estándar del compuesto A_i , y ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del compuesto i en el gas. Además, esta minimización estará sujeta a los balances de materia de los distintos elementos, en nuestro caso carbono, hidrógeno y helio. A presiones bajas, suele ser posible tratar el gas como un gas ideal, con lo que los coeficientes de fugacidad serían la unidad y no sería necesario considerar el último término en la minimización. No obstante, dado que vamos a emplear un programa especializado para realizar el cálculo, Aspen Plus® V8.0, podemos evaluar los coeficientes de fugacidad sin demasiada complicación por nuestra parte. Adviértase que los balances atómicos introducen restricciones lineales y por tanto el problema se puede abordar mediante el método de los multiplicadores de Lagrange. No obstante, la expresión de la energía total de Gibbs no es lineal en la composición

(menos todavía si consideramos los coeficientes de fugacidad), lo que obliga a un cálculo iterativo. En concreto, haremos uso de los coeficientes de actividad que se derivan de la ecuación de estado de Peng-Robinson, en la que, recordemos, sus parámetros venían expresados en función de las propiedades críticas y del factor acéntrico del componente, y las reglas de mezcla venían expresadas en función de coeficientes de interacción binarios (69). Afortunadamente, todos estos parámetros están incluidos en las amplias librerías de la suite Aspen Plus®.

Respecto al procedimiento empleado, se ha minimizado la función de Gibbs del sistema considerando como posibles componentes todos los hidrocarburos con fórmula empírica C_xH_y , con $0 \leq x \leq 8$ y $2 \leq y \leq 2x + 2$, siendo y número par. Esto incluye alcanos, alquenos, cicloalcanos, cicloalquenos y aromáticos entre C_1 y C_8 . En los resultados presentados no se ha considerado la formación de hidrógeno molecular, pues no esperamos que nuestros catalizadores tengan una elevada actividad deshidrogenante, como se comprueba experimentalmente. La principal diferencia que observamos en el equilibrio al excluir el hidrógeno en el cálculo estriba en una mayor presencia de metano a elevada temperatura, lo cual es necesario para balancear el hidrógeno procedente de la aromatización, principalmente. El resto de tendencias se siguen manteniendo. No se consideraron hidrocarburos más pesados que C_8 , pues termodinámicamente están desfavorecidos a las temperaturas de trabajo si partimos de una molécula C_5 o C_6 . Por tanto, tampoco contemplamos coque en forma de oligómeros más pesados, aunque sí sus precursores, como los BTX.

Equilibrios completos

En la Figura 17a se presentan los resultados del cálculo. Vemos que los aromáticos, especialmente benceno, están muy favorecidos en todo el rango de temperatura. En particular, vemos como la formación de benceno está más favorecida que la de tolueno, y esta a su vez más que la de xilenos. En la Figura 17b se representan en escala logarítmica junto con el resto de hidrocarburos C_1 - C_8 . La figura evidencia que están favorecidos los hidrocarburos de cadena más corta frente a los de cadena más larga, más cuanto más se eleva la temperatura, como era de esperar para un proceso de craqueo. Como se entenderá, la fracción BTX se ha descontado de los correspondientes C_6 - C_8 por su especial interés. Resulta llamativo el que la fracción C_8 esté más favorecida que la fracción C_7 . Esto se debe a que comprende también otros aromáticos que no hemos representado por separado, como el etilbenceno, estireno y vinilbenceno que,

aunque mucho menos favorecidos que los BTX, también se benefician de la estabilidad adicional por su aromaticidad.

En la Figura 18 se desglosan algunos compuestos adicionales de interés. En particular, llama la atención como las olefinas, termodinámicamente, están desfavorecidas a temperaturas bajas, más cuanto más corta es su longitud de cadena. Ello explica, por ejemplo, la necesidad de temperaturas muy elevadas para producir etileno en el craqueo térmico de etano. Afortunadamente, la formación de propileno frente a propano ya está favorecida en nuestras condiciones por encima de unos 400 °C (Figura 22). Vemos también que, aparentemente, los butenos están más desfavorecidos termodinámicamente que el propileno, estando el etileno más favorecido. Por otro lado, hay que remarcar que, aunque el cambio en la presión parcial afecta los valores particulares representados, las tendencias observadas con la temperatura se preservan. Del mismo modo, el cambio de alimentación de penteno a hexeno tiene un efecto similar a aumentar la fracción molar de alimento en un factor 6/5, dado que ambas moléculas poseen idéntica relación H/C.

En la Figura 19 se desglosa cual sería la distribución de equilibrio entre los butenos, más adelante se comparará con los resultados experimentales. En las figuras 20 y 21 se muestran las relaciones molares propileno/etileno (P/E) y propileno/butenos (P/B) de equilibrio. Vemos que presentan tendencias opuestas con la temperatura y con la presión parcial. Ello sugiere la necesidad de un compromiso para maximizar la producción de propileno. Afortunadamente, con los tiempos de contacto empleados las relaciones P/E y P/B encontradas experimentalmente en presencia de catalizador son superiores a estas relaciones de equilibrio, como se verá más adelante. Al aumentar los tiempos de contacto la evolución se aproxima a dichas tendencias, lo cual explica que típicamente se prefieran tiempos de contacto cortos en el craqueo selectivo hacia propileno. En la presente tesis también proponemos algún esquema explotando los valores de equilibrio (capítulo 13). Estas relaciones de equilibrio también explican los abruptos descensos de selectividad a propileno observados a conversiones próximas al 100 % con diferentes tiempos de contacto y que no siempre se atribuyen correctamente en la literatura.

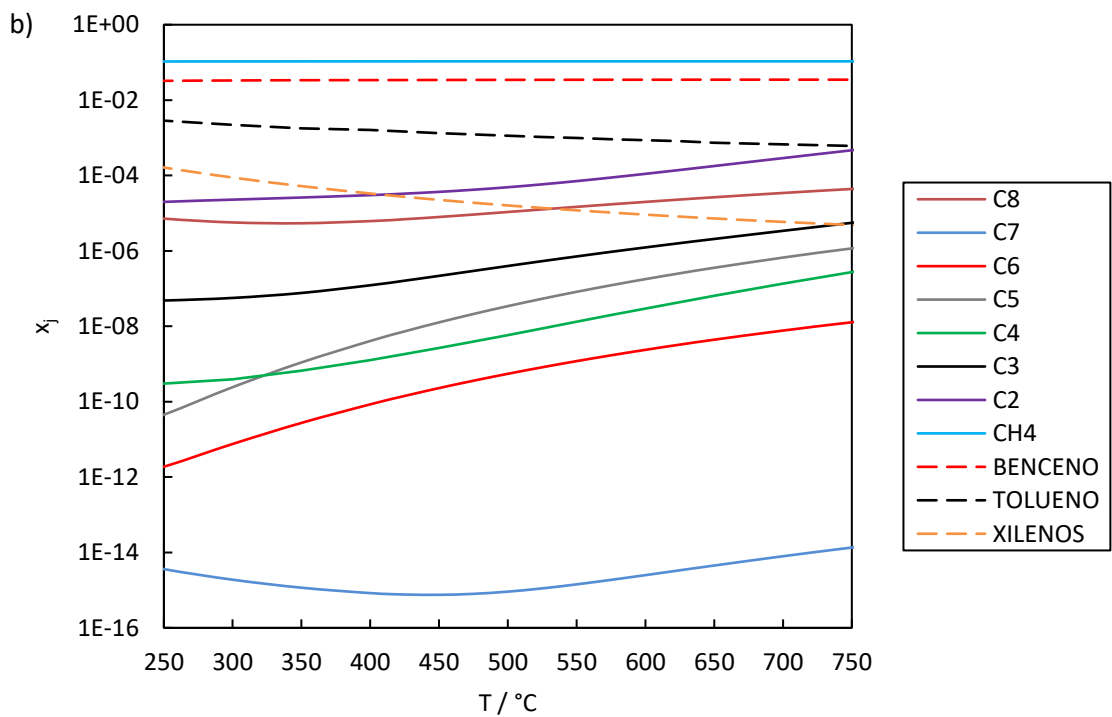
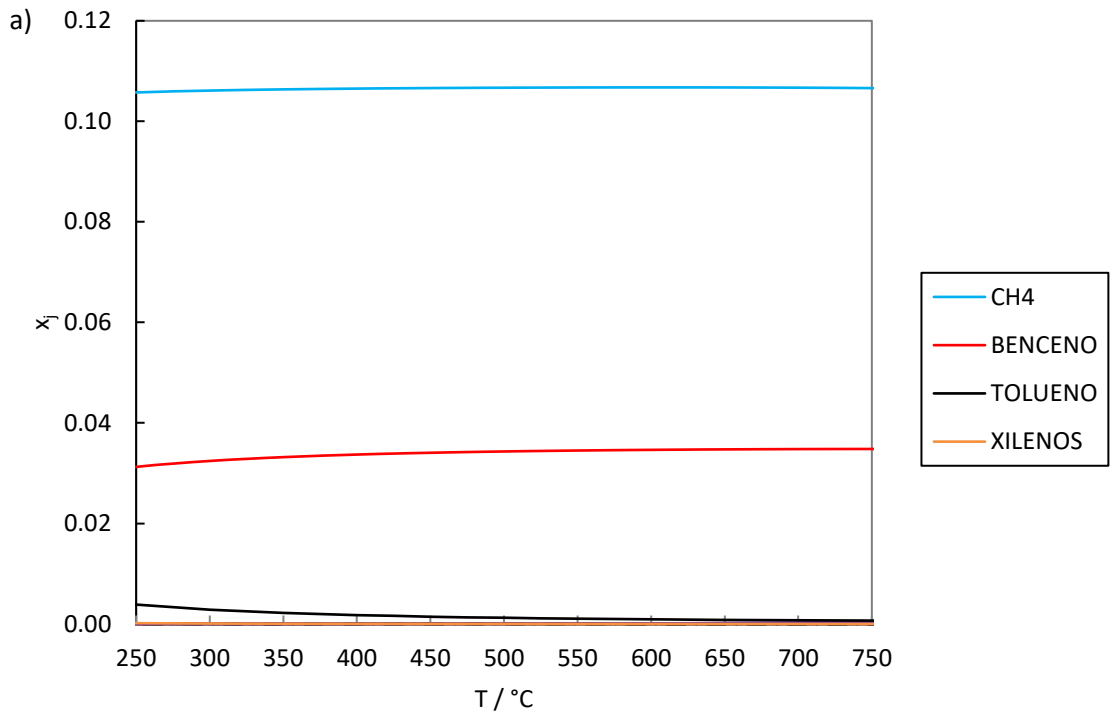


Figura 17. Composición de equilibrio de hidrocarburos C₁-C₈ (no H₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio.
P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.

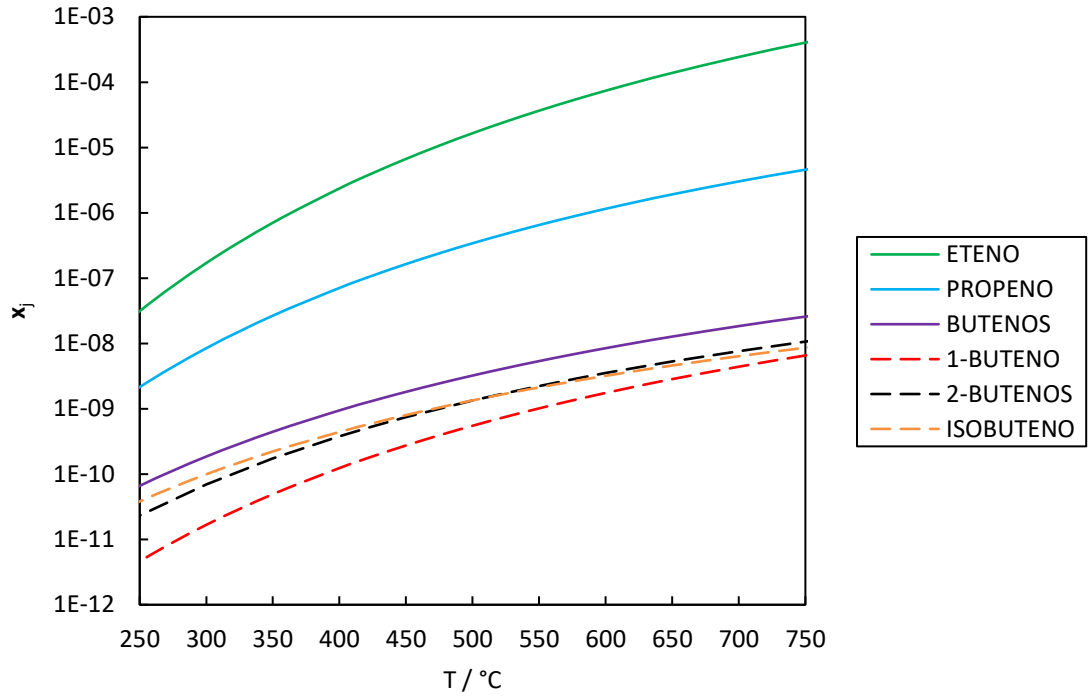


Figura 18. Detalle de las olefinas C₁-C₄ en el equilibrio de C₁-C₈ (no H₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio. P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.

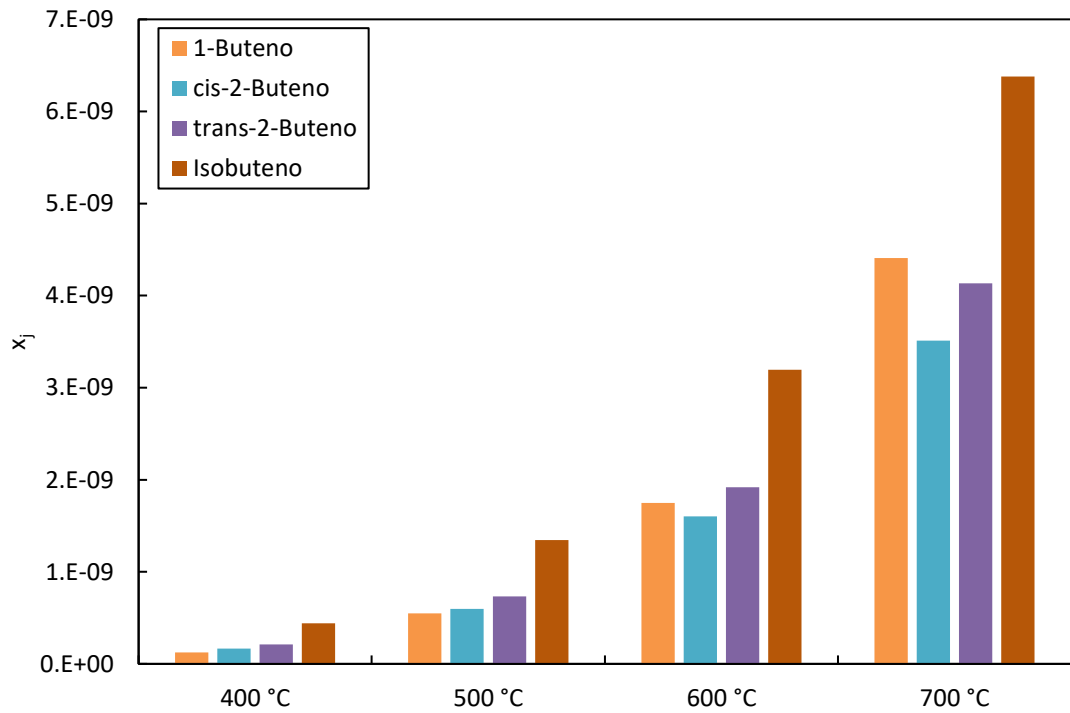


Figura 19. Detalle de los butenos en el equilibrio de C₁-C₈ (no H₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio. P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.

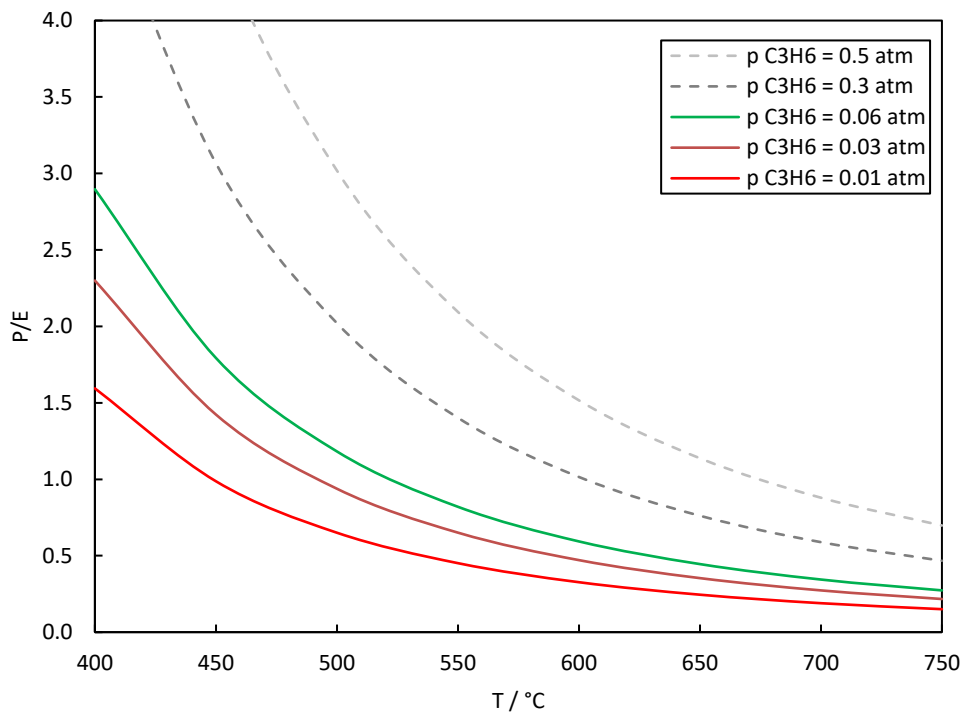


Figura 20. Relación molar propileno/etileno de equilibrio en función de la presión parcial de propileno en el equilibrio.

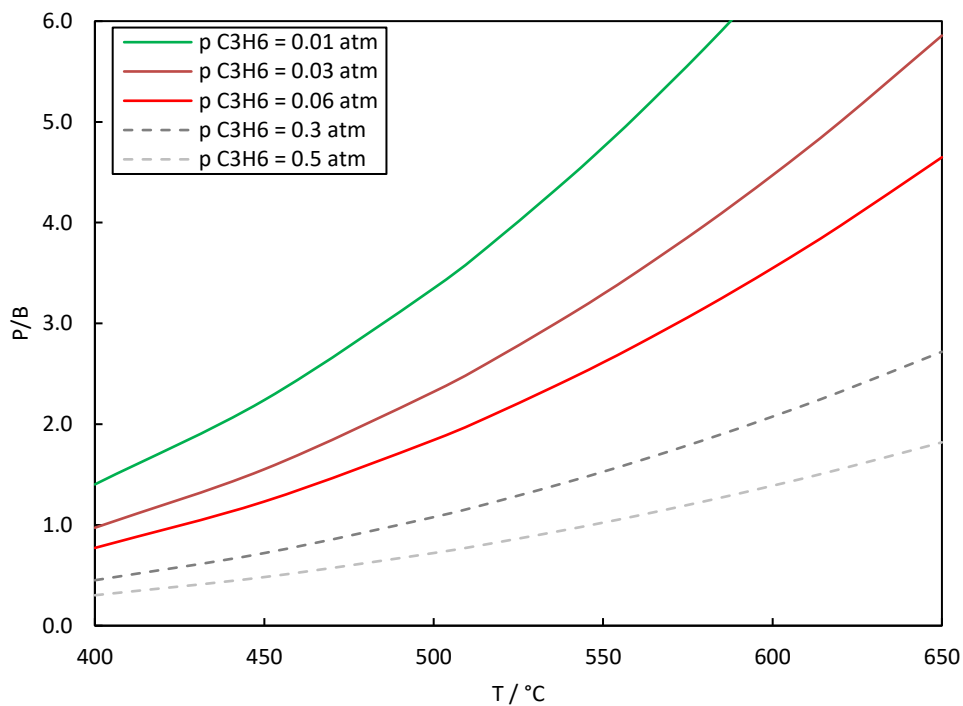


Figura 21. Relación molar propileno/butenos de equilibrio en función de la presión parcial de propileno en el equilibrio.

No obstante, resulta interesante advertir que desde el punto de vista termodinámico los arenos no son realmente las especies más favorecidas. Esto se evidencia en la Figura 22, donde se representa la energía libre de formación estándar de algunos compuestos que intervienen en los equilibrios calculados. Por un lado, observamos como los compuestos más cortos están favorecidos a temperaturas altas. Igualmente, la producción de olefinas frente a parafinas estaría favorecida al aumentar la temperatura. Ello explica, alternativamente, que en procesos de oligomerización, Fischer Tropsch o alquilación se intente trabajar a la temperatura más baja que permita el catalizador para así lograr mayores rendimientos a moléculas de mayor tamaño (70). Por otro lado, observamos cómo, termodinámicamente, el metano condiciona en gran medida la composición de equilibrio alcanzada. Recordemos que, además, el sistema ha de satisfacer restricciones estequiométricas, tal como habíamos apuntado en la descripción del método. Así, los arenos aparecen en alta proporción en nuestros cálculos porque los balances atómicos de carbono e hidrógeno requieren especies con bajo contenido en hidrógeno para compensar la formación de metano ($H/C = 4$) y, de entre las especies que hemos considerado, los BTX resultan ser los más adecuados ($H/C = 1$ en el caso del benceno), pues la aromaticidad hace que la energía libre de formación no sea mucho más elevada que la de las parafinas (compárese por ejemplo benceno y ciclohexano en la Figura 22). A medida que especies ligeras con alto contenido en H, como hidrógeno, metano o etano, son removidos del sistema bajo consideración, la formación de aromáticos en el equilibrio decae rápidamente. Estos resultados son coherentes, por ejemplo, con las observaciones reales de depósitos fósiles, los cuales suelen contener gases ricos en metano, así como especies con alto contenido en carbono como BTX, aunque también moléculas más pesadas como asfaltenos o incluso carbón a medida que la edad del depósito aumenta y la distribución de productos se aproxima más a la que favorece la termodinámica (71).

En definitiva, los cálculos demuestran que termodinámicamente es posible convertir las olefinas intermedias a otros productos. Sin embargo, la distribución de equilibrio no es la que tiene mayor valor añadido y por ello resulta necesario emplear catalizadores que nos permitan actuar cinéticamente sobre rutas de reacción que transcurran a través intermedios de mayor valor añadido, como las olefinas ligeras.

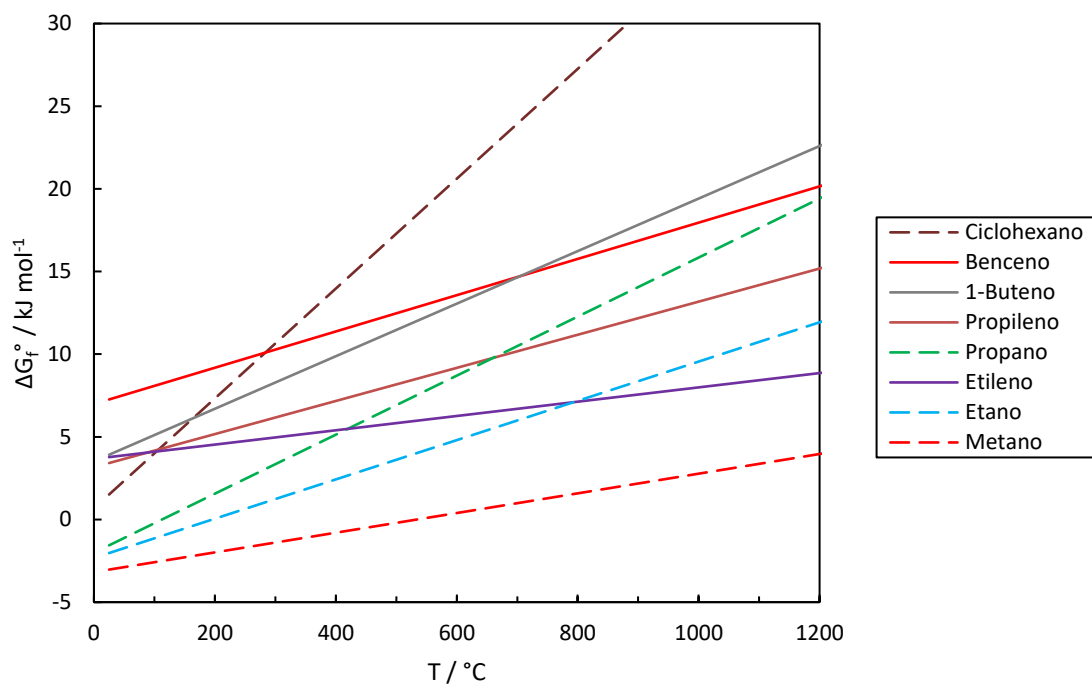


Figura 22. Energía libre de formación estándar de algunos compuestos en función de la temperatura (72).

4. Reactivos, materiales y métodos

4. Reactivos, materiales y métodos

4.1. Reactivos

Para los resultados presentados en esta tesis se empleó 1-hexeno ($\geq 99\%$) y 2-penteno (mezcla de *cis*- y *trans*-2-penteno, $\geq 99\%$) adquiridos a Sigma Aldrich. Estos reactivos se craquearon sin purificación adicional. El helio (99.999%) empleado como diluyente lo suministró Carburos Metálicos (Air Products and Chemicals).

4.2. Catalizadores

En esta tesis se exploró una variedad de zeolitas como catalizadores de craqueo de olefinas de longitud de cadena intermedia. Algunas de estas se adquirieron a Zeolyst International, el resto se sintetizaron en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), tal como se indica en la Tabla 4. En el capítulo 6 se evalúan algunas de las propiedades de estos materiales.

Tabla 4. Origen de los catalizadores empleados en esta tesis.

Muestra	Origen	Red	Si/Al
CBV-3024E	Comercial	MFI	13.1
CBV-5020	Comercial	MFI	20.7
CBV-8020	Comercial	MFI	29.8
CBV-28014	Comercial	MFI	114
3546	Laboratorio	MFI	12.3
3889	Laboratorio	MFI	14.3
nano-ZSM-5	Laboratorio	MFI	31.1
Theta-1	Laboratorio	TON	44
Treated Theta-1	Laboratorio	TON	46
ITQ-64	Laboratorio	PREFER	56.4
ZSM-12	Laboratorio	MTW	37.0
CBV-500	Comercial	FAU	2.5

4.3. Preparación de los catalizadores

Para su aplicación, los catalizadores se prensan preferentemente en forma pastillas de al menos 2 mm de espesor bajo una tensión uniaxial de 1000 kg cm^{-2} durante 60 s, tras lo cual se molturan y tamizan como partículas de 0.3-0.5 mm. Estos tamaños de partícula son del orden de los empleados tradicionalmente en el craqueo de alcanos, pues llevan a un factor de eficacia intrapartícula próximo a la unidad. A su vez, esta presión se ha comprobado que no afecta a la estructura cristalina del material, como se puede observar en la Figura 23. Vemos que no se aprecia un deterioro de la estructura, ni siquiera a las presiones más elevadas de 3200 kg cm^{-2} . Cuantitativamente, podemos evaluar las cristalinidades relativas al material de partida en base a la intensidad de las difracciones según se describe en la norma ASTM D 5758. De acuerdo con ello integramos las áreas de pico entre 22.5 y 25.0° y calculamos la relación a su valor en el material de partida (Procedimiento A). Las cristalinidades relativas así evaluadas toman unos valores del 97.5 y 96.2 % para los materiales prensados a 1600 y 3200 kg cm^{-2} durante 30 s, respectivamente. Otro procedimiento de la misma norma y que suele ser bastante utilizado (Procedimiento B) propone evaluar la cristalinidad relativa como la relación de alturas de pico de la difracción a 24.3° . En este caso las cristalinidades relativas serían del 93.9 y 89.9 %, para los materiales prensados a 1600 y 3200 kg cm^{-2} .

Respecto al procedimiento de activación, el material se introduce en el sistema en forma amónica, por lo que es necesaria una calcinación para descomponer el catión y tener el material en la forma protónica deseada. El programa de activación fue desarrollado previamente en el Departamento de Ingeniería Química (Universitat de València) para este tipo de materiales. Se realiza bajo flujo de He siguiendo una secuencia de rampas a velocidades de calentamiento decrecientes. La temperatura final del programa fue de 550°C , la cual se mantuvo durante 1 hora. Debido al retraso de transporte que existe en la transmisión de calor entre las paredes del horno y el punto de medida de la temperatura en el centro del lecho catalítico se opta, para este tratamiento, aplicar un control por realimentación sobre la temperatura de la pared del horno. Una vez finaliza el programa se conmuta el control sobre la temperatura en el lecho y se ajusta la consigna al valor deseado.

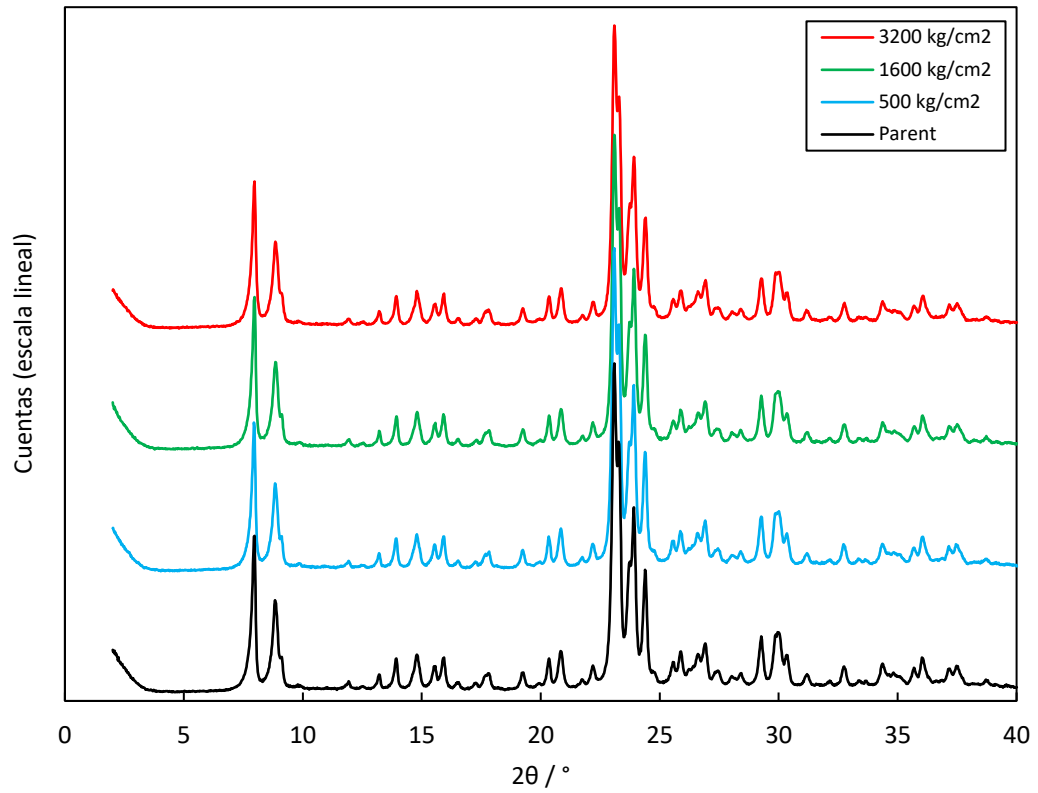


Figura 23. Difractogramas de polvo de la zeolita ZSM-5 (CBV-3024E) tras ser prensada a diferentes presiones.
Radiación Cu K_α, geometría θ:θ.

4.4. Dispositivo y procedimiento experimental

Para llevar a cabo la evaluación de los catalizadores en el craqueo de olefinas de longitud de cadena intermedia es necesario disponer de un montaje experimental apropiado que permita una alimentación y un acondicionamiento fiable, una zona de reacción en condiciones lo más controladas posible, y un sistema de análisis suficientemente sensible y versátil para lidiar con las mezclas de hidrocarburos muy complejas que se originan en los procesos de craqueo.

En la Figura 24 se representa el diagrama de flujo de proceso del dispositivo experimental utilizado. Por un lado, se emplea helio de alta pureza como diluyente en el proceso. Dado que nuestro interés es estudiar el comportamiento cinético de los catalizadores, la dilución es favorable para reducir la velocidad de reacción. Esta reducción debe de ser más acusada sobre las reacciones bimoleculares, como las de transferencia de hidrógeno, que son las que queremos limitar. Asimismo, la dilución limita los efectos térmicos en un volumen dado, lo cual es favorable para mantenernos próximos a un régimen isoterma. Disponemos de dos controladores de flujo en paralelo (Unit Instruments UFC-1100) de 200 y 20 cm³ min⁻¹ de N₂ (STP), respectivamente. Adviértase que la operación se realiza a caudales relativamente elevados para aproximarnos al flujo de pistón y para minimizar la resistencia a la transferencia de materia externa a la partícula de catalizador.

Este caudal de helio se hace pasar a través de un lecho desecante de drierita (CaSO₄) para retener las posibles trazas de agua que pueda contener, pues son bien conocidos los efectos de desaluminación que esta puede ejercer sobre los catalizadores a las temperaturas relativamente altas del craqueo (73).

A continuación, el helio llega al precalentador-mezclador. Este contiene un relleno de anillos de vidrio de cuarzo de 5 x 5 mm que favorecen el intercambio de calor y la mezcla con la corriente de olefina. El precalentador dispone de una vaina de cuarzo coaxial que aloja el termopar de control. Una temperatura habitual son 320 °C. Esta temperatura se controla mediante un PID, cuyo voltaje eficaz de salida está limitado a unos 80 V para prolongar la vida del elemento.

La olefina se inyecta al precalentador en fase líquida mediante una de las bombas perfusoras (Cole Parmer 74900 Series o Braun Perfusor Secura FT). El líquido resbala sobre la vaina del termopar, lo que permite una vaporización continua y un caudal uniforme.

Seguidamente, la mezcla llega al reactor, el cual dispone también de un termopar de control coaxial a la altura del lecho catalítico. El reactor está construido en vidrio de cuarzo con

dimensiones de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 300 mm de longitud. El lecho se prepara habitualmente con 0.5 g de SiC en la zona inferior, 1.5 g de SiC en una capa intermedia en la cual se diluye el catalizador, y 0.5 g de SiC en la zona superior. El SiC resulta muy conveniente como diluyente debido a su comportamiento inerte en las reacciones de craqueo, la ausencia de impurezas y su elevada conductividad térmica que ayuda a mantener la temperatura del lecho más uniforme. Se emplea SiC con un diámetro de tamiz 0.7-1 mm. Estos valores mantienen la pérdida de carga en un valor mínimo y permiten un factor de eficacia para los macroporos próximo a la unidad.

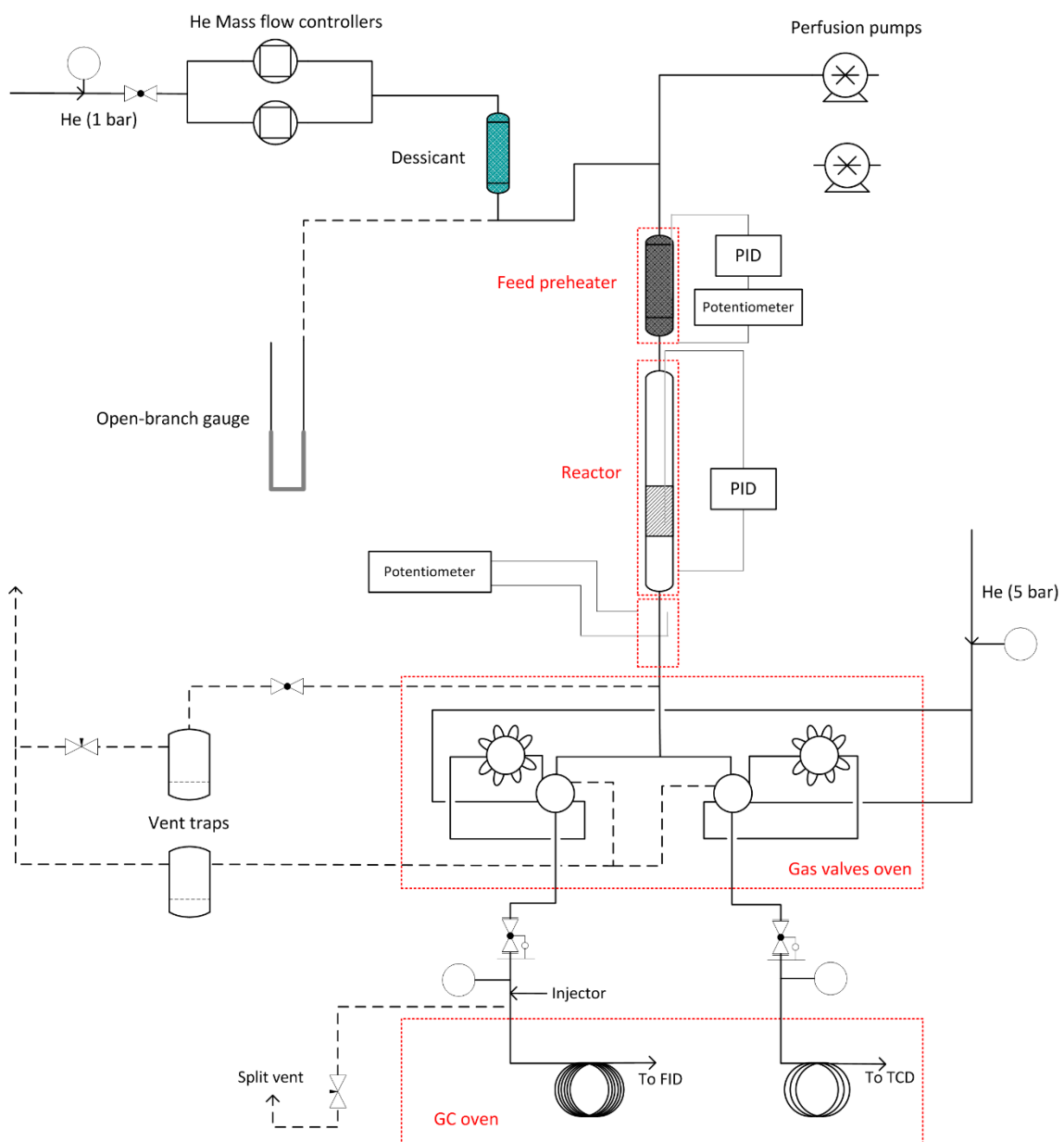


Figura 24. Diagrama de flujo de proceso del dispositivo experimental empleado.

El reactor está alojado en un horno eléctrico que permite calentar sus paredes hasta 750 °C. En las condiciones de trabajo habituales, la diferencia de temperaturas entre la pared del horno y el interior del lecho catalítico es de unos 30-50 °C según la consigna. Este dato es interesante para alternar el control entre la temperatura de la pared del horno y el interior del reactor, durante el acondicionamiento del catalizador y la reacción, respectivamente.

La salida del reactor se mantiene a una temperatura suficiente para evitar condensaciones, típicamente 170-180 °C, mediante una cinta calefactora y un potenciómetro. El reactor posee un diseño especial con una transición vidrio-metal que permitiría aumentar más esta temperatura en el caso de trabajar con cargas muy pesadas (hasta 250 °C), lo cual no se puede conseguir con otros diseños de laboratorio.

La pérdida de carga en el sistema viene condicionada por el flujo a través de la válvula de gases y la válvula multiloop. Dados los caudales relativamente altos empleados, parte del efluente se divide y se lleva a venteo, lo cual se puede regular mediante una válvula de aguja. Habitualmente, el reactor opera entre +42 y +46 mmHg manométricos. La presión se evalúa con un manómetro de Hg de rama abierta. Las ventajas de éste son una buena sensibilidad y un tiempo de respuesta rápido para detectar la posible aparición de pulsos durante la vaporización de las olefinas. El horno de válvulas se mantiene a 150 °C, adecuados para mantener vaporizadas las mezclas que manejamos.

El efluente que no se ha desviado llena 2 válvulas multiloop en paralelo. Estas válvulas poseen 8 loops de 250 µL cada una, permitiendo almacenar muestras a tiempos programados y obtener información realista incluso de tiempos de reacción muy cortos. En el momento de la inyección, los loops alimentan a las columnas del cromatógrafo (Varian 3400). Estas son una columna de relleno Hayesep D 2m x 1/8", la cual conduce a un detector TCD para la determinación de H₂, y una columna capilar Petrocol DH de 100 m x 0.25 mm x 0.5 µm que alimenta a un FID para la determinación del resto de hidrocarburos. Para armonizar los resultados de ambos detectores, en particular la señal del H₂, se atiende a las áreas corregidas de metano, etileno, etano, propileno y propano, los cuales se cuantifican en ambos detectores, y se aplica una relación promedio.

Este dispositivo compacto ofrece una alternativa a los sistemas convencionales en los que se recoge, por una parte, una muestra acumulada de líquidos condensados y por otra, la muestra de gases correspondiente, lo que fuerza a prolongar el experimento el tiempo necesario para disponer de una cantidad de muestra suficiente, trabajándose obligatoriamente con valores acumulados. Por otra parte, el dispositivo evita el inconveniente de trabajar con sistemas en los

que los balances de materia pueden estar sujetos a pérdidas de componentes como resultado de condensaciones incompletas o evaporación parcial de muestras.

5. Craqueo térmico de olefinas

5. Craqueo térmico de olefinas

5.1. Craqueo térmico de 2-penteno

Antes de evaluar el efecto catalítico en el craqueo de las olefinas se llevaron a cabo experimentos de craqueo térmico. En estos casos se mantuvo la carga de diluyente (SiC) en el reactor para mimetizar las condiciones de flujo en presencia de catalizador. Estos experimentos tienen interés, por un lado, para determinar la línea base de actividad que cabría esperar y también para identificar los efectos de selectividad que el catalizador puede introducir.

La olefina empleada en este apartado es el 2-penteno. Esta olefina tiene un punto de ebullición bajo (37 °C) y puede estar presente en concentraciones importantes en las corrientes que se desea valorizar, por lo que es un alimento modelo conveniente en este punto. Se alimenta como una mezcla de isómeros *cis*- y *trans*-, aunque la isomerización transcurrirá hacia el equilibrio a temperaturas menores que las que se requieren para empezar el craqueo. Esto se ilustra en la Figura 25, donde se ha representado la conversión obtenida experimentalmente a diferentes temperaturas. Se repitieron varios análisis a distintos TOS para asegurar que la conversión ha alcanzado el estado estacionario. Adviértase que el tiempo espacial se modifica ligeramente con la temperatura de reacción, ya que se alimenta un caudal másico constante del mismo modo que en los experimentos en presencia de catalizador.

En la Figura 25 se ha desglosado la conversión a productos de isomerización y la conversión a otros productos distintos de los isómeros C₅H₁₀. Esta última incluye los productos de craqueo y de transferencia de hidrógeno y es la que consideramos a lo largo de la tesis al hablar de conversión. Para cuantificar la isomerización, en esta figura se asumió que el alimento está compuesto por 2-penteno puro. Vemos que a temperaturas bajas (400-500 °C) apenas hay craqueo propiamente, pero la composición de isómeros C₅H₁₀, especialmente isómeros de doble enlace (v. abajo), sí se modifica de acuerdo con la termodinámica.

Los isómeros del *trans*-2-penteno comprenden el 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, *cis*-2-penteno, 2-metil-2-buteno y ciclopentano, si bien es cierto que la isomerización del doble enlace se desarrolla cinéticamente con mayor facilidad que la isomerización de cadena. Además, a diferencia del mecanismo catalítico, el mecanismo radicalario no tiene preferencia por formar ramificaciones. Esto se comprueba fácilmente al comparar las figuras 26 y 27. Las distribuciones de equilibrio presentadas en este apartado han sido calculadas considerando únicamente los compuestos que aparecen representados en cada una de las

figuras. No obstante, la relación *trans*-/*cis*- de equilibrio apenas cambia al considerar más isómeros a una temperatura dada.

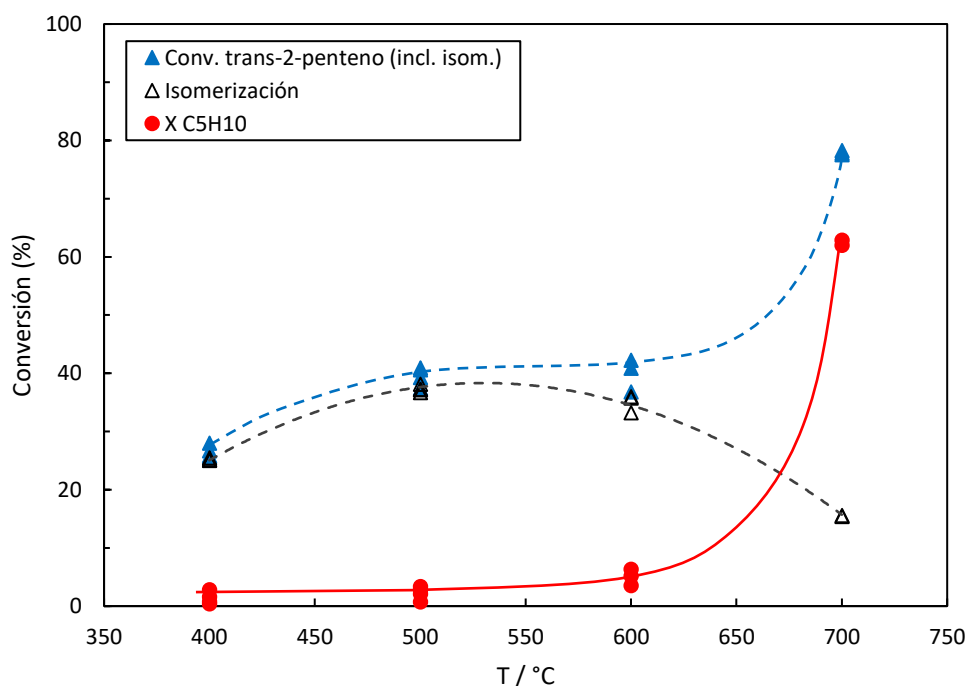


Figura 25. Craqueo térmico de 2-penteno. $\tau_v = 1.4\text{-}2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

Vemos que experimentalmente ni siquiera a 600 °C se alcanza una composición próxima a la del equilibrio entre todos los isómeros C₅H₁₀. Sin embargo, si nos fijamos sólo en los isómeros de doble enlace (1-penteno, *cis*-2-penteno y *trans*-2-penteno) vemos que a cualquiera de las temperaturas estamos más próximos a la distribución más favorecida termodinámicamente, la cual se representa en la Figura 27b. Más todavía, la distribución de los diastereoisómeros *cis*- y *trans*- es bastante próxima a la del equilibrio a partir de 500 °C (Figura 27c).

Aquí hay que tener presente que los equilibrios son, por definición, reversibles, y que si el enfriamiento (*quenching*) de los productos de reacción no es muy rápido en comparación con las velocidades de isomerización, dichas reacciones podrían verse revertidas –en mayor o menor extensión– de acuerdo con el equilibrio. A modo de ejemplo, la distribución experimental de diastereoisómeros a 500 y 600 °C coincide más bien con la distribución de equilibrio entre 300 y 400 °C. Así, uno podría plantearse si estas reacciones de diastereoisomerización son tan rápidas como para verse revertidas durante el enfriamiento en nuestro equipo. Si fuese así, uno esperaría que la relación *trans*-/*cis*-2-penteno fuese similar en los todos los casos, pero no lo es. Sin embargo, podría haber otro factor adicional en la interpretación, y es que los gradientes de temperatura (°C m⁻¹) en el reactor y a la salida pueden cambiar con la consigna de temperatura

del horno. Por tanto, el tiempo de residencia a cada temperatura sería algo diferente y ello podría afectar a la distribución de isómeros en diferente extensión. En particular, vemos que para una temperatura de consigna de 700 °C la distribución de los diastereoisómeros del 2-penteno es próxima a la del equilibrio a unos 600 °C, lo que podría evidenciar un enfriamiento más brusco en este caso. Por el contrario, la formación de 1-penteno está controlada cinéticamente y sigue lejos del equilibrio, por lo que la reacción por la que se forma se vería, en todo caso, menos revertida durante el enfriamiento del efluente.

Otra posibilidad sería que, sencillamente, no se alcanzase el equilibrio entre los isómeros, en cuyo caso la composición *trans/cis*- del alimento tendría cierto efecto sobre la relación observada. La situación se puede esclarecer al comparar estos resultados de isomerización con aquellos en presencia de catalizador (v. Figura 56). Como se verá en el capítulo siguiente, el catalizador sí lleva a una distribución de isómeros muy próxima a la del equilibrio a la temperatura del lecho. Ello evidencia que la reversibilidad de las isomerizaciones no juega un papel importante en nuestros resultados y que en condiciones de craqueo térmico con los tiempos de residencia empleados sólo se consigue una aproximación parcial al equilibrio entre los isómeros del 2-penteno. La situación con el hexeno es similar, como se verá en el apartado siguiente.

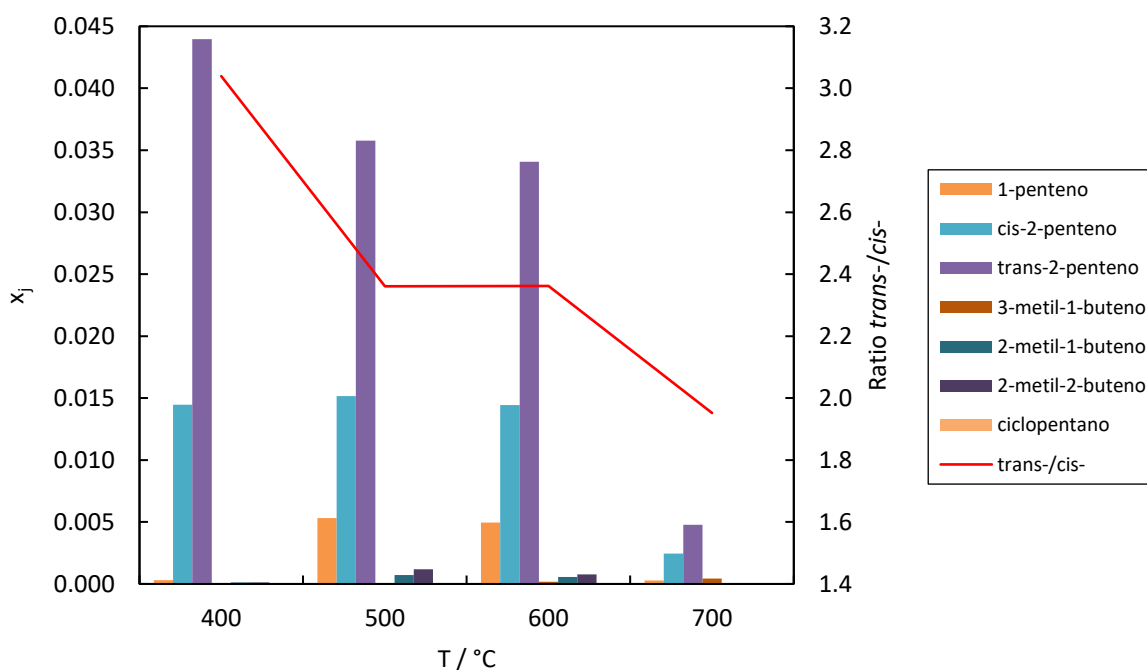


Figura 26. Distribución experimental de isómeros del 2-penteno. $\tau_v = 1.4\text{-}2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

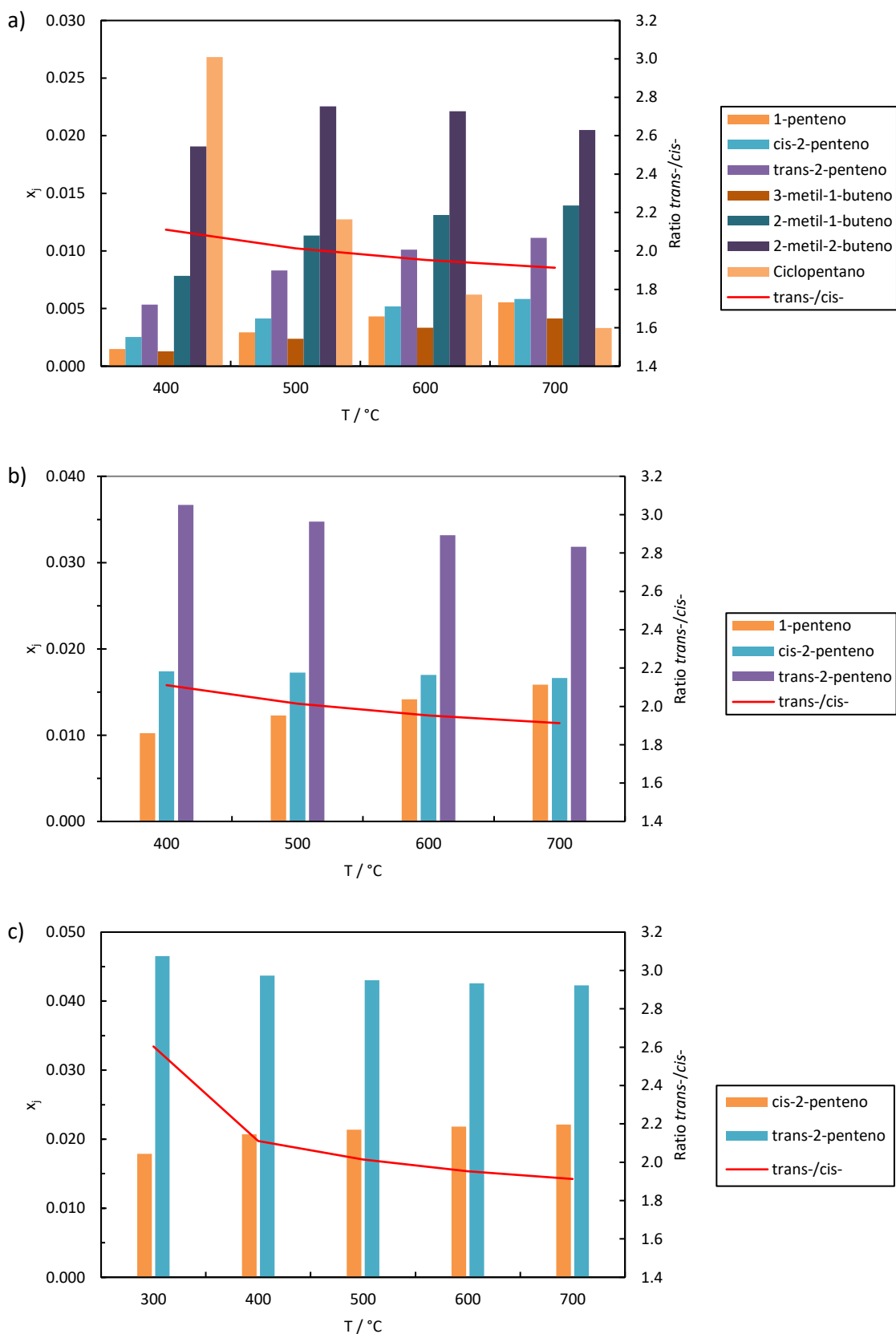


Figura 27. Distribuciones de equilibrio de a) todos los isómeros, b) isómeros de doble enlace y c) diastereoisómeros del 2-penteno. Alimento = 6.44 % molar de 2-penteno en helio. P = 1.013 bar, EOS Peng-Robinson.

En la Figura 25 hemos visto que necesitamos temperaturas en exceso de 600 °C para empezar a craquear térmicamente la olefina, por debajo básicamente tiene lugar la diastereoisomerización y algo de isomerización de posición del doble enlace en el sentido que determina la termodinámica. Así, el estudio anterior se completó evaluando la influencia del tiempo espacial sobre el craqueo térmico de 2-penteno, centrándonos en la región de temperaturas de 600-700 °C, en la que se tienen conversiones intermedias (v. Figura 25). Para ello, se varió el caudal total manteniendo la presión parcial de hidrocarburo en el alimento. El efecto observado sobre la conversión se presenta en la Figura 28. Resulta interesante observar como la extrapolación a conversión cero parece ocurrir a un tiempo espacial mayor que cero, especialmente a 600 °C. Ello sugiere que el volumen en el cual se desarrolla la reacción puede estar ligeramente sobreestimado. Esto puede deberse, por un lado, a que el mecanismo de craqueo térmico requiere cierto tiempo para que se desarrollen reacciones de iniciación y a partir de las cuales pueda propagarse la reacción y, por otro lado, a la presencia de gradientes térmicos en los extremos del horno, así como el quencheo que puede ejercer el carburo de silicio y la frita dentro del reactor sobre los radicales.

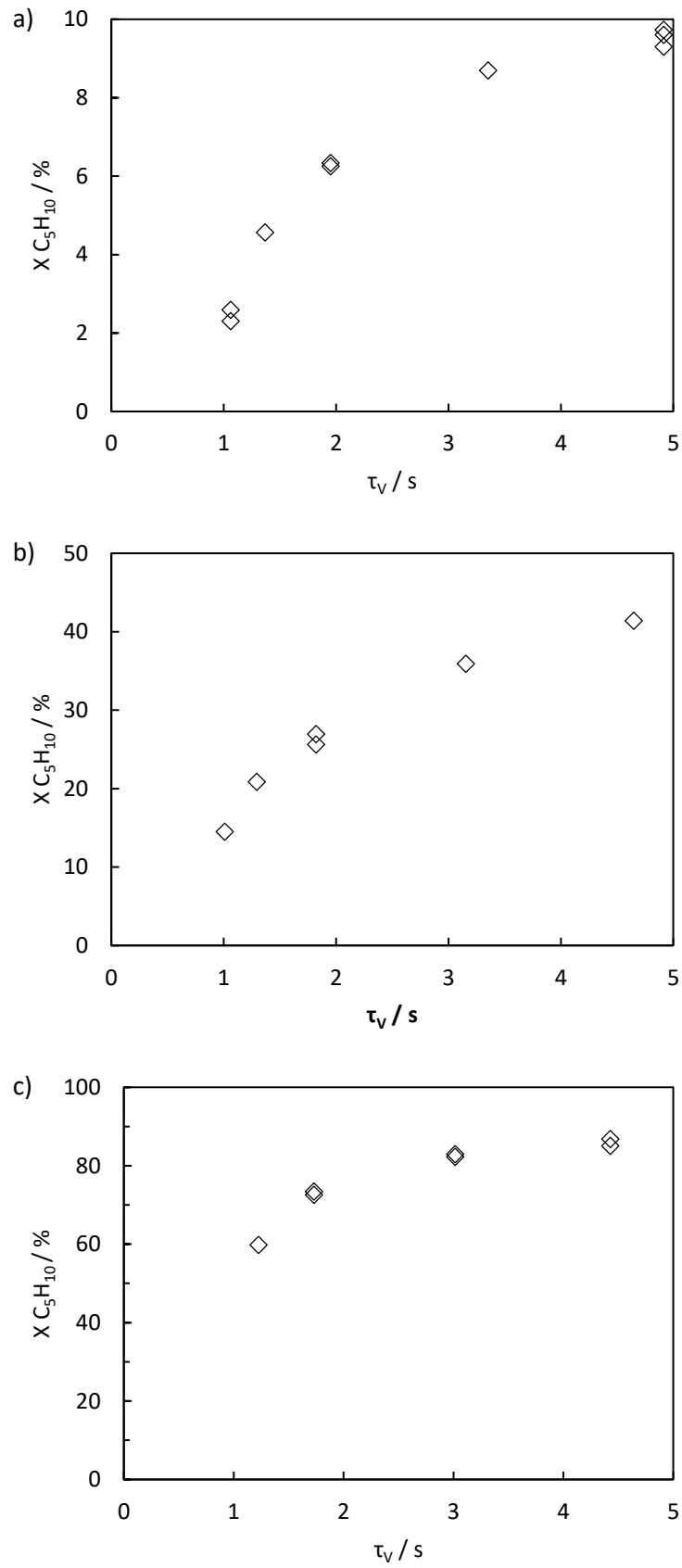


Figura 28. Efecto del tiempo espacial sobre la conversión de 2-penteno a a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C.
 $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

A partir de los resultados de la Figura 28 y de aquellos a menor temperatura (Figura 25) es posible tratar de estimar un valor para la energía de activación en el craqueo térmico de 2-penteno. Este dato sería interesante en comparación con el obtenido en presencia de catalizador. Para estimarlo, se asumirá que el reactor se comporta como un reactor ideal de flujo de pistón y que la cinética es de primer orden. En estas condiciones, la constante cinética k puede evaluarse como:

$$k = -\frac{1}{\tau_V} \ln(1 - X) \quad (2)$$

siendo τ_V el tiempo espacial (V/Q_{V0}). Si la dependencia de k con la temperatura es de tipo Arrhenius ($k = k_0 \exp(-E_a/RT)$), entonces una representación de $\ln(k)$ frente a $1/T$ debería ser una recta de pendiente $-E_a/R$. Esta representación se muestra en la Figura 29. Sin embargo, vemos que la dependencia es claramente diferente a temperaturas bajas y altas. Esto apunta a que hay un cambio en el mecanismo de reacción térmico con la temperatura. La pequeña conversión a temperaturas bajas proviene de reacciones de transferencia de hidrógeno, mientras que a temperaturas altas las reacciones de craqueo son las predominantes. De acuerdo con los ajustes de la Figura 29, la energía de activación promedio entre 400 y 600 °C sería de unos 38 kJ mol⁻¹, valor que se incrementaría hasta los 224 kJ mol⁻¹ entre 600 y 700 °C. Este último valor es del orden de los que se encuentran en la literatura en la pirolisis de hidrocarburos (74, 75).

Sin embargo, también vemos que, a una temperatura dada, $-1/\tau_V \cdot \ln(1-X)$ varía ligeramente con el tiempo espacial, lo cual no debería ser el caso si la cinética es efectivamente de primer orden. En este sentido, se puede intentar ajustar un modelo cinético más riguroso teniendo en cuenta la expansión volumétrica asociada a la reacción de craqueo. En este caso:

$$k \tau_V = -[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X) + \varepsilon X] \quad (3)$$

donde ε es el coeficiente de expansión volumétrica:

$$\varepsilon = x_0 \cdot \delta \quad (4)$$

siendo δ el aumento estequiométrico en el número de moles observado a la salida del reactor por cada mol de alimento reaccionado (23). En este caso, una representación de $-[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X) + \varepsilon X]$ frente a τ_V debería ser una recta que pasa por el origen con pendiente k . Los resultados se presentan en la Figura 30. Vemos, no obstante, que el modelo

sigue sin aportar una descripción totalmente satisfactoria. En efecto, dada la baja concentración del alimento ($x_0 = 0.065$), los valores del coeficiente de expansión ϵ observados son bajos ($\epsilon = 0.04-0.07$) por lo que su impacto sobre el modelo es muy pequeño. En el apartado siguiente se reportan desviaciones similares observadas en el craqueo térmico de 1-hexeno y se intenta aportar una posible explicación. En cualquier caso, conviene remarcar la baja conversión (<3 %) alcanzada por vía térmica a 500 °C, condiciones en las que ensayaremos los catalizadores habitualmente sin haber de preocuparnos por que la contribución térmica enmascare los resultados.

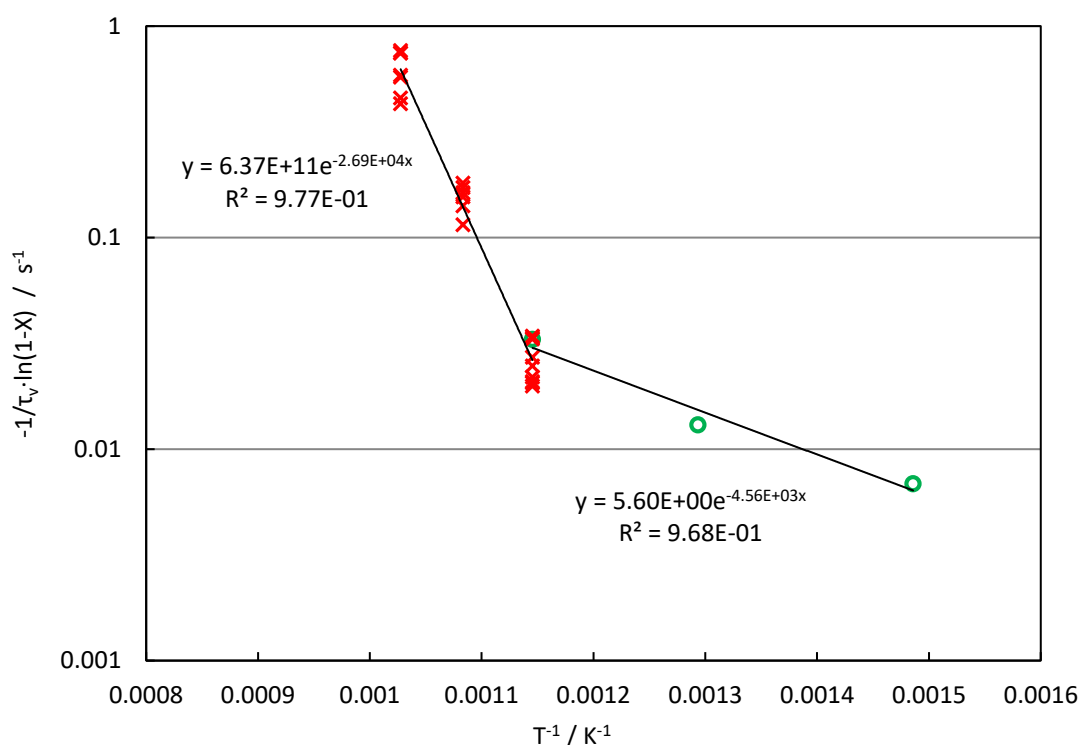


Figura 29. Estimación de la energía de activación de la conversión térmica de 2-penteno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).

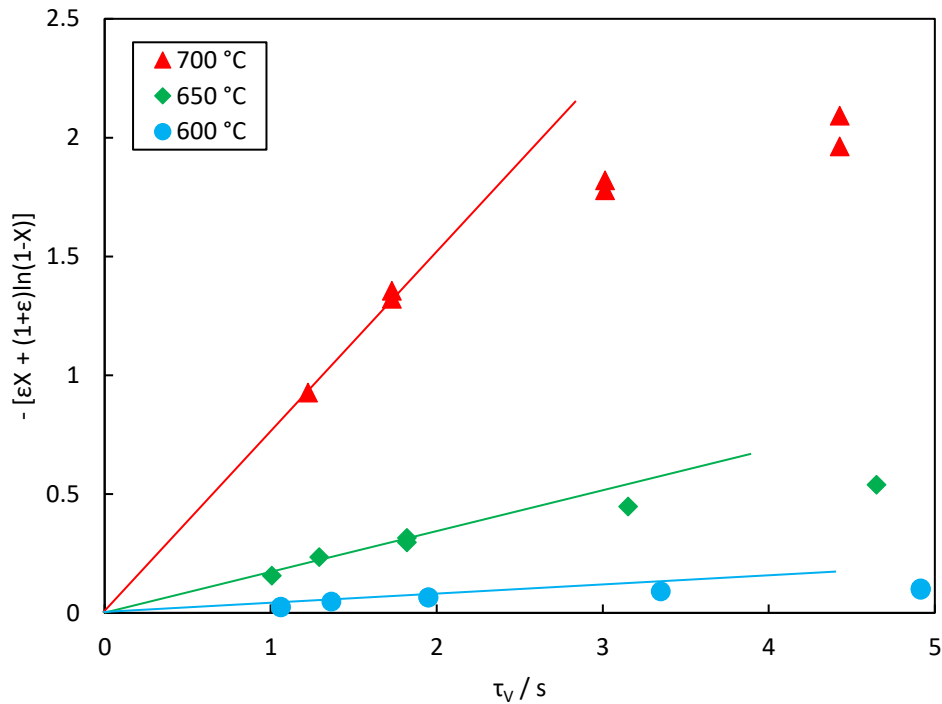


Figura 30. Linealización de la conversión en un RFP ideal en el que se desarrolla una reacción de primer orden con aumento en el número de moles. Craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).

En la Figura 31 se presentan los rendimientos molares alcanzados al craquear térmicamente 2-penteno a distintas temperaturas y niveles de conversión. El rendimiento molar a un producto A_j (Y_j) se define como el número de moles del producto A_j formados por mol de alimento introducido en el reactor.

Es muy interesante comparar los rendimientos entre sí y analizar el efecto de la temperatura sobre los mismos. Vemos que a las temperaturas más elevadas se favorece la producción de metano, mientras que el rendimiento a etileno y propileno es relativamente bajo. Tal como se presentó en la introducción, otro producto que aparece a altas temperaturas es el 1,3-butadieno, el cual obtenemos con un rendimiento considerable en contraste con el mecanismo catalítico (v. Figura 64). En concreto, la evolución de los rendimientos con la conversión entre 550 y 600 °C es muy similar, mientras que a 700 °C la formación de metano y 1,3-butadieno se ve más favorecida todavía. A 700 °C también producimos algo de H_2 libre, con un rendimiento molar en torno al 8 %, no siendo detectado a temperaturas inferiores. Por otro lado, a 500 y 400 °C la principal ruta de conversión son reacciones de transferencia de hidrógeno conduciendo a isómeros del pentano. En la Tabla 5 se recogen los resultados correspondientes a los tiempos

especiales que se emplean en los tests catalíticos, junto con otros valores a los que se hará referencia más adelante, incluyendo un índice de transferencia de hidrógeno, HTI.

En definitiva, vemos que el craqueo térmico lleva, por un lado, a unos costes energéticos elevados para craquear estas moléculas a temperaturas altas y, por otro lado, a una cesta de productos que no se corresponde con la demanda de mercado y por tanto con un valor añadido mejorable. En ambos casos el uso de un catalizador podría ser de ayuda, como veremos a continuación.

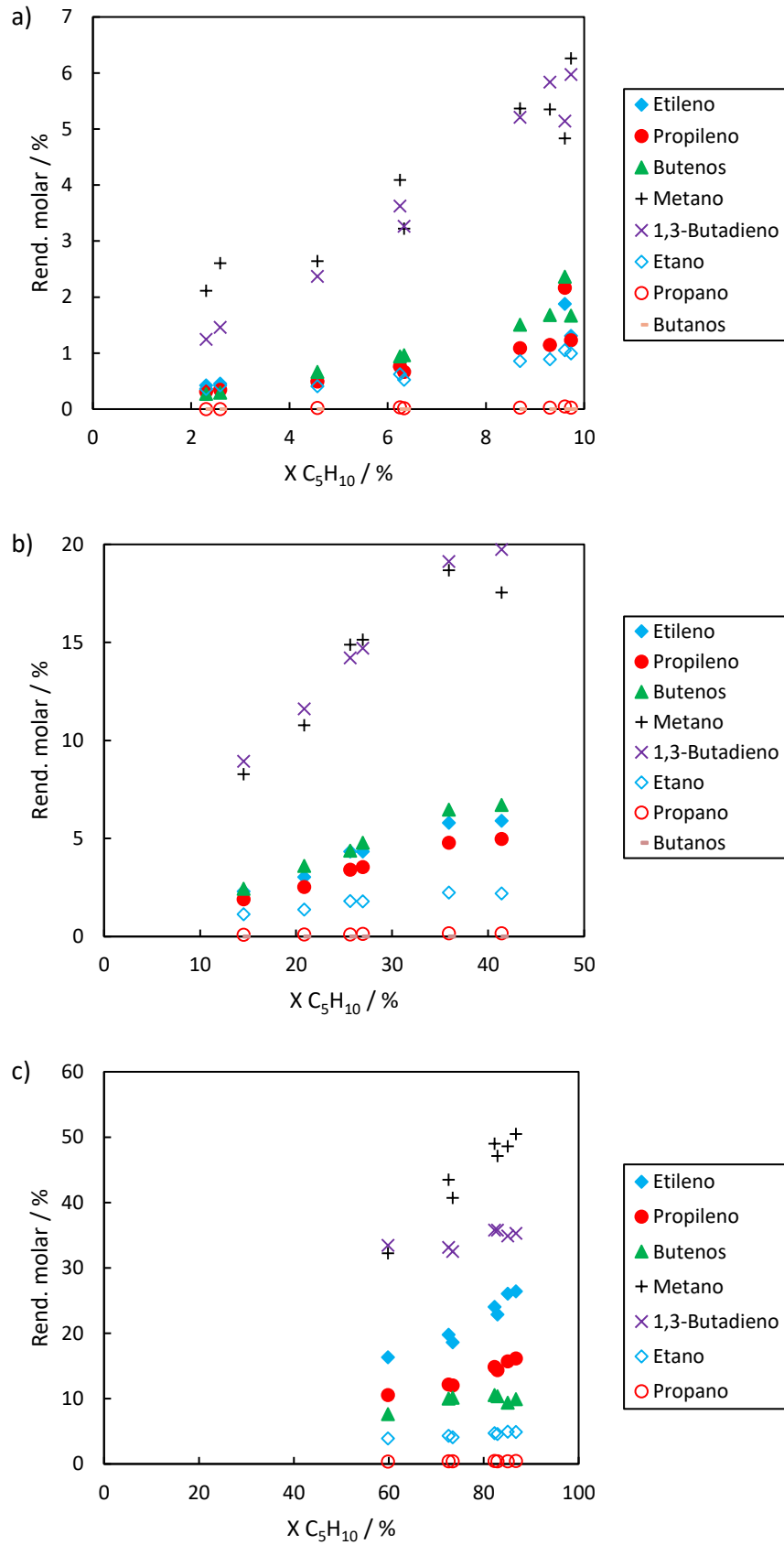


Figura 31. Rendimientos molares en el craqueo térmico de 2-penteno a a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

5.2. Craqueo térmico de 1-hexeno

En esta tesis también exploramos el comportamiento de diversos catalizadores en el craqueo de hexeno. Resulta así necesario conocer, cuanto menos, cual es la contribución del craqueo térmico en las condiciones experimentales que se emplearán. En las Figura 32 se presenta la conversión en el craqueo térmico de 1-hexeno a distintas temperaturas y tiempos espaciales. El tiempo espacial correspondiente a los experimentos en presencia de catalizador es de 1.2-1.3 s. Se observa claramente como la conversión aumenta con la temperatura a un tiempo espacial dado. Más interesante, no obstante, es el hecho que la conversión parece empezar a estabilizarse a los tiempos de residencia más largos en valores de conversión inferiores al 100 %. Uno podría plantearse si hay limitaciones termodinámicas en esta conversión. Como se ha demostrado en el capítulo 3, no debería haberlas, ni siquiera considerando sólo los productos que aquí vemos y que parecen formarse como productos primarios. La otra posibilidad se derivaría de algún aspecto relacionado con la cinética del craqueo térmico. En efecto, el mecanismo del craqueo térmico es muy complejo, interviniendo reacciones de propagación con ramificación (*branching*), en las que se generan nuevos radicales a partir de radicales preexistentes con mayor facilidad que por iniciación térmica y con cinéticas de tipo autocatalítico (76). Además, en este caso, la hidrodinámica en el reactor es especialmente relevante, pudiendo influir sobre la cinética de reacciones de terminación, por ejemplo, mediante reacciones de *quenching* sobre las paredes del reactor (76). En estos experimentos, dado que el tiempo espacial se ha variado modificando el caudal total, pudiera ser que se estuviese viendo afectada la relación entre velocidades de iniciación y terminación con que se generan y consumen los radicales activos en la propagación de la reacción, con el consiguiente efecto sobre la conversión observada en el efluente. Adicionalmente, la transferencia de energía y homogeneización de la temperatura en el reactor va a verse alterada según la velocidad del gas, lo que puede tener una gran relevancia sobre los resultados en el craqueo térmico, como ya se apuntó en la introducción (sección 1.1.1). Incluso, en la literatura se han observado cambios importantes en función de la capacidad específica del gas diluyente empleado en una reacción similar como es la pirolisis oxidativa (77). Afortunadamente, la transferencia de energía en los experimentos en presencia de un lecho sólido se ve mucho más favorecida (78), e incluso se dispone SiC adicional antes del propio lecho catalítico para mejorar la homogeneización de la temperatura.

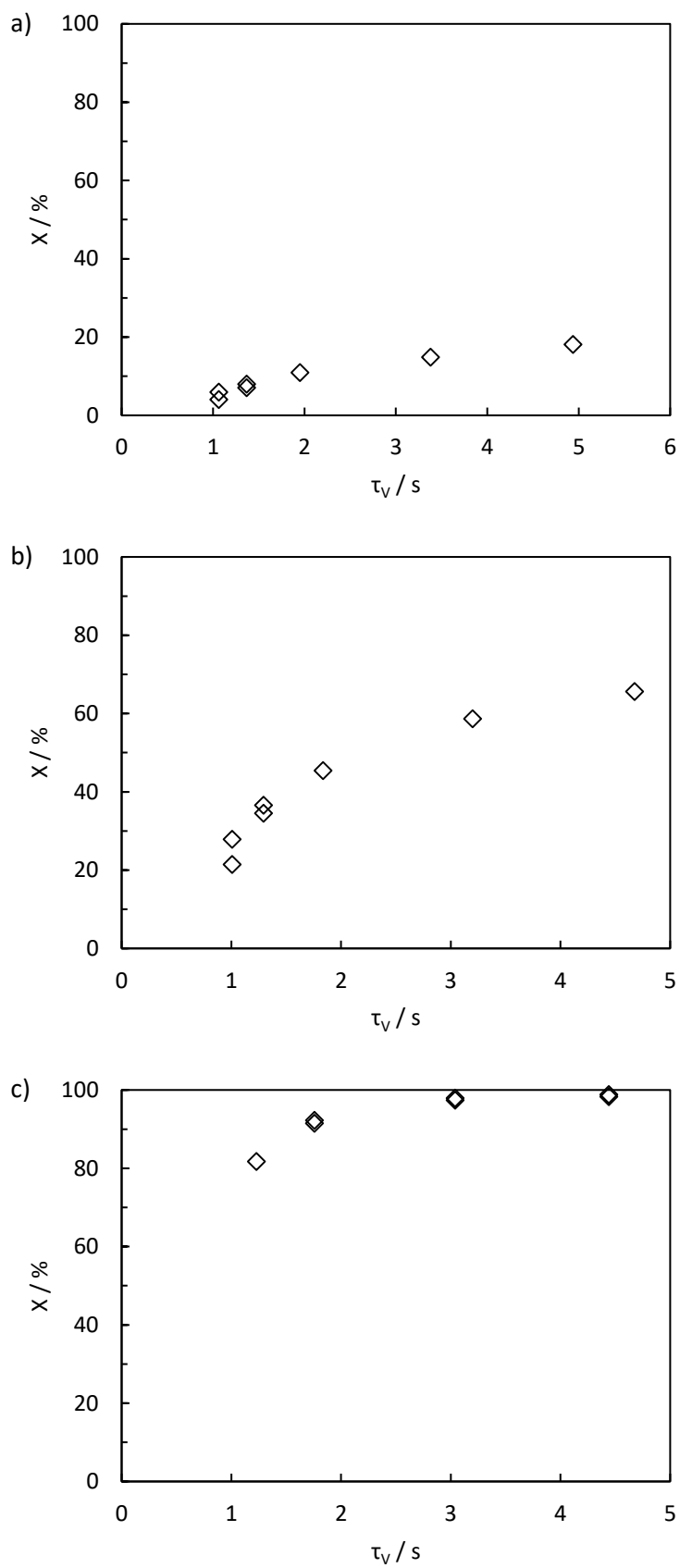


Figura 32. Efecto del tiempo de contacto en el craqueo térmico de 1-hexeno a a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).

Realizando una representación equivalente a la de la Figura 29, en el caso del hexeno obtenemos la Figura 33. En este caso, la energía de activación obtenida es de unos 222 kJ mol⁻¹. Este valor es prácticamente coincidente con el reportado más arriba para 2-penteno en el mismo rango de temperaturas, si bien el factor preexponencial en el craqueo de 1-hexeno es en torno a un 50 % mayor.

En la Figura 34 se presentan los resultados linealizados de acuerdo con un modelo de primer orden en el que la reacción va acompañada por un incremento en el número de moles proporcional a la conversión. Vemos que los puntos experimentales a una temperatura dada no se ajustan a una recta, de modo que el modelo de primer orden no permite una descripción satisfactoria de las observaciones. En la literatura se han propuesto modelos más sofisticados que sí contemplan cientos de reacciones involucradas en el mecanismo y que, unidos a una descripción fluidodinámica más representativa de nuestro sistema en dichas condiciones, podrían ofrecer una mejor representación. Esto bien podría constituir una investigación doctoral en sí misma (79), aunque frecuentemente los *crackers* se suelen representar mediante modelos monodimensionales en función de la posición en el reactor (80).

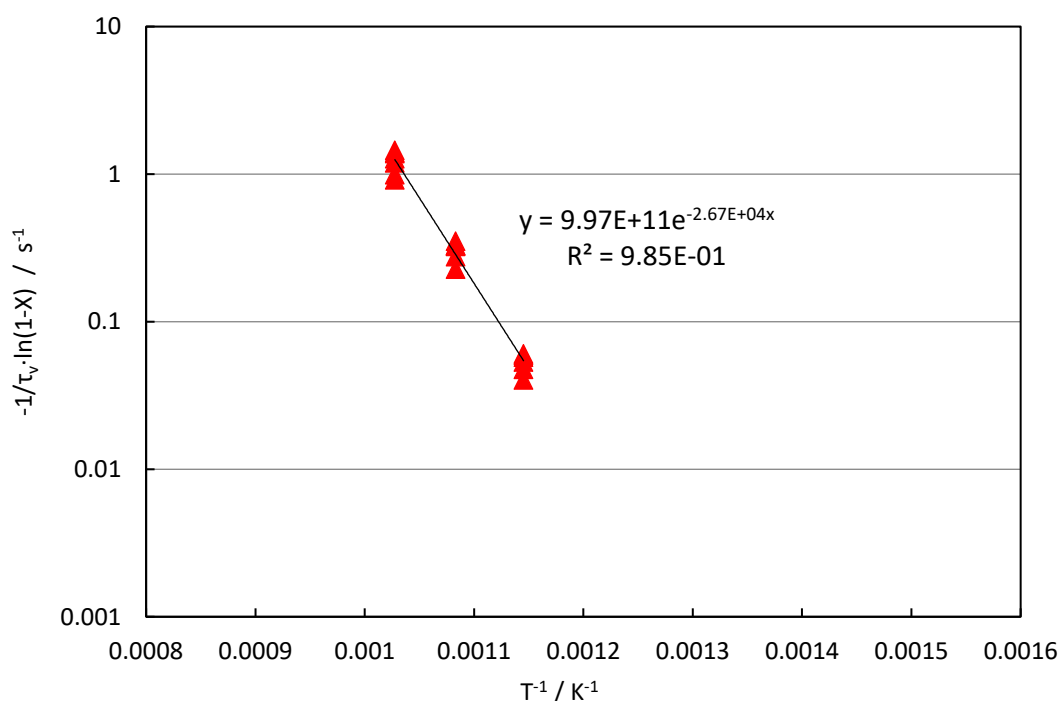


Figura 33. Estimación de la energía de activación de la conversión térmica de 1-hexeno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).

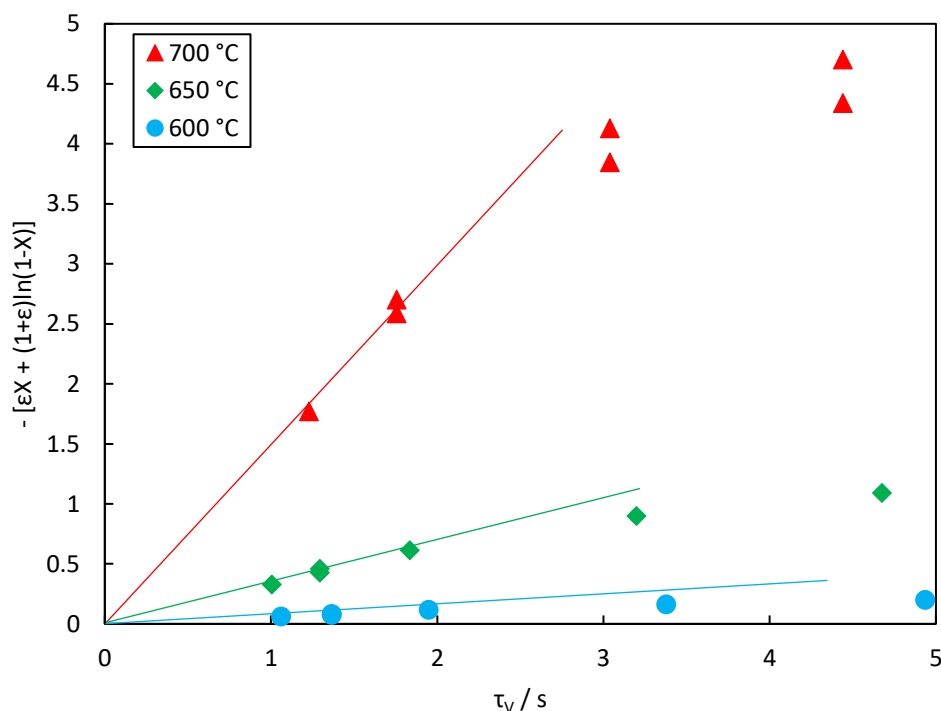


Figura 34. Linealización de la conversión en un RFP ideal en el que se desarrolla una reacción de primer orden con aumento en el número de moles. Craqueo de 1-hexeno, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

En las Figura 35 se presentan los rendimientos obtenidos en el craqueo térmico de 1-hexeno a distintas temperaturas y niveles de conversión. Comparando estos resultados con los del craqueo térmico de penteno (sección 5.1) vemos que el craqueo es más selectivo a etileno y propileno, aunque se siguen generando cantidades importantes de metano y butadieno. Además, la olefina más abundante es el etileno, como suele suceder en *steam cracking*. Resulta interesante que, aunque también se produce propileno en gran cantidad, la formación de propano es notablemente inferior a la de etano. Esto puede deberse, no tanto a la tendencia a transferir hidrógeno a etileno y propileno, sino a la velocidad de recraqueo de etano y propano. En efecto, Froment *et al.* observaron que la constante cinética en el craqueo térmico de propano excede la de etano en un factor superior a 3.1 a 700 °C, aumentando dicha relación todavía más al disminuir la temperatura (81).

Los rendimientos obtenidos a los tiempos espaciales empleados en presencia de catalizador (capítulos 7 y 8) se recogen en la Tabla 5. Vemos que el 1-hexeno craquea con más facilidad que el 2-penteno a una temperatura dada y, además, lleva a una cesta de productos más rica en olefinas ligeras y con menos butadieno y alcanos, entre ellos metano.

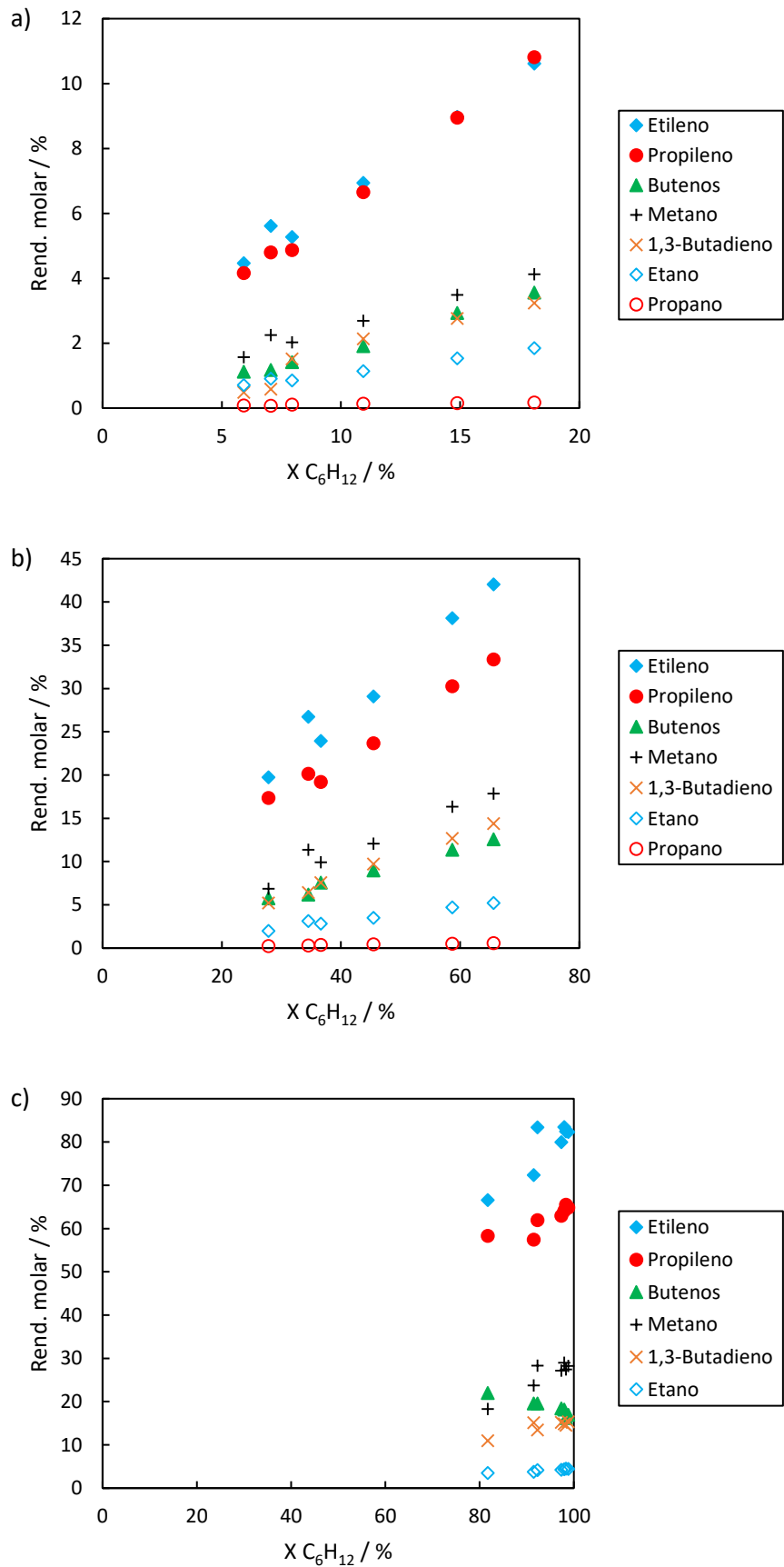


Figura 35. Rendimientos molares en el craqueo térmico de 1-hexeno a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

Tabla 5. Rendimientos molares obtenidos en el craqueo térmico de 2-penteno y 1-hexeno en las condiciones de los tests catalíticos. $\tau_V = 1.4-2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

2-penteno

T / °C	X / %	Rend. molar CH ₄ / %	Rend. molar C ₂ H ₄ / %	Rend. molar C ₃ H ₆ / %	Rend. molar C ₄ H ₈ / %	Rend. molar 1,3-butadieno / %	HTI	P/E molar
700	73.4	40.7	18.6	12.0	10.1	35.5	0.035	0.66
650	20.9	10.8	3.2	2.5	15.2	11.6	0.04	0.85
600	6.3	2.0	0.5	0.7	0.8	2.5	0.03	0.83
500	2.2	0.2	0.0	0.1	-	-	0.06	2.85
400	1.4	0.1	0.0	0.0	-	-	0.14	1.77

1-hexeno

T / °C	X / %	Rend. molar CH ₄ / %	Rend. molar C ₂ H ₄ / %	Rend. molar C ₃ H ₆ / %	Rend. molar C ₄ H ₈ / %	Rend. molar 1,3-butadieno / %	HTI	P/E molar
700	81.7	18.3	66.6	58.3	22.0	10.9	0.0076	0.875
650	36.6	9.9	24.0	19.2	7.5	7.6	0.022	0.801
600	8.0	2.0	5.3	4.9	1.4	1.5	0.022	0.924

6. Caracterización de catalizadores

6. Caracterización de catalizadores

6.1. Estructuras de zeolitas estudiadas

De acuerdo con los objetivos propuestos para esta tesis, estudiamos el efecto de diferentes parámetros (composición, tamaño de cristal, distribución de aluminio, variables de proceso) sobre la zeolita ZSM-5, la cual se emplea en grandes cantidades como aditivo para mejorar la selectividad a olefinas ligeras en el proceso de FCC. En la Figura 36 se presentan algunos difractogramas de zeolitas estudiadas en este trabajo. Estos se obtuvieron en un difractómetro Panalytical Cubix con geometría Bragg-Brentano, empleando radiación CuK_α radiation y un detector X'Celerator. El tubo de rayos X se operó a 45 kV y 40 mA y se emplearon rendijas para ajustar la divergencia del haz automáticamente y mantener una longitud irradiada de 2.5 mm. Las medidas se realizaron de 2 a 40° en pasos de 0.020° durante 35 s por paso.

Los difractogramas nos han permitido identificar las fases presentes, constatando que se trata de las zeolitas que se quiere estudiar. Esta identificación de fases se puede hacer comparando con patrones. En la IZA Database of Zeolite Structures (82) se puede encontrar difractogramas de polvo de zeolitas simulados. En este caso, hay que tener presente que las estructuras contenidas en la IZA Database son modelos con composición de pura sílice, los cuales han sido relajados computacionalmente en base a criterios energéticos. Además, la anchura de pico de las muestras reales puede variar dependiendo del tamaño de cristal y de la presencia de tensiones internas en el material. Por ejemplo, en la Figura 36 observamos que la muestra CBV-28014 exhibe reflexiones más delgadas que la zeolita CBV-3024E. Ello sugiere que los cristales de la zeolita CBV-28014 son de mayor tamaño que los de la zeolita CBV-3024E, como efectivamente se observa mediante microscopia (sección 6.2). No obstante, también existe una contribución instrumental a la anchura de pico, de modo que por encima de unos 1.5 μm los picos dejan de estrecharse y no es posible diferenciar tamaños de cristal con este método.

Las zeolitas ZSM-5 poseen un sistema de poros tridimensional delimitado por anillos con 10 átomos T (10-MR). Un sistema de canales es recto (5.3 x 5.6 Å) y paralelo al eje Y. Estos canales están conectados por un segundo sistema de canales sinusoidales en dirección X de 5.1 x 5.5 Å. En la Figura 37 se ilustra la red MFI. Las intersecciones de los canales dejan espacios más anchos que permiten la inserción de una esfera de hasta 6.36 Å, tal como se indica en la Tabla 6. Precisamente, estos ensanchamientos permitirían acomodar estados de transición más voluminosos que llevan a productos de reacción no deseados, como parafinas, BTX y precursores de coque.

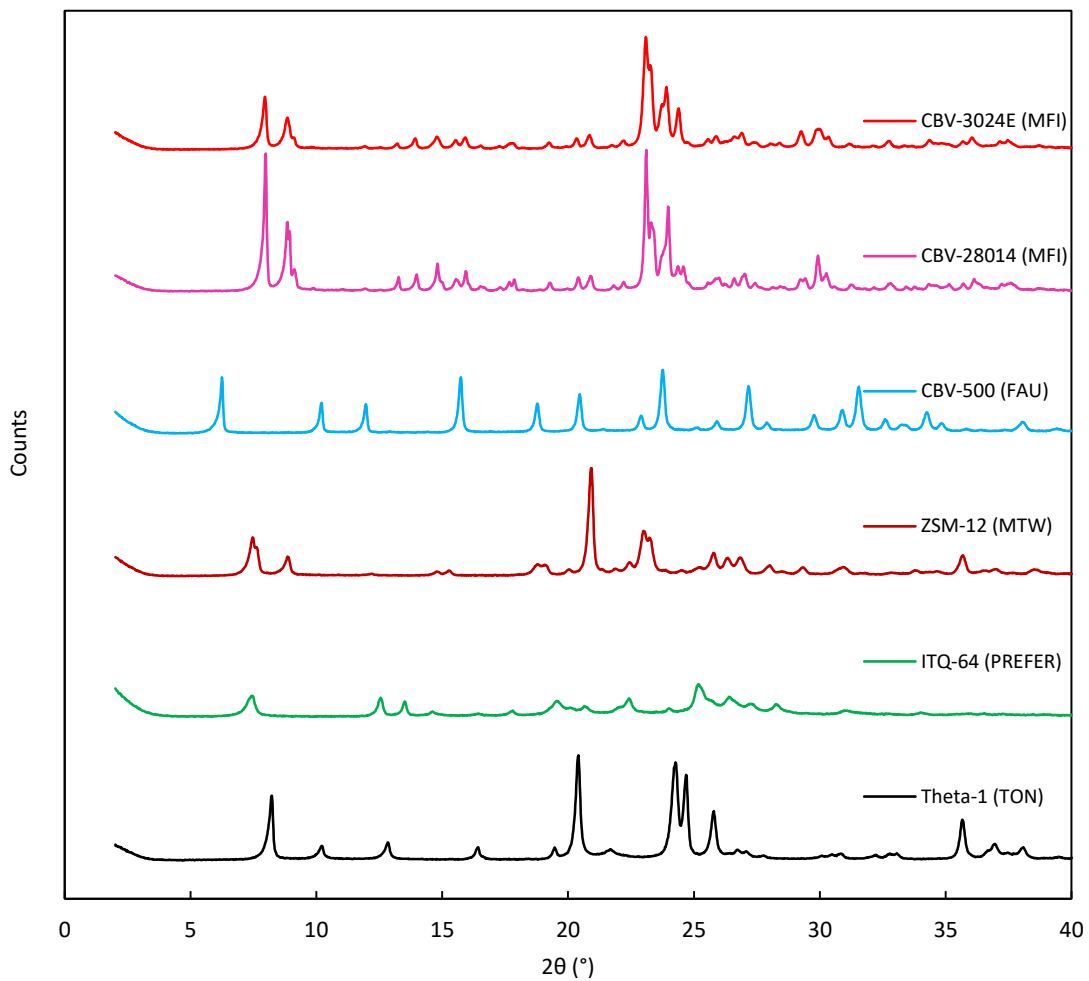


Figura 36. Difractogramas de polvo de algunas zeolitas estudiadas en esta tesis.

A su vez, la zeolita Theta-1 posee un sistema de poros de 10-MR unidimensional (Figura 38). Los diámetros cristalográficos libres, $4.6 \times 5.7 \text{ \AA}$, son comparables a los de la zeolita ZSM-5. Curiosamente, permitirían la difusión de una esfera de 5.11 \AA de diámetro, comparados con los 4.7 \AA en la red MFI. Adviértase que el máximo diámetro de la esfera que puede incluirse o difundir en la red son valores teóricos calculados para la red idealizada (sílicea) mientras que los diámetros cristalográficos reportados son de materiales reales. Las redes idealizadas se generan en el grupo espacial de mayor simetría posible, la cual a menudo es superior a la de los materiales reales. Así, en el material real conteniendo aluminio, el volumen de la celda unidad disminuye en la red MFI, mientras que aumenta en la red TON, comparado con las redes síliceas ideales. Como resultado, los canales rectos de la MFI sufren cierta distorsión, lo que explica el menor tamaño de los canales comparados con la simulación de la esfera que puede ser acomodada. En la red TON, la introducción de Al expande los anillos, lo que permite la difusión de una esfera de hasta 5.11 \AA .

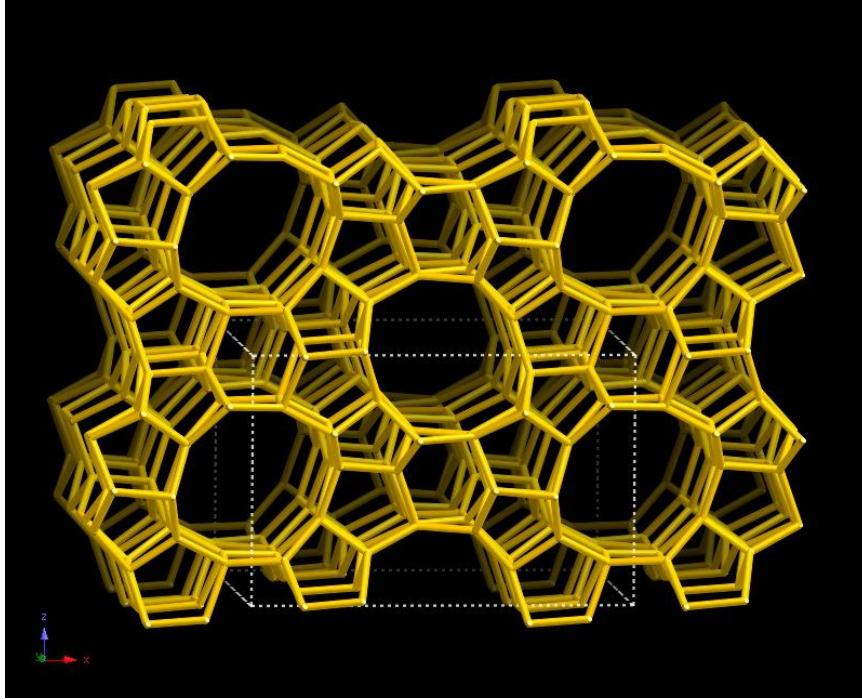
Tabla 6. Características cristalográficas de algunas redes de zeolitas.

	Zeolita	Red	Sistema de canales	Canal / MR, Å	FD / T 1000 Å ⁻³	d _{diffuse} ^a / Å	d _{included} ^b / Å
PORO GRANDE	MCM-68	MSE	3D	12 6.4x6.8 10 5.2x5.8 10 5.2x5.2	16.4	7.09	6.59
	Y	FAU	3D	12 7.4x7.4	13.3	7.35	11.24
	Mordenita	MOR	1D	12 6.5x7.0 8 2.6x5.7	17.0	6.45	6.7
	CIT-1	CON	3D	12 6.4x7.0 12 5.9x7.0 10 4.5x5.1	15.7	5.6	7.45
	SU-15	SOF	3D	12 4.4x9.7 9 4.3x4.8	16.4	4.42	5.14
	ZSM-12	MTW	1D	12 5.6 x 6.0	18.2	5.68	6.08
PORO MEDIO	ZSM-5	MFI	3D	10 5.1x5.5 10 5.3x5.6 10 5.5x5.7	18.4	4.7	6.36
	SSZ-74	-SVR	3D	10 5.2x5.9 10 5.2x5.6	17.2	4.65	5.85
	IM-5	IMF	3D	10 5.5x5.6 10 4.8x5.4...	17.5	5.44	7.34
	Ferrierita	FER	2D	10 4.2x5.4 8 3.5x4.8	17.6	4.69	6.31
	MCM-22	MWW	2D	10 4.0x5.5 10 4.1x5.1	15.9	4.92	9.69
	ZSM-23	MTT	1D	10 4.5x5.2	18.2	5.07	6.19
	Theta-1, ZSM-22	TON	1D	10 4.6x5.7	18.1	5.11	5.71
	EU-1	EUO	1D	10 4.1x5.4	17.1	4.99	7
	ZSM-48	*MRE	1D	10 5.6x5.6	19.7	5.59	6.36
PORO PEQUEÑO	SAPO-34, SSZ-13	CHA	3D	8 3.8x3.8	15.1	3.72	7.37

^a Diámetro máximo de la esfera que puede difundir a lo largo de las direcciones a, b o c.

^b Diámetro máximo de la esfera que puede incluirse en la red.

a)



b)

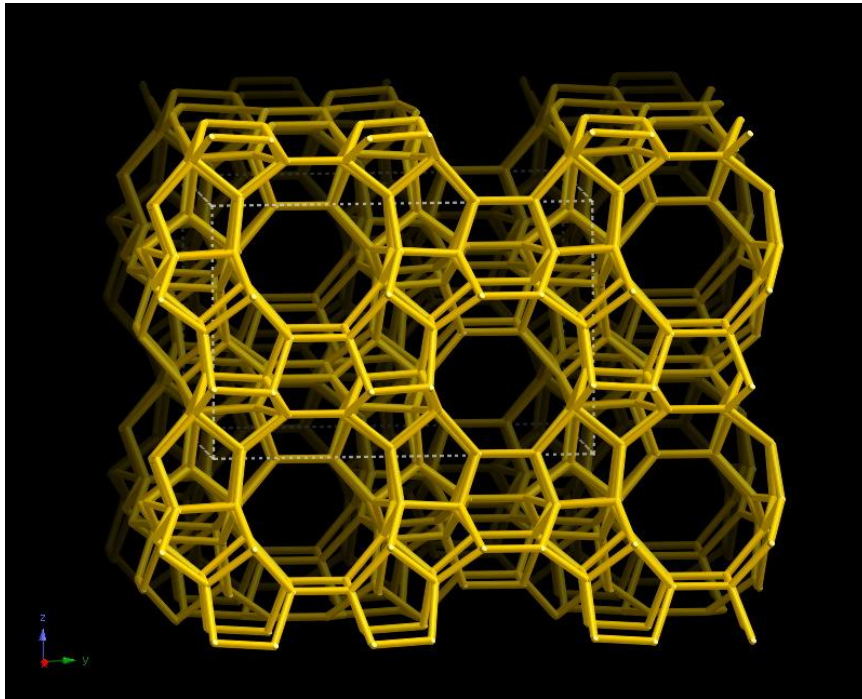


Figura 37. Estructura MFI vista en la dirección a) [010] y b) [100] (82).

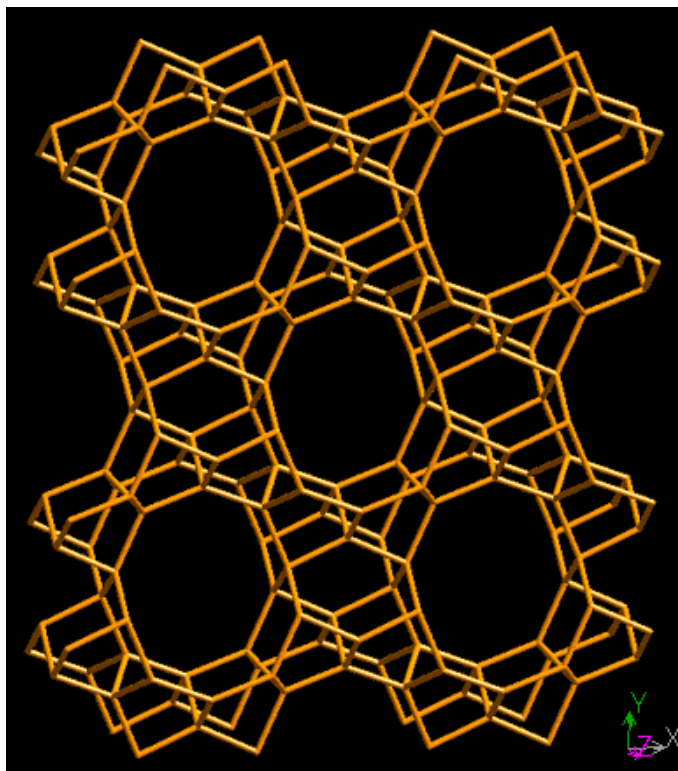


Figura 38. Estructura TON vista en la dirección [001] (82).

Por otro lado, se estudió el craqueo de hexeno sobre la nueva zeolita ITQ-64 (65). La zeolita ITQ-64 es la forma pilareada del aluminosilicato laminar tipo PREFER (83). Este tipo de aluminosilicatos laminares forman, tras calcinación, la zeolita Ferrierita (FER), por condensación de los silanoles interactuando por fuerzas de van der Waals entre las láminas (Figura 39a). Ello lleva a una contracción en el eje *c* al calcinar. No obstante, este material se había diseñado para acomodar el estado de transición de la isomerización del etilbenceno (65), por lo que interesaba evitar dicha contracción. Así, se realizó el auto-pilareado del material por tratamiento ácido, resultando en la zeolita ITQ-64. Esta zeolita presenta así una estructura porosa 2D con aperturas de 10- y 12-MR, siendo muy similar a la zeolita pura sílice APZ-4 (Figura 39b) (84).

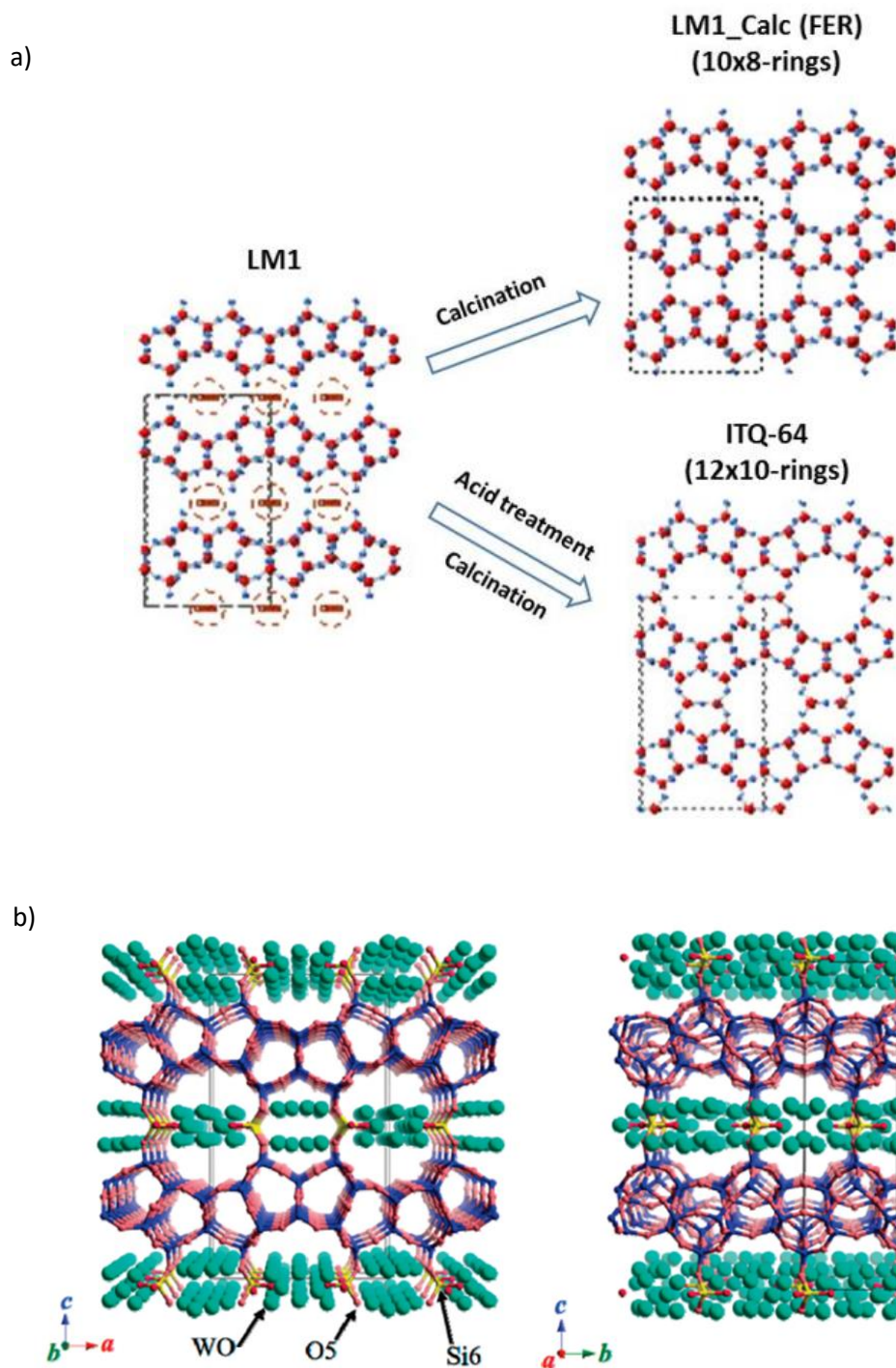
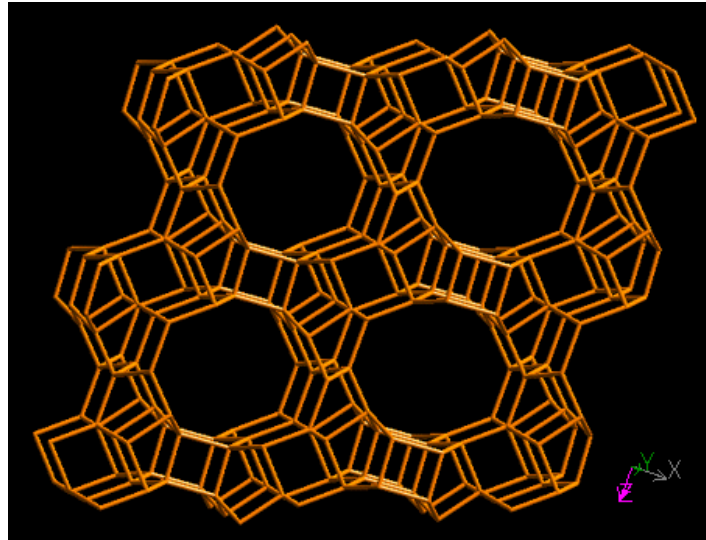


Figura 39. a) Obtención de la zeolita ITQ-64 a partir del precursor laminar de la zeolita Ferrierita, LM1 (PREFER) (65). b) Estructura de la zeolita APZ-4 vista en la dirección [010] (izquierda) y [100] (derecha) (84).

Finalmente, también se estudió el craqueo de olefinas sobre zeolitas de poro grande. La zeolita ZSM-12 (MTW) posee un sistema de canales rectos 1D, por los que podría difundir una esfera de 5.68 Å en la red de pura sílice (Figura 40a). También se estudió el craqueo sobre la zeolita USY comercial CBV-500 (Figura 40b). La zeolita USY constituye el ingrediente fundamental de los

catalizadores de FCC actuales. Presenta canales de 12-MR y un sistema de poros 3D. En este caso, los diámetros cristalográficos libres del material real ($7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$) son mayores que los de la zeolita ZSM-12. Más importante, no obstante, es que las intersecciones de los canales dan origen a supercavidades, las cuales permite alojar esferas de 11.24 \AA de diámetro en la red idealizada.



b)

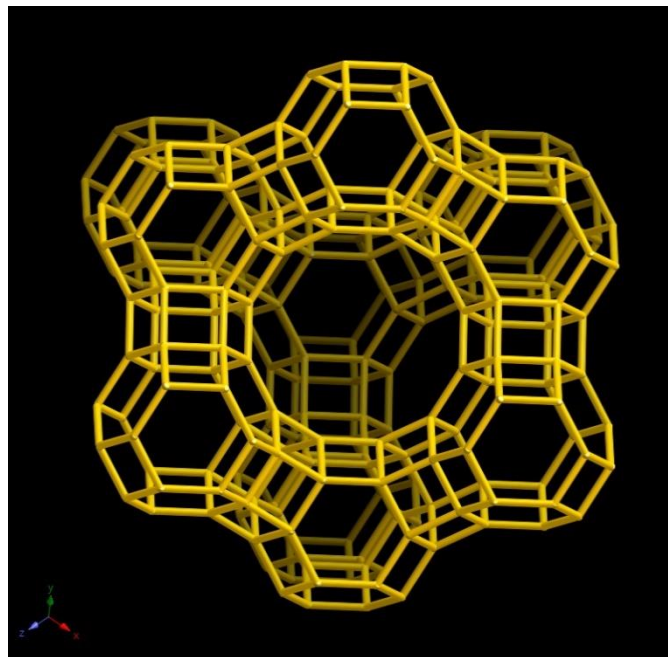


Figura 40. a) Estructura MTW vista en la dirección [010]. b) Estructura FAU vista en la dirección [010] (82).

6.2. Caracterización textural

Algunas propiedades texturales de las muestras se pueden estudiar en base a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Estas se obtuvieron con un instrumento volumétrico Micromeritics ASAP 2010. Las muestras se evacuaron *in situ* durante una noche a 10^{-6} Pa y 400 °C antes de la medida. El área superficial específica se derivó del modelo BET (85). El volumen de microporo se estimó empleando el método *t*-plot de Lipens y de Boer, usando la ecuación de Harkins-Jura para Al_2O_3 no porosa para modelar el espesor estadístico del adsorbato (86, 87). El volumen de mesoporo se derivó empleando el modelo BJH.

Las muestras exhiben isothermas de adsorción de nitrógeno de tipo I típicas de materiales microporosos, algunas de las cuales se muestran en la Figura 42. Observamos también que los materiales exhiben un ciclo de histéresis. En presencia de mesoporos, la condensación capilar ocurre durante la adsorción y está precedida por un estado fluido metaestable (menisco cilíndrico), mientras que la evaporación capilar durante la desorción ocurre a través de un menisco hemiesférico. Esto resulta en los ciclos histéresis observados, puesto que los poros de un tamaño dado se llenan a presiones más elevadas y se vacían a presiones más bajas. El cierre abrupto del ciclo a presiones relativas $p/p^\circ \approx 0.45$ (en el caso de emplear N_2 a 77 K) es bien conocido en la literatura y se conoce como efecto TSE (*Tensile Strength Effect*) (88). La histéresis se observa en poros relativamente grandes (diámetros por encima de unos 4 nm de acuerdo con el modelo BJH) en los que se da la condensación y evaporación capilar a valores $p/p^\circ > 0.45$. Los poros por debajo de 4 nm no muestran histéresis y se llenan y vacían totalmente a presiones similares, resultando en una isoterma reversible. El vaciado abrupto de los poros en torno a 4 nm es el resultado de la inestabilidad del menisco hemisférico durante la desorción, pues a medida que disminuye el diámetro de los poros, aumenta la fuerza de tensión superficial sobre el adsorbato (88). A efectos prácticos, la rama de adsorción se prefiere para el cálculo de la distribución de tamaños de poro ya que apenas está afectada por el efecto TSE. Estos mesoporos, en la mayoría de los casos, son mesoporos intercrystalinos resultantes de la pelletización de la zeolita.

Resulta interesante que en la adsorción de N_2 sobre la muestra MFI de mayor Si/Al, CBV-28014, se observan dos mesetas (Figura 42d): una más baja a presiones relativas por debajo de 0.15 y una segunda a presiones relativas por encima de 0.2 aproximadamente. Este comportamiento está bien documentado para MFI con bajo contenido en Al (Si/Al > 45), habiéndose relacionado con un reordenamiento del nitrógeno adsorbido desde un estado tipo fluido a un estado tipo sólido cristalino (88-93). En el caso de adsorber argón, la densidad de moléculas en la fase

adsorbato aumentaría de unas 23 moléculas por celda unidad (fase fluida) a 30 (fase cristalina) (94). Esta transición depende de las propiedades energéticas de la superficie de los microporos. Una superficie homogénea resultará en un escalón bien definido en un rango estrecho de p/p° , mientras que una superficie más heterogénea presentará un escalón más difuso. En el caso de zeolitas MFI, esto depende en gran medida de la relación Si/Al de red. Materiales con relaciones Si/Al bajas presentan una superficie comparativamente homogénea, mientras que un aumento en el contenido en Al inducirá heterogeneidad energética (93). Más recientemente también se ha propuesto que este cambio podría estar relacionado con la estructura particular de la red MFI, puesto que no ha sido observado en otras zeolitas ni parece respaldado por las medidas de entalpía de adsorción de N_2 diferencial (95).

En la Figura 42 se presentan isothermas de adsorción sobre otras muestras, destacando el elevado volumen de mesoporo ofrecido por las zeolitas nano-ZSM-5 e ITQ-64 (tipo PREFER). También cabe mencionar que, aunque el *steaming* de la zeolita Y a menudo introduce mesoporosidad en el interior de los cristales (mejor o peor conectada con el exterior), lo cual evidencia la presencia de cavitación en las isothermas de adsorción de N_2 (88, 96-98), este efecto no se observó en la isoterma de la muestra CBV-500.

El resumen de esta caracterización se recoge en la Tabla 7. Vemos que las zeolitas ZSM-5 poseen áreas superficiales muy similares entre sí y de acuerdo con áreas reportadas para ZSM-5 altamente cristalinas. Estos valores son también coherentes con los que indica el fabricante en su caso, por ejemplo, de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para la zeolita CBV-3024E. No se observa un efecto de la relación Si/Al sobre el volumen de microporo en las muestras MFI, tomando valores similares a los reportados en la literatura (*ca.* $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (89, 90). Por otro lado, destaca la elevada área superficial específica de la zeolita CBV-500, lo cual se debe a su red 3D de poros grandes y supercavidades. Finalmente, las zeolitas Theta-1 poseen áreas superficiales menores a pesar de ser altamente cristalinas a raíz de la mayor densidad de sus cristales con una red 1D de poros medios.

Tabla 7. Propiedades texturales de las zeolitas estudiadas.

Muestra	Área BET / m ² g ⁻¹	V _{micro} / cm ³ g ⁻¹	V _{meso} / cm ³ g ⁻¹	Tamaño de cristal / μm	Morfología cristales
CBV-3024E	372	0.162	0.068	0.05	Globular
CBV-5020	374	0.154	0.085	0.05	Globular
CBV-8020	389	0.168	0.072	0.05-0.2	Poliédrica
CBV-28014	369	0.161	0.076	1	Discos
3546	353	0.161	0.057	0.05-0.2	Poliédrica
3889	341	0.154	0.063	0.05-0.2	Poliédrica
nano-ZSM-5	485	0.144	0.314	0.01	Globular
Theta-1	189	0.082	0.029	1-2	Acicular
Treated Theta-1	227	0.088	0.096	0.5-1	Acicular
ITQ-64	399	0.135	0.192	1	Laminar
ZSM-12	274	0.119	0.079	0.5	Needle-shaped
CBV-500	628	0.275	0.070	0.6	Pirámide cuadrada

^aEstimado a partir de imágenes SEM.

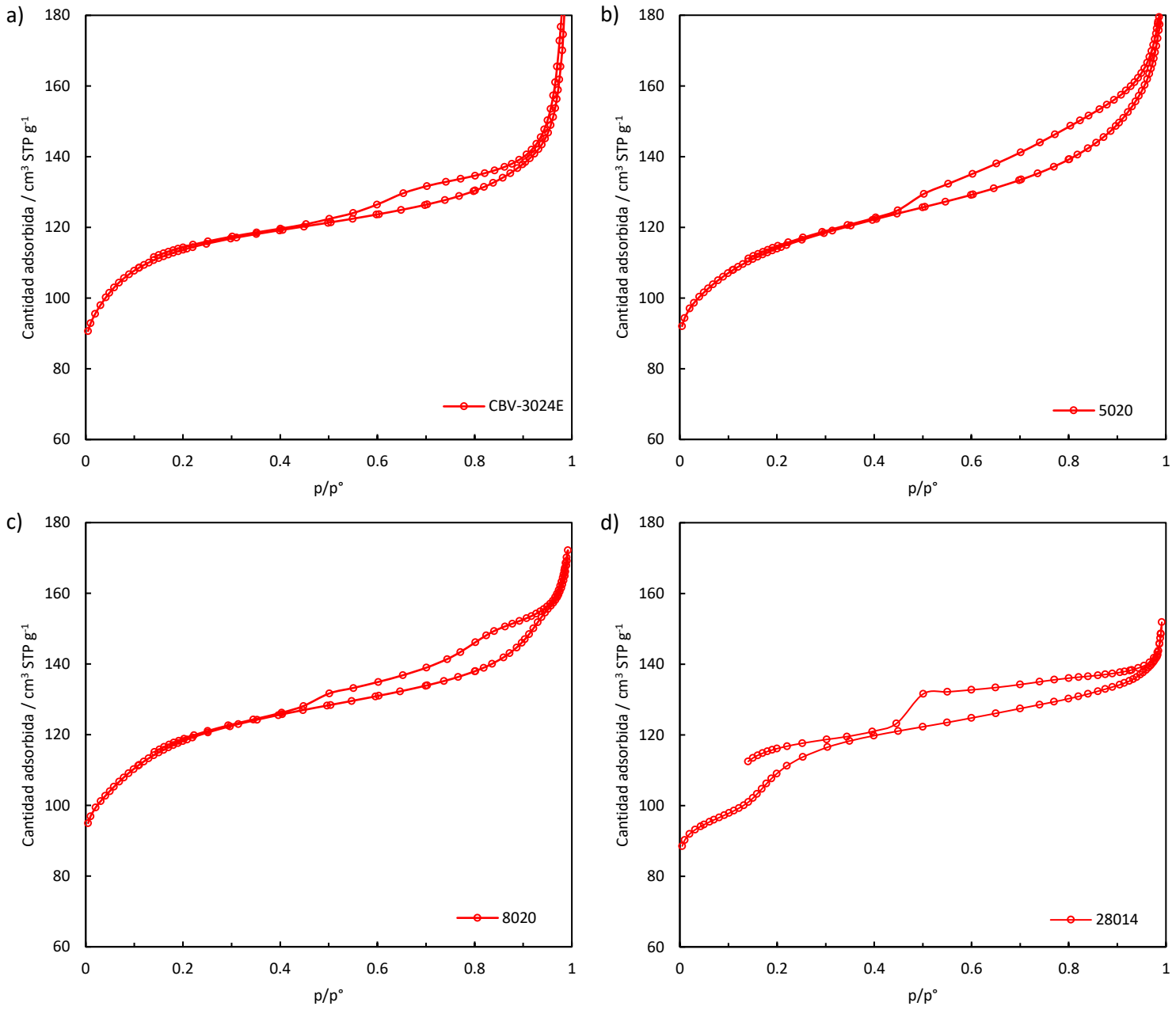


Figura 41. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K sobre zeolitas MFI con diferente relación Si/Al:
 a) CBV-3024E, b) CBV-5020, c) CBV-8020, d) CBV-28014.

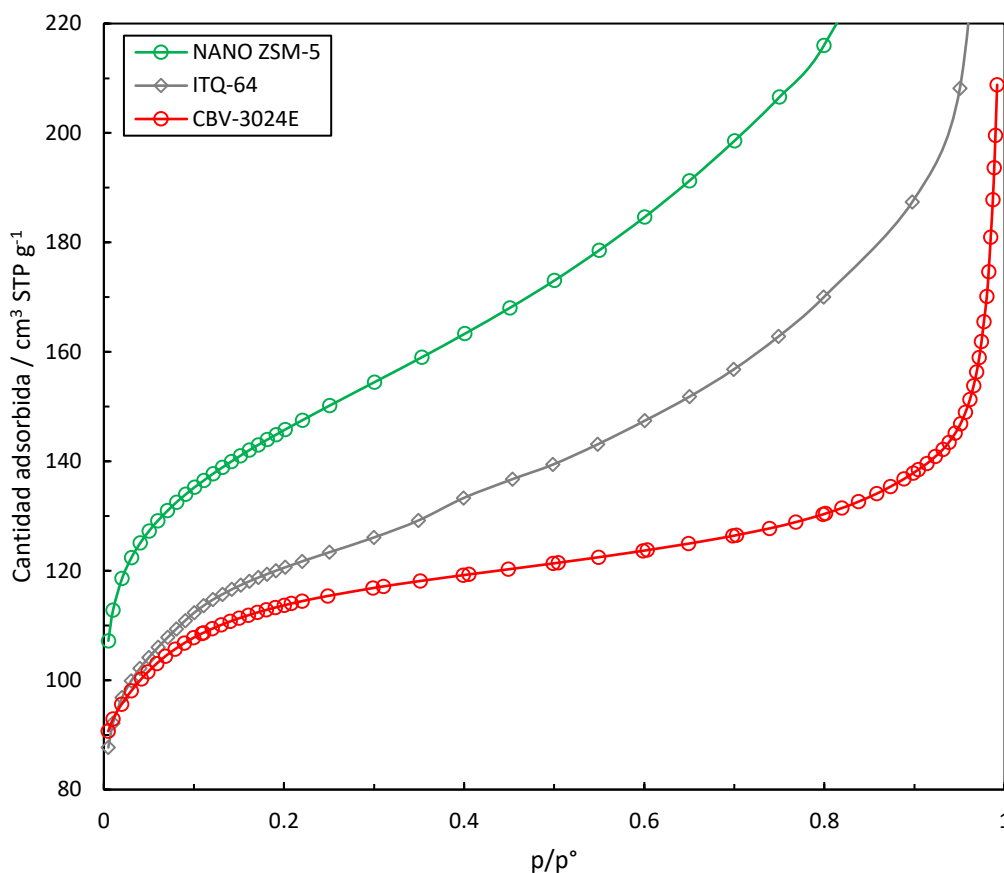


Figura 42. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K sobre diferentes zeolitas estudiadas en esta tesis.

A continuación, se presentan algunas microfotografías de los materiales reportados en esta tesis. Para la adquisición de las imágenes se emplearon diferentes instrumentos. Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6300 a un voltaje de aceleración de 30 kV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro mediante *sputter coating* en un equipo BAL-TEC SCD 005 durante 90 s. Las muestras observadas mediante microscopía FE-SEM (*field-emission scanning electron microscopy*) fueron observadas sin recubrir en un microscopio ZEISS Ultra 55 o en un ZEISS AURIGA Compact con Dual Beam (FIB/FE-SEM), normalmente a un voltaje de aceleración de sólo 0.8-1 kV y una distancia de trabajo (WD) de 3.5-4.3 mm. La mayor intensidad del haz de la fuente de emisión por efecto campo permite obtener una mayor resolución comparado con la microscopía SEM convencional, la cual emplea una fuente térmica. El hecho de no recubrir las muestras permite obtener un mejor detalle de la superficie de los cristales, pero obliga a reducir el voltaje de aceleración para evitar artefactos en las imágenes por carga de la muestra, ya que las zeolitas estudiadas no son buenos conductores eléctricos. No obstante, un menor voltaje también contribuye a que la información captada por el microscopio sea más superficial, lo cual nos interesa para observar un mayor

detalle en la superficie de los cristales. En estas condiciones es conveniente aproximar más el detector a la muestra para maximizar la señal captada.

Entre las muestras ZSM-5 observamos una variedad de morfologías y tamaños según la síntesis del material. En el caso de la zeolita CBV-3024E, los cristales presentan forma globular, con tamaños por debajo de 100 nm y formando conglomerados. En la zeolita CBV-5020 los cristales son todavía más pequeños, en torno a 50 nm, también con forma globular y formando conglomerados. En estos conglomerados los cristales están crecidos unos sobre otros, de modo que el volumen de mesoporo en este material se mantiene pequeño, de $0.084 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. En la zeolita CBV-8020, observamos algunas estructuras globulares, aunque la mayor parte del material ha evolucionado a cristales entre 50 y 300 nm con forma de poliedro. Observamos que los cristales más grandes de 200-300 nm presentan vértices truncados. Esta heterogeneidad en la morfología de esta muestra podría sugerir una distribución heterogénea del aluminio entre los diferentes cristales. Finalmente, en la muestra CBV-28014 observamos partículas micrométricas con superficies suaves. No obstante, se aprecian estriaciones que sugieren la presencia de fronteras de grano. De hecho, se aprecian ciertas partículas que parecen haber cristalizado durante menos tiempo y preservan la estructura globular vista en las muestras anteriores. Así, a pesar de la apariencia de cristales micrométricos bien definidos, es posible que estén constituidos por dominios cristalinos más pequeños. De hecho, estudios muy recientes han revelado la estructura en mosaico de partículas de zeolita aparentemente monocristalina tras someter las muestras a tratamientos de demetalación con NH_4F (99). En definitiva, asumiendo que las muestras han sido preparadas con un protocolo de síntesis comparable, el aumento en la relación Si/Al en el gel de síntesis conduce a cristales de mayor tamaño en la zeolita MFI, lo cual está de acuerdo con las observaciones de otros investigadores (100).

A su vez, las zeolitas 3546 y 3889 se intentaron sintetizar con un contenido en Al similar al de la zeolita CBV-3024E, pero distribuido de manera diferente entre las posiciones cristalográficas T de la zeolita. La muestra 3546 está compuesta por conglomerados de cristales poliédricos de 50-200 nm. La muestra 3889 también está compuesta por cristalitos poliédricos formando conglomerados. Observamos que estos cristalitos se ordenan para formar partículas más grandes, hasta el punto que pueden formar superficies suaves con apariencia de un único cristal.

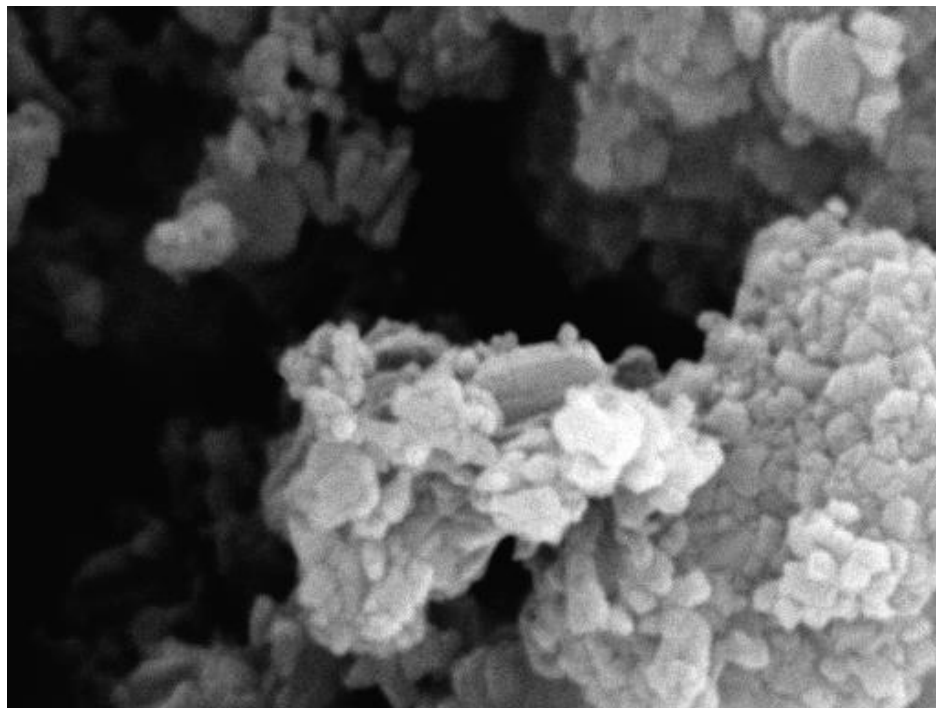
A su vez, la zeolita nano-ZSM-5 posee tamaños de cristal extremadamente pequeños (10 nm). Ello hace que pueda aglomerar muy bien y formar grandes terrones de tamaño milimétrico.

Estos aglomerados dejan muchos espacios entre los cristales, lo cual lleva a un gran volumen en el rango de tamaño de los mesoporos medido por adsorción de N_2 de $0.314 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 7).

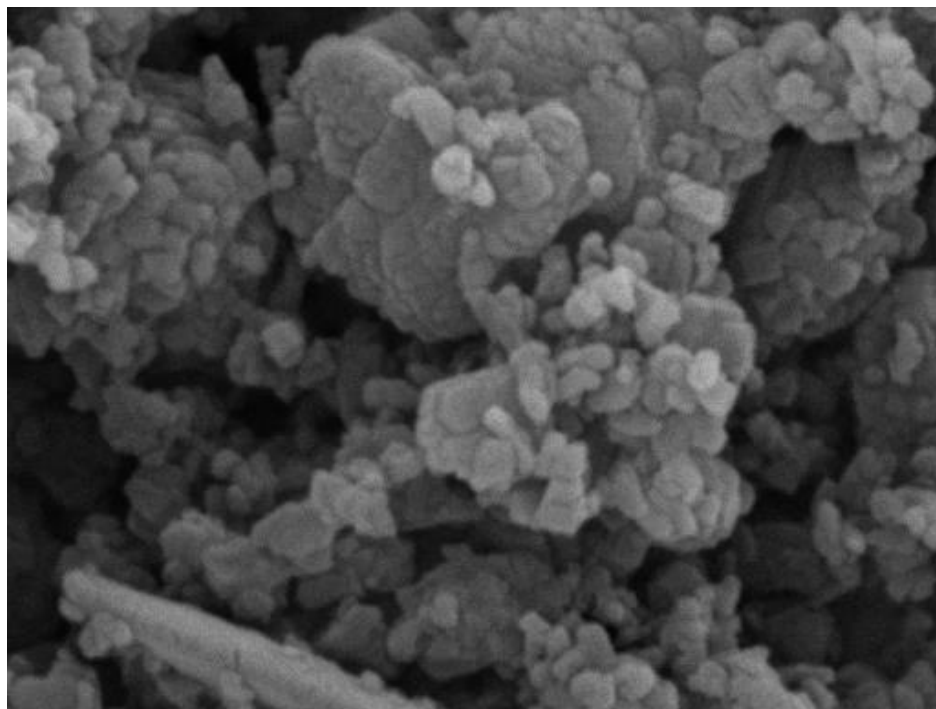
A parte de las zeolitas ZSM-5, las otras zeolitas estudiadas presentan también morfologías interesantes. La zeolita Theta-1 presenta un hábito acicular, con un diámetro de 200-400 nm y una longitud generalmente en torno a $2 \mu\text{m}$. Las partículas parecen formadas por acículas que crecen alineadas desde una región central hacia ambos lados. Es habitual en las zeolitas monodireccionales que el hábito acicular refleje la orientación de los canales de la zeolita a escala atómica. Con frecuencia se obtienen cristales aciculares con relaciones de aspecto extremas y, precisamente, controlar la morfología de los cristales de zeolitas monodimensionales tiene interés en investigación dado que puede afectar notablemente a su comportamiento como catalizadores (101), tal como veremos más adelante (apartado 9.5).

La zeolita ITQ-64 presenta una morfología diferente a la de los materiales anteriores. Observamos que cristaliza en forma de láminas planas de grandes dimensiones (*e.g.* $1-2 \times 1-2 \mu\text{m}^2$) pero muy delgadas (20 nm). Esto hace que el material se aglomere de forma muy compacta hasta la escala milimétrica. Algunas láminas, no obstante, dejan intersticios entre ellas a modo de castillo de naipes, lo que eleva notablemente el volumen de mesoporo hasta unos $0.192 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 7).

Finalmente, la zeolita ZSM-12 presenta también una morfología acicular, en consonancia con su estructura 1-D, al igual que ocurría con la zeolita Theta-1. En este caso los cristales son algo más cortos ($0.5 \mu\text{m}$) y de mayor diámetro ($0.1-0.2 \mu\text{m}$). Asimismo, el crecimiento de las acículas es menos uniforme, lo que da la sensación de una mayor nucleación en la síntesis de este material, con nuevas acículas cristalizando en el perímetro externo de los cristales. A modo de comparación, también se reportan resultados de otra zeolita de poro grande, la zeolita CBV-500. En este caso, los cristales presentan forma de tronco de pirámide de base cuadrada, con tamaños alrededor de $0.6 \mu\text{m}$. Es muy interesante apreciar la rugosidad de la superficie e incluso algunos macroporos en la misma, lo cual puede ser consecuencia del proceso de steaming para obtener la forma "ultraestable", USY (102). El proceso de steaming provoca la extracción preferente de aluminio de la red, lo que deja tras de sí nidos de silanoles, los cuales pueden moverse y coalescer bajo las condiciones de steaming. Sin embargo, este procedimiento no es muy efectivo para aliviar las limitaciones de transferencia de materia dentro de los cristales (103). Esto se debe a que gran parte de los mesoporos generados no están conectados con la superficie del cristal, lo cual es un requisito para una jerarquización eficiente (104-106).



2 μ m



1 μ m

Figura 43. Imágenes SEM de la zeolita CBV-3024E.

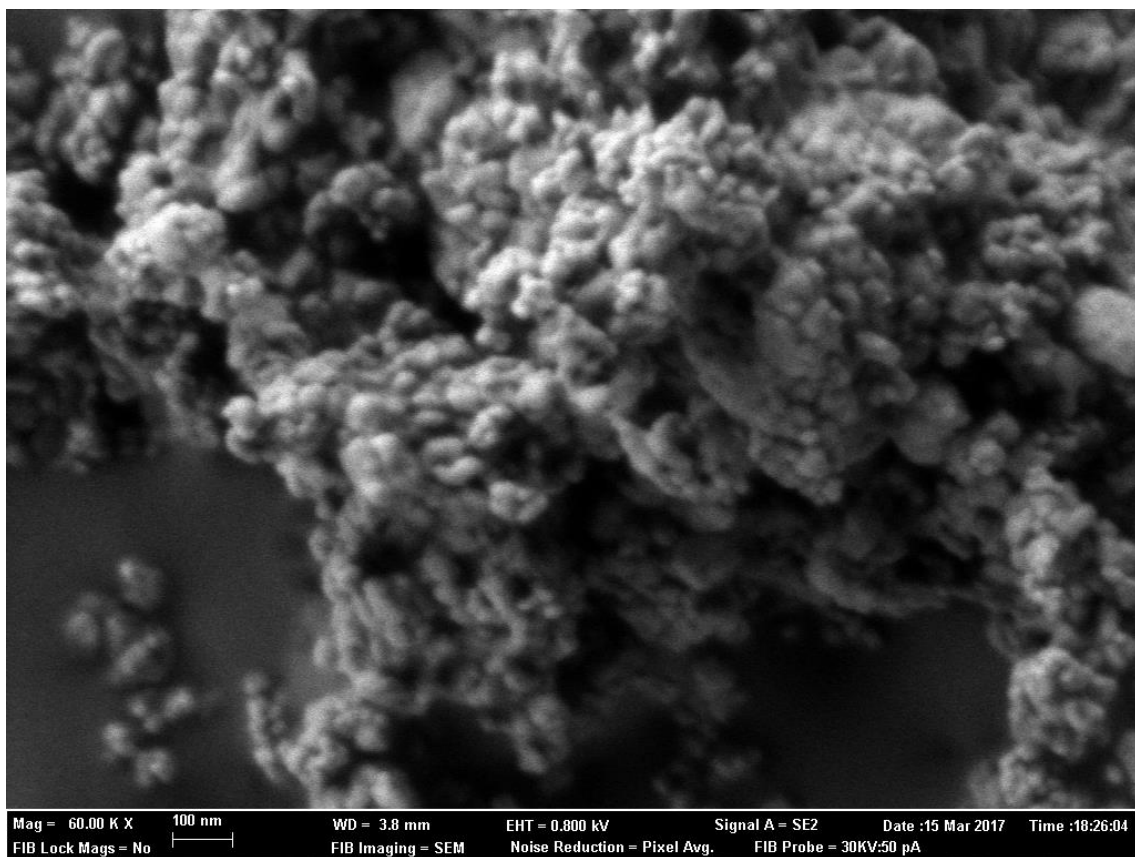


Figura 44. Imagen FE-SEM de la zeolita CBV-5020.

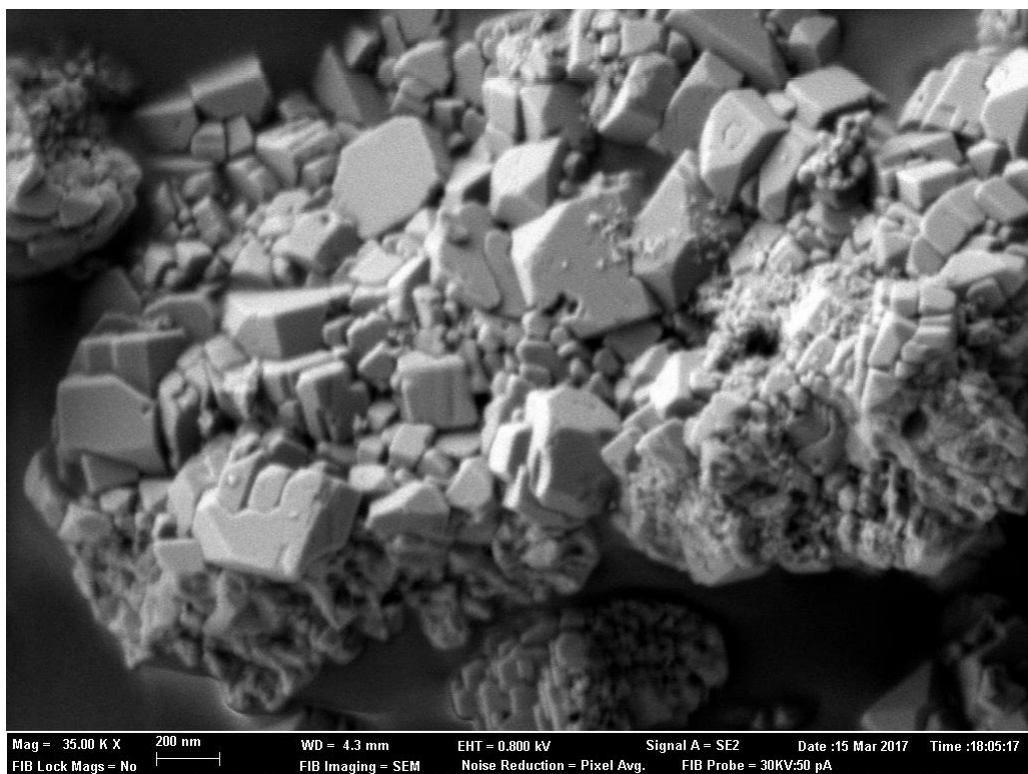
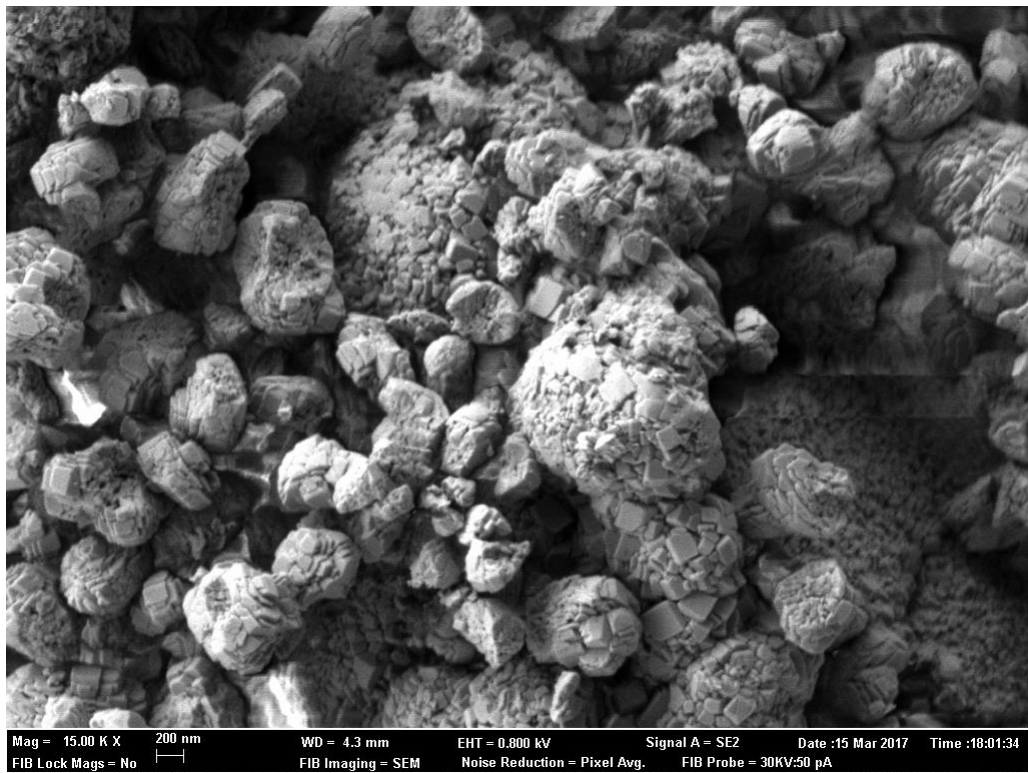
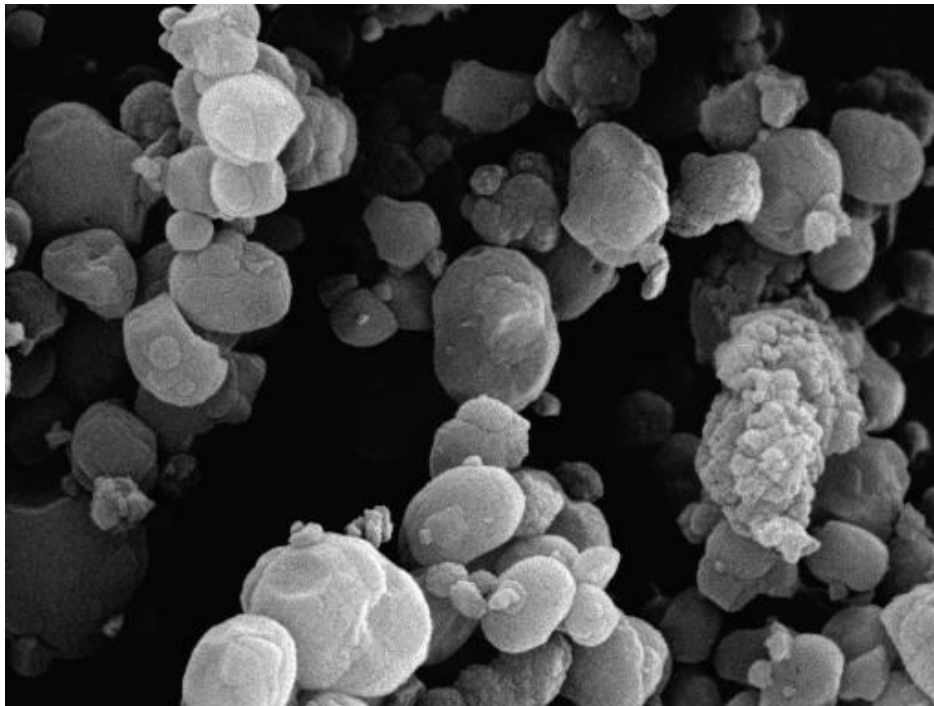
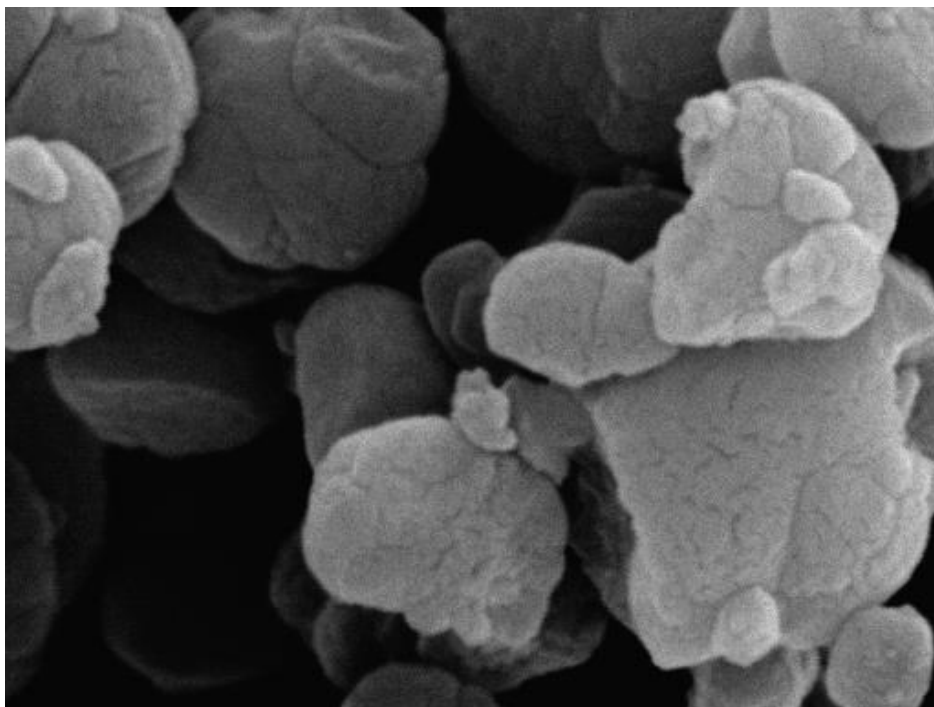


Figura 45. Imagen FE-SEM de la zeolita CBV-8020.



5 μ m



1 μ m

Figura 46. Imágenes SEM de la zeolita CBV-28014.

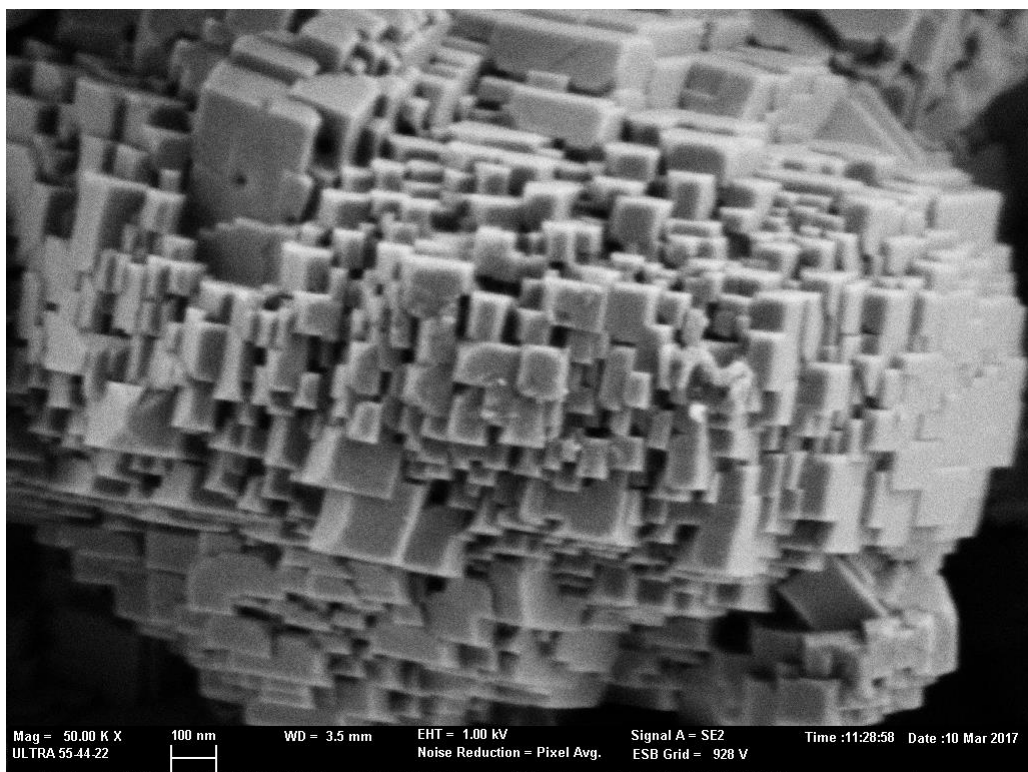
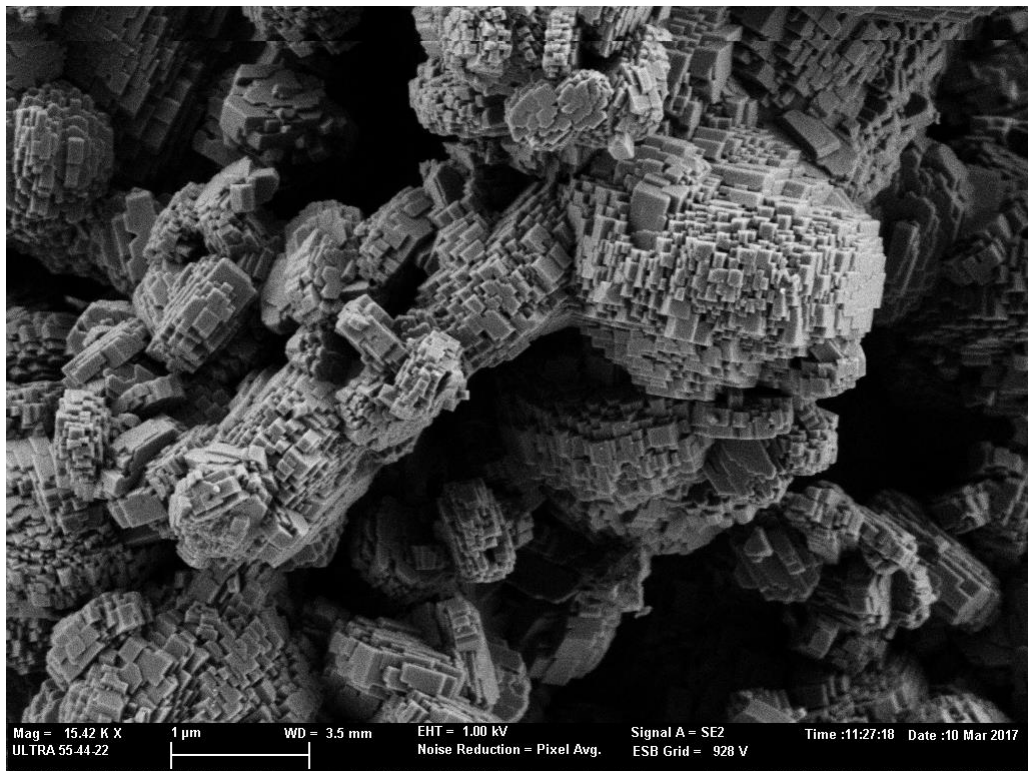


Figura 47. Imágenes FE-SEM de la zeolita 3546.

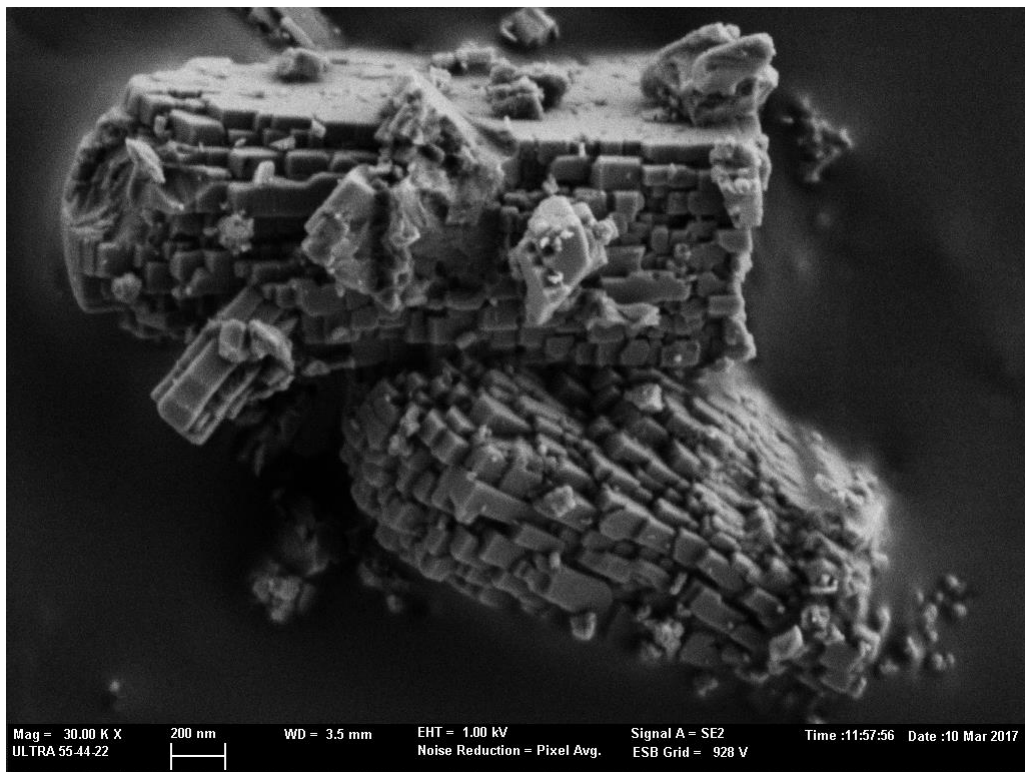
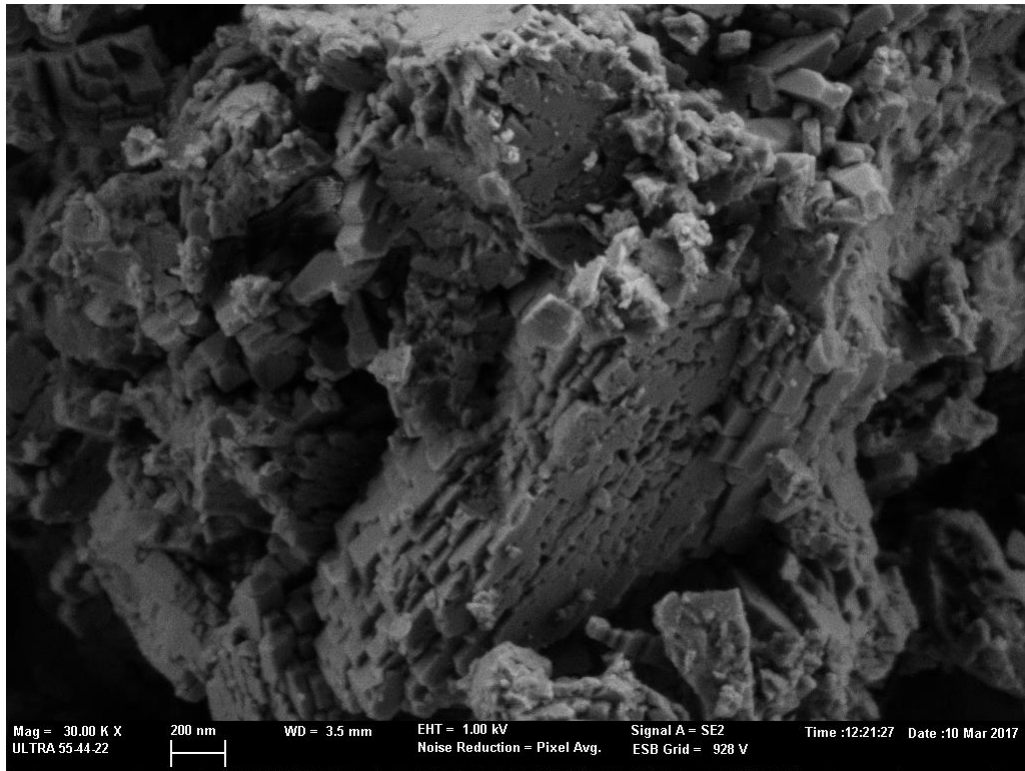


Figura 48. Imágenes FE-SEM de la zeolita 3889.

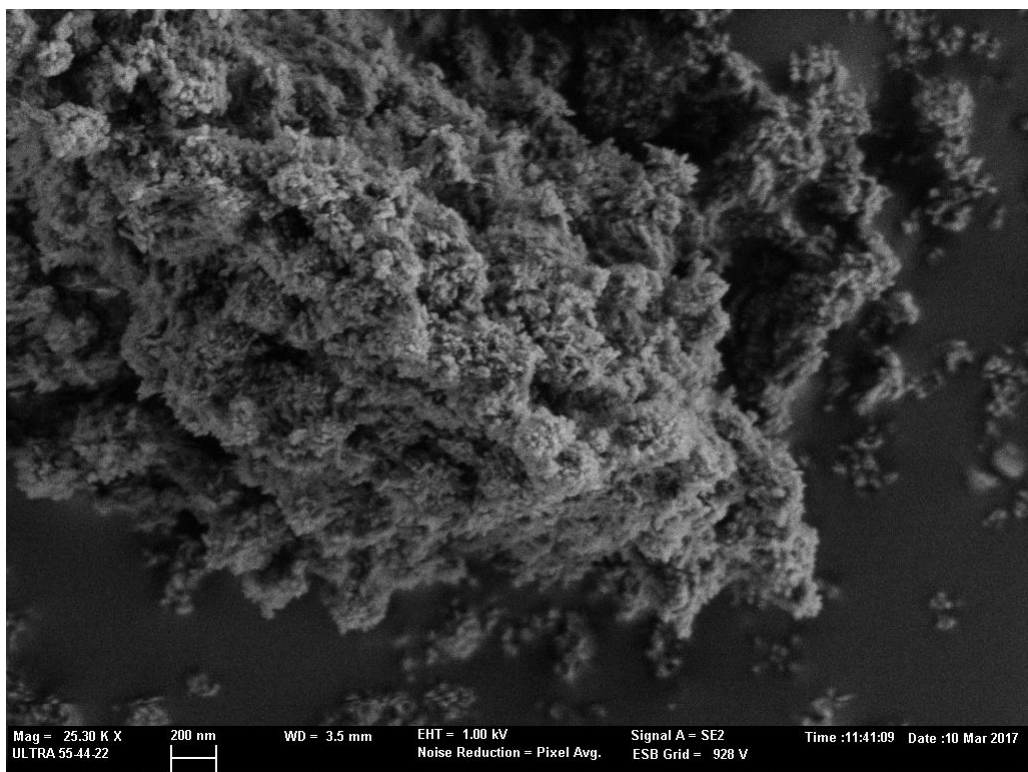
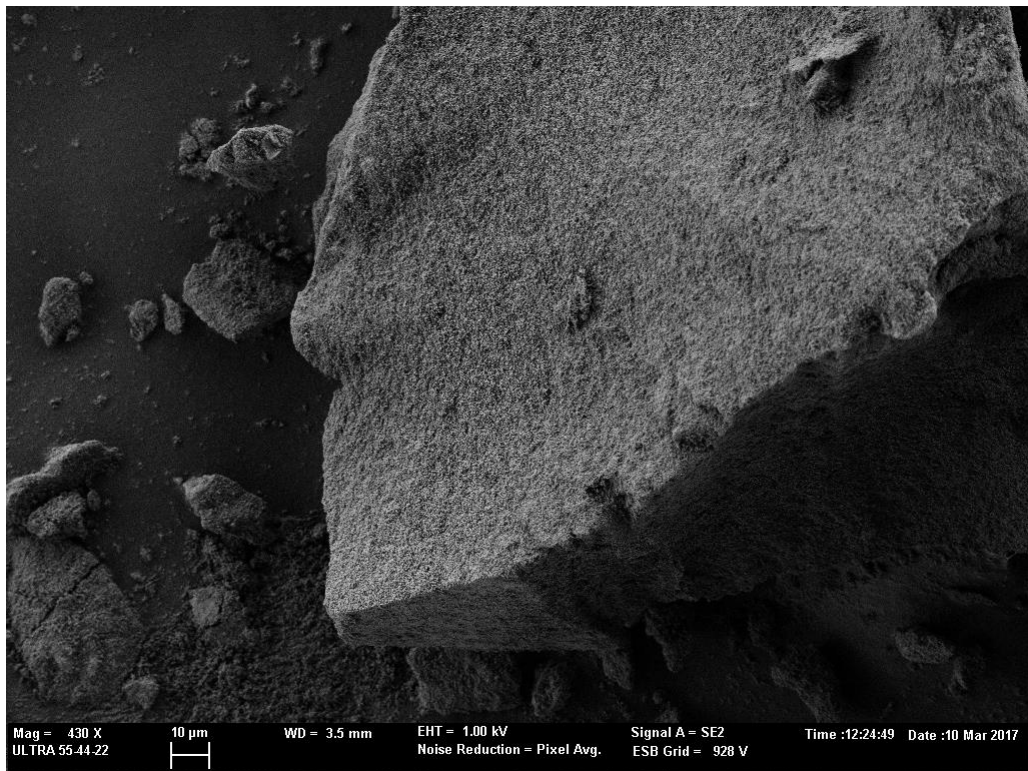


Figura 49. Imágenes FE-SEM de la zeolita nano-ZSM-5.

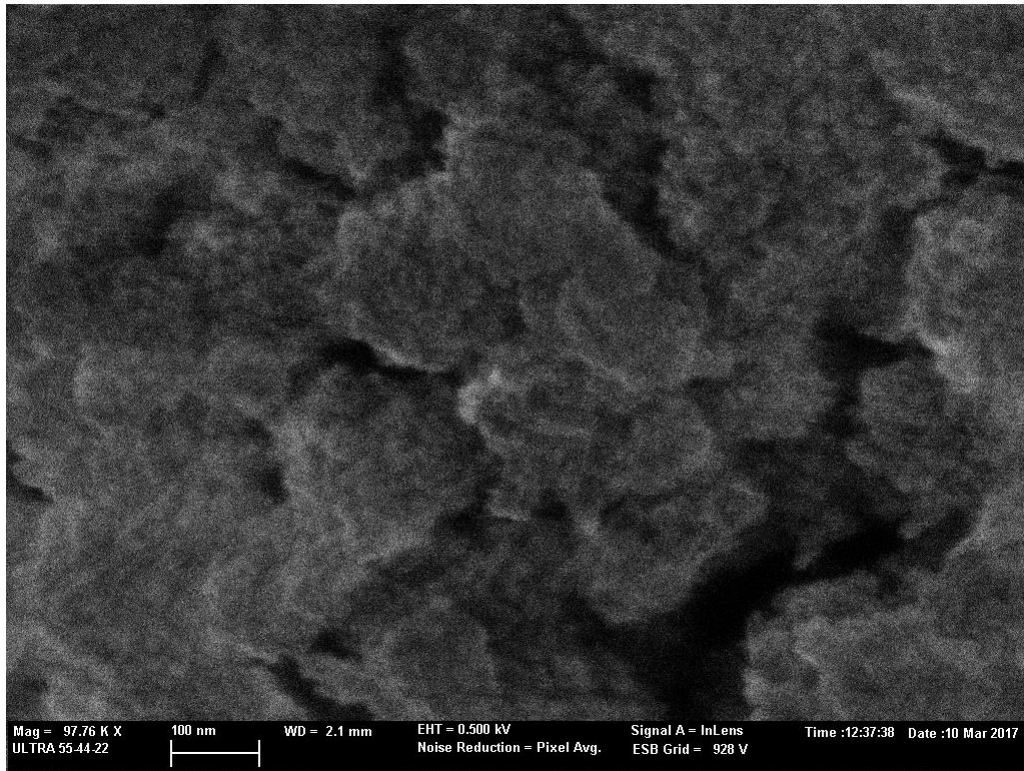


Figura 49. Imágenes FE-SEM de la zeolita nano-ZSM-5 (cont.). Adviértase que esta última imagen ha sido tomada con el detector de electrones InLens para una mayor definición de los contornos cristalinos.

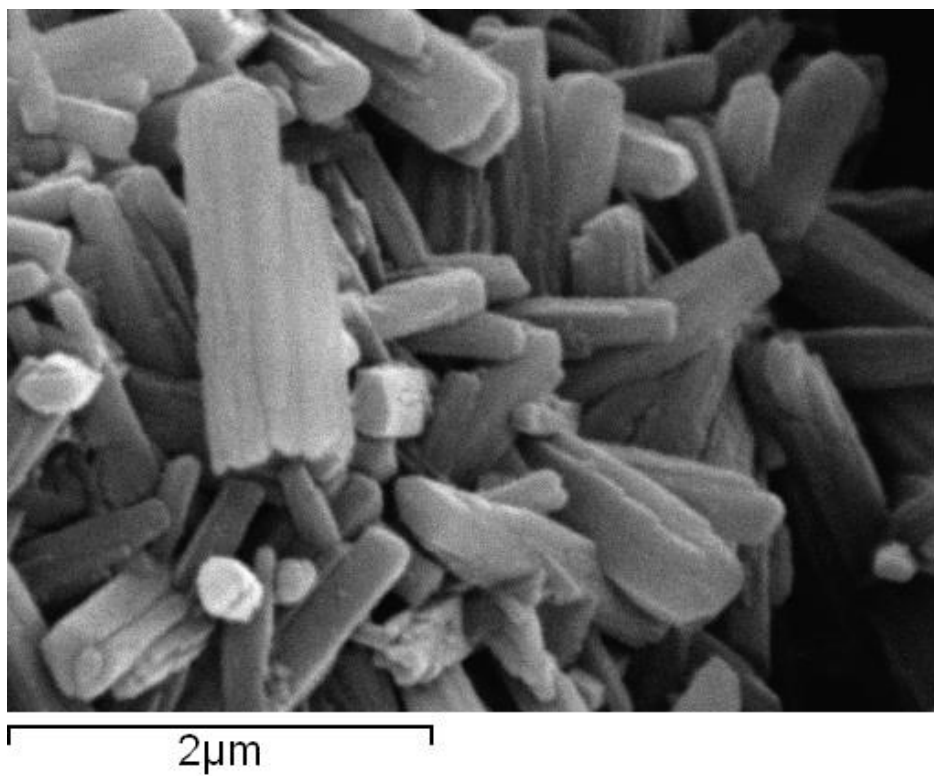
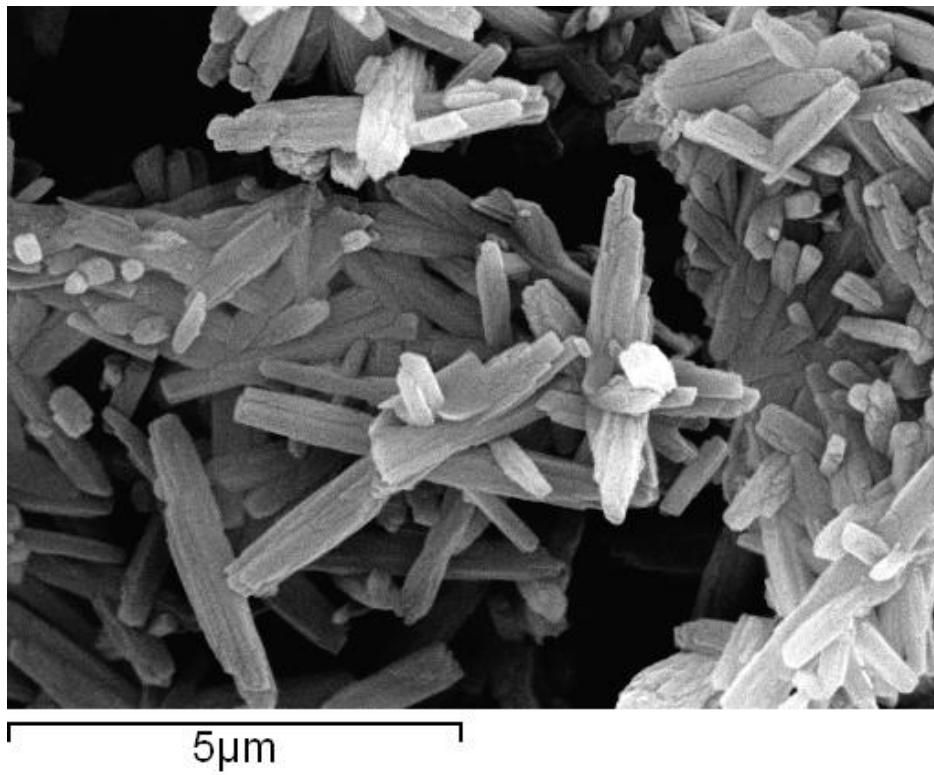


Figura 50. Imágenes SEM de la zeolita Theta-1.

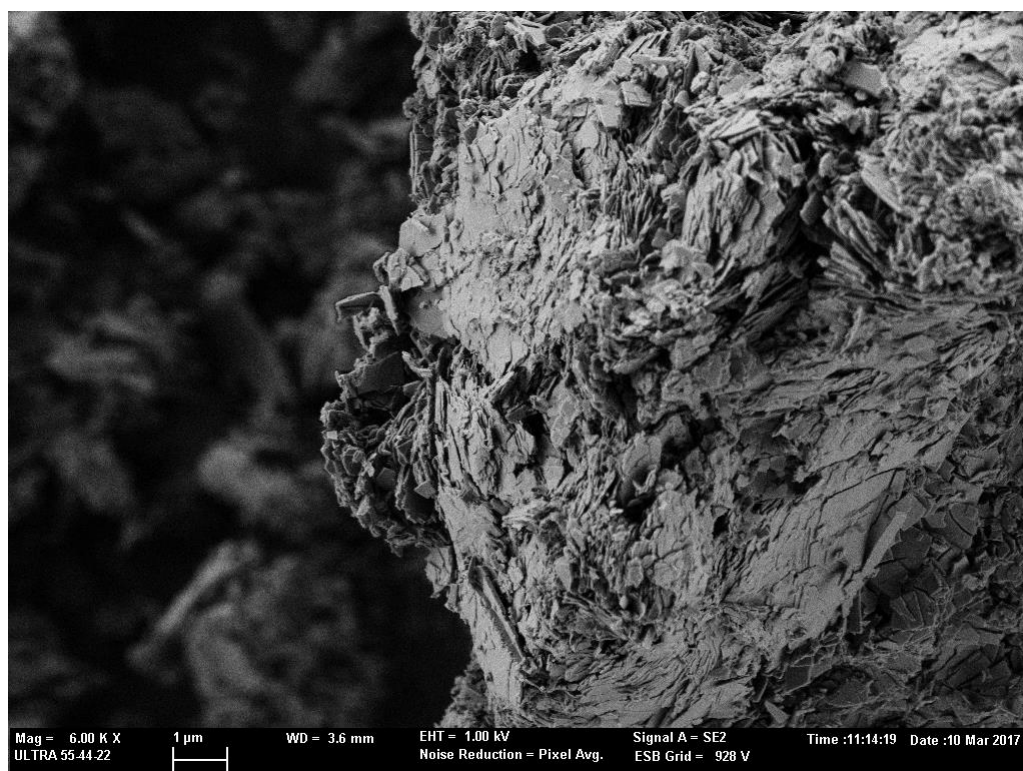
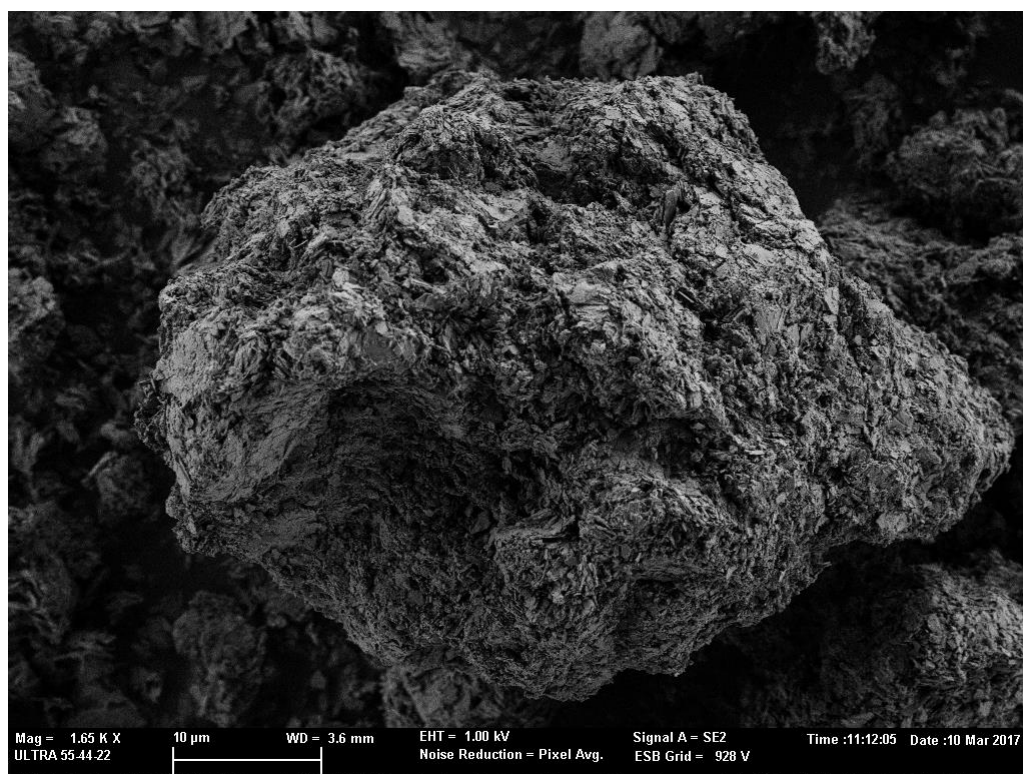


Figura 51. Imágenes FE-SEM de la zeolita ITQ-64.



Figura 51. Imágenes FE-SEM de la zeolita ITQ-64 (cont.).

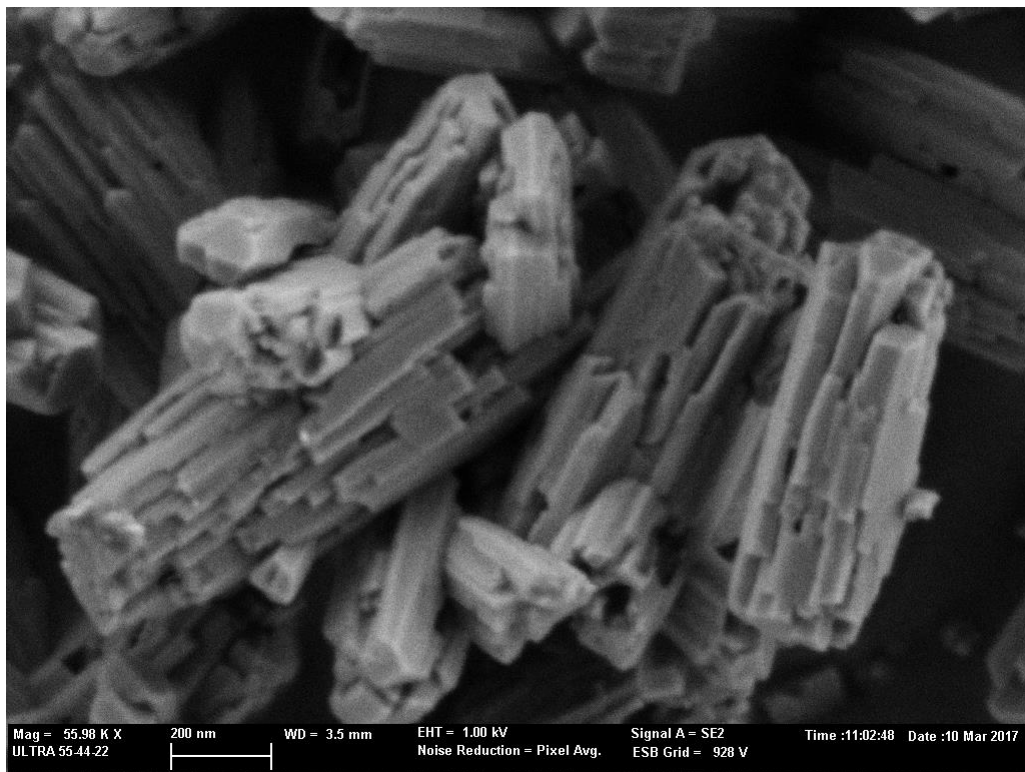
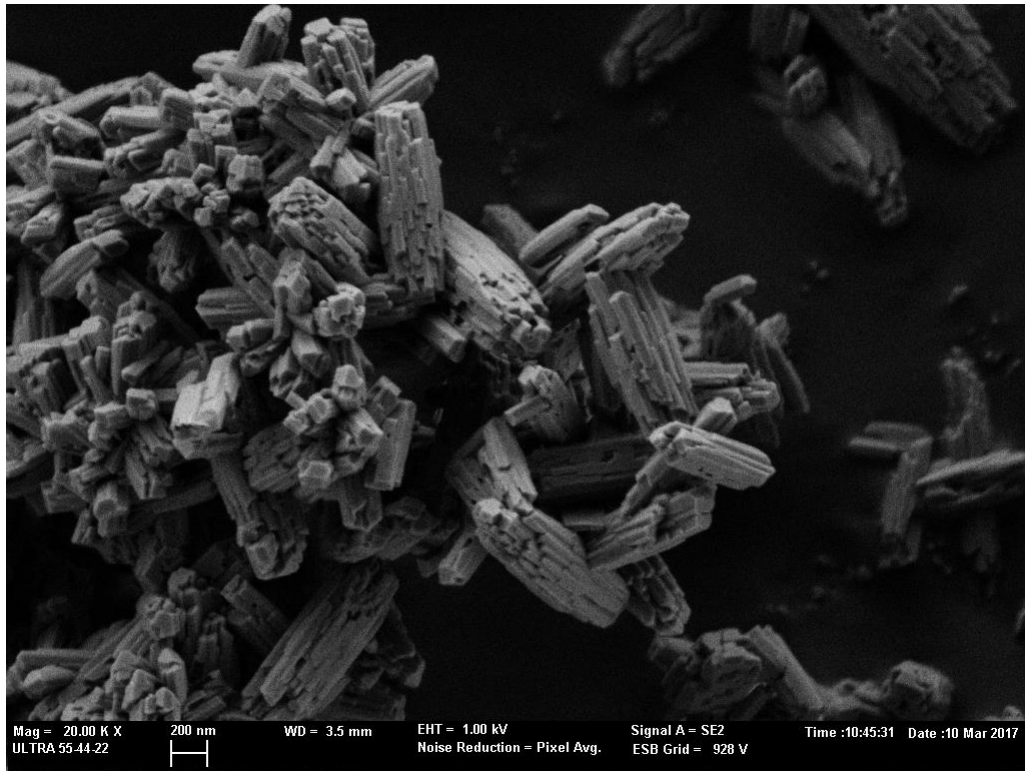


Figura 52. Imágenes FE-SEM de la zeolita ZSM-12.

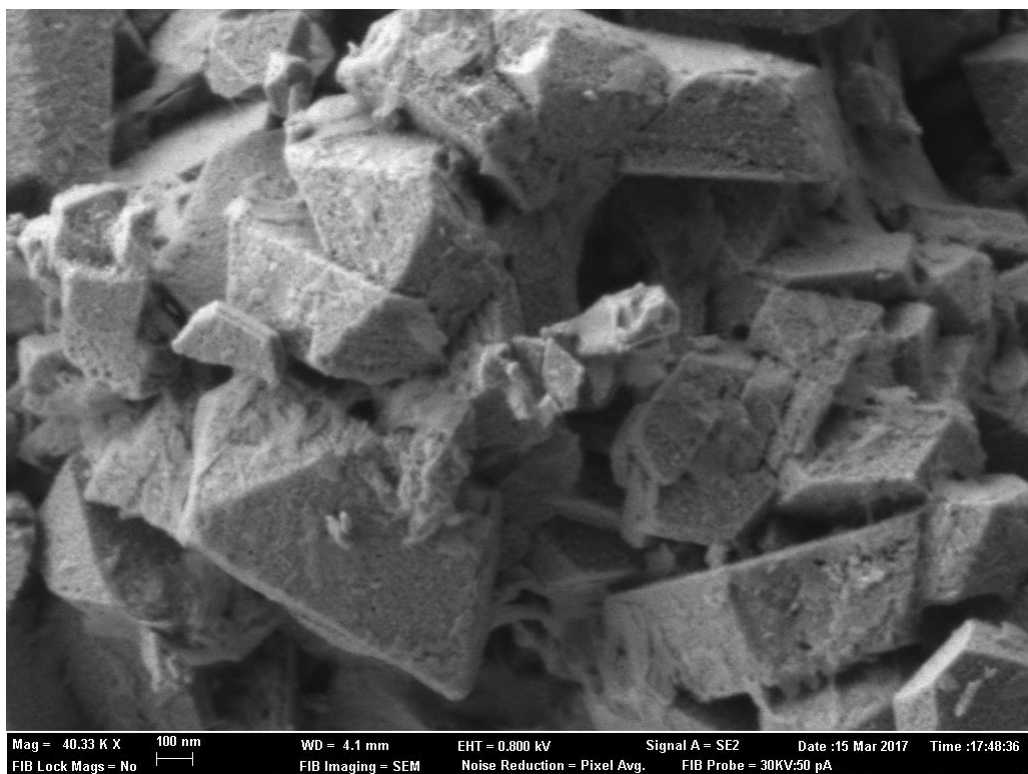
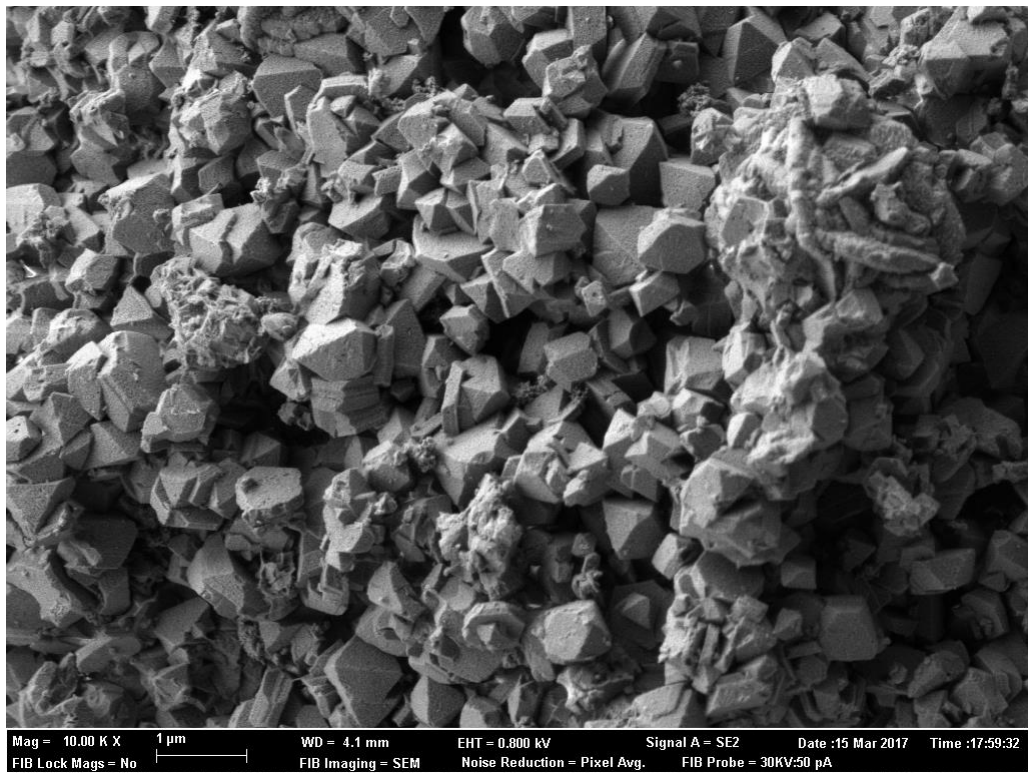


Figura 53. Imágenes FE-SEM de la zeolita CBV-500.

6.3. Caracterización química y de acidez

La relación Si/Al de los materiales es muy importante pues condiciona la concentración de centros ácidos Brønsted presentes en el material. La composición química de las muestras se determinó mediante emisión atómica ICP-AES en un instrumento Varian 715ES. Para ello, se disolvieron unos 30 mg de la muestra en 5 ml de una disolución 1:1:3 de HF/HNO₃/HCl. Posteriormente se diluyeron hasta unos 65 ml y se alimentaron al equipo. Las relaciones así obtenidas (Tabla 8) están de acuerdo con los valores que indica el fabricante de 15, 25, 40 y 140 para las zeolitas comerciales CBV-3024E, CBV-5020, CBV-8020 y CBV-28014, respectivamente.

Por otro lado, la acidez de las zeolitas se evaluó mediante espectroscopia FTIR en un espectrómetro Nicolet iS10. Se prepararon pastillas autosoportadas de los catalizadores (de unos 8 mg cm⁻² de espesor) y se cargaron en una celda de vidrio con ventanas de CaF₂. Las pastillas se activaron a 400 °C a vacío (10⁻² Pa). Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se midió un espectro de referencia. A continuación, se admitió piridina en la celda a su presión de vapor (1.9 kPa) hasta alcanzarse el equilibrio. Se desorbió el exceso de piridina de forma secuencial a 150, 250 y 350 °C durante 1 h, intercalando medidas del espectro IR a temperatura ambiente. Los espectros se normalizaron en base a la masa de las muestras y se consideraron los coeficientes de absorción de la referencia (107) para las bandas alrededor de 1540 y 1450 cm⁻¹, asignadas a piridina quimisorbida sobre centros ácidos Brønsted y Lewis, respectivamente. En la Figura 54 se presentan los espectros de algunas zeolitas en la región de los iones piridinio, donde observamos diferencias importantes en función de la estructura, del contenido de aluminio del material y de la temperatura de desorción.

Tal como vimos en la introducción, el craqueo de hidrocarburos es una reacción química que puede ser catalizada por centros ácidos Brønsted. Se requiere una acidez Brønsted fuerte para catalizar la conversión de moléculas muy básicas, como las parafinas (bases σ) o las olefinas (bases π) (108-110). Estas moléculas se activan mediante protonación, formando estados de transición tipo carbonio y carbenio, respectivamente, como se explicó en el apartado 1.1.2.

Por otro lado, las zeolitas también poseen centros ácidos Lewis asociados a centros metálicos con pares de electrones libres. Estos están asociados frecuentemente a defectos estructurales o a aluminio en posiciones extrarred. También los iones metálicos compensando la carga de los aluminios de red, en vez de los protones en la forma ácida de estos materiales, pueden ejercer como centros ácidos Lewis. Por otro lado, se suele asumir que el acceso de moléculas básicas a los iones de red Al³⁺ no ocurre porque está limitado o compite con la interacción de la base con el protón cercano. Sin embargo, Busca y Phung también demostraron que la base podría atacar

al aluminio en determinadas posiciones de algunas zeolitas (en concreto, a Al cuyos protones se encuentran sobre los oxígenos en posiciones O2 y O3 de la zeolita Y, esto es, dentro de las cavidades sodalita y/o en los prismas hexagonales, de modo que la base puede atacar al ion Al desde la supercaja) (111). En el caso de la zeolita H-MFI se supone que los protones apuntan totalmente hacia los canales por los que difunden las moléculas, compitiendo con el acceso de las bases a los iones Al.

Los centros Lewis en este tipo de zeolitas poseen típicamente una elevada fuerza ácida (*e.g.* aparecen en el pico de alta temperatura en experimentos de NH₃-TPD) y se les atribuye actividad catalítica. En general, los centros Lewis pueden catalizar la conversión de moléculas más básicas que las parafinas y olefinas: las llamadas bases-n (o “normales”) (112) así como aromáticos (las cuales son bases π más fuertes que las olefinas) (113, 114). También se los relaciona con la catálisis de la deshidrogenación de alcanos por abstracción de hidrógeno y en procesos de aromatización, aunque existe controversia al respecto ya que los centros Brønsted también pueden catalizar la protólisis de enlaces C-H del alimento. Algunos investigadores también proponen que la presencia de centros ácidos Lewis en las cavidades o en determinadas posiciones de las zeolitas puede aumentar la fuerza de los centros Brønsted y/o formar centros cooperativos Lewis-Brønsted (115, 116), aunque existe controversia al respecto (117, 118). Mientras que los centros Lewis se pueden convertir en centros Brønsted en presencia de especies dadoras de hidrógeno como agua o haluros de hidrógeno, se pueden formar centros Lewis mediante deshidroxilación de la red de la zeolita (119). No obstante, como se puede apreciar en la Tabla 8, la densidad de centros ácidos Lewis en los materiales estudiados en esta tesis es baja en comparación con la cantidad de centros ácidos Brønsted que presentan. Además, su cuantificación puede ser imprecisa debido a la aparición en algunas de las muestras de una banda a 1460 cm⁻¹, como se discute más abajo.

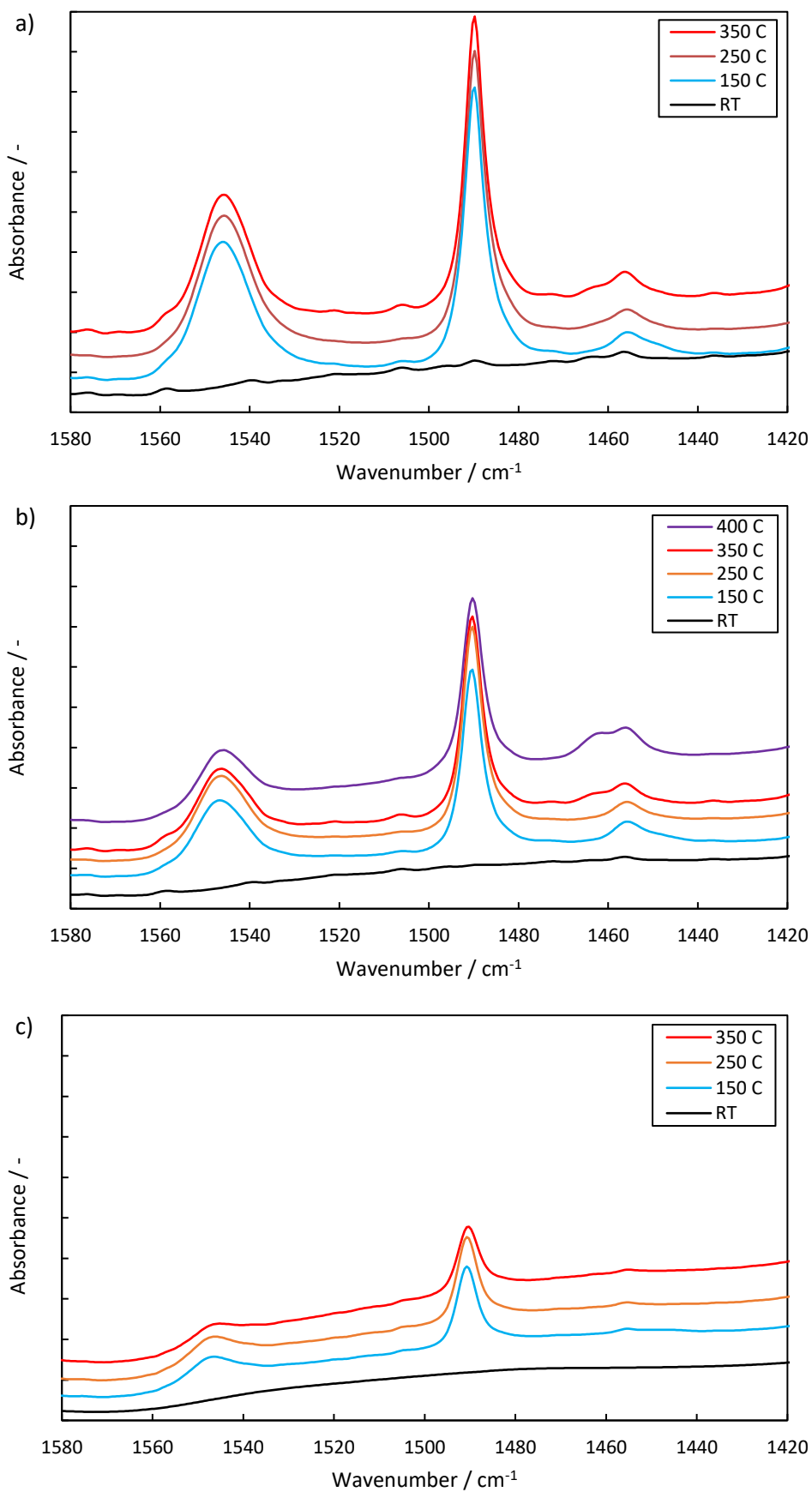


Figura 54. Espectros de piridina-FTIR de algunas zeolitas: a) CBV-3024E, b) CBV-8020, c) CBV-28014, d) Theta-1, e) Treated Theta-1. La distancia entre las marcas del eje Y es de 0.2 unidades de absorbancia.

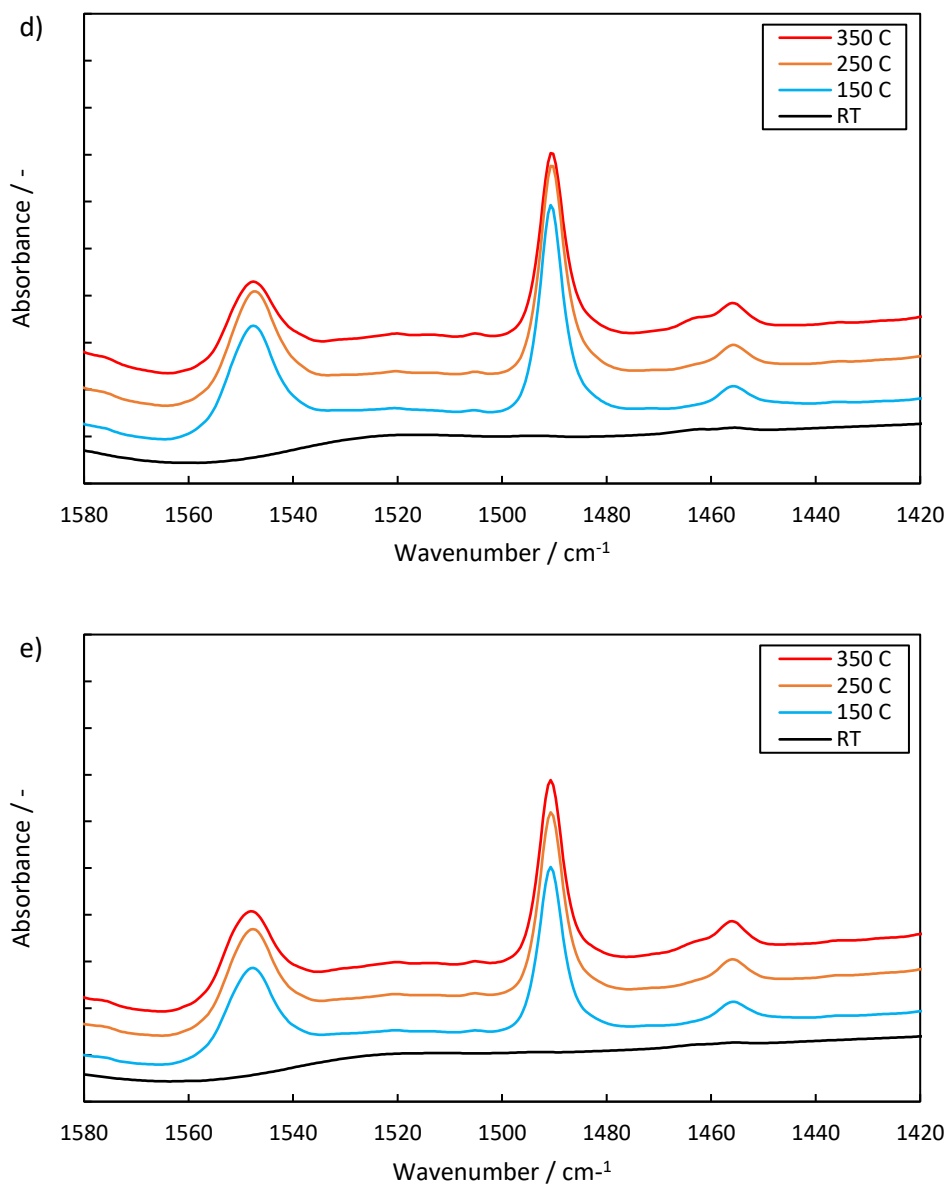


Figura 54. Espectros de piridina-FTIR de algunas zeolitas: a) CBV-3024E, b) CBV-8020, c) CBV-28014, d) Theta-1, e) Treated Theta-1. La distancia entre las marcas del eje Y es de 0.2 unidades de absorbancia (cont.).

Tabla 8. Determinación de la acidez de los materiales estudiados mediante espectroscopia FTIR. BXXX y LXXX representan la cantidad de moléculas de piridina que permanecen quimisorbidas sobre centros ácidos Brønsted y Lewis a T = XXX °C, respectivamente.

Muestra	Si/Al ^a	B150	B250	B350	B400	L150	L250	L350	L400	No. centros ácidos / $\mu\text{mol g}^{-1}$	B350/L250	B350/B150	No. átomos Al ³⁺ / $\mu\text{mol g}^{-1}$
CBV-3024E	13.1	377 93 %	343 85 %	285 70 %		29 7 %	30 7 %	32 8 %		406 100 %	9.6	0.76	1122
CBV-5020	20.7	334 89 %	285 76 %	222 59 %	170 45 %	42 11 %	35 9 %	39 10 %	40 11 %	376 100 %	6.3	0.67	731
CBV-8020	29.8	145 88 %	138 84 %	118 72 %	76 46 %	20 12 %	13 8 %	16 10 %	24 14 %	165 100 %	8.9	0.81	515
CBV-28014	114	58 96 %	53 88 %	31 51 %		4 6 %	2 3 %	2 3 %		62 100 %	15.4	0.54	138
3546	12.3	484 94 %	394 76 %	300 58 %		32 6 %	32 6 %	42 8 %		516 100 %	9.5	0.62	1189
3889	14.3	228 67 %	185 55 %	137 40 %	97 29 %	111 33 %	100 30 %	85 25 %	75 22 %	339 100 %	1.4	0.60	1036
nano-ZSM-5	31.1	167 74 %	151 67 %	116 51 %		60 15 %	59 11 %	67 30 %		227 100 %	2.0	0.69	494
Theta-1	44	200 92 %	178 82 %	129 60 %		16 8 %	15 7 %	19 9 %		216 100 %	8.5	0.64	352
Treated Theta-1	46	179 90 %	162 82 %	132 67 %		19 10 %	18 9 %	21 10 %		199 100 %	7.3	0.74	337
ITQ-64	56.4	30 60 %	14 28 %	2 4 %	2 4 %	20 40 %	28 55 %	32 64 %	34 67 %	50 100 %	0.1	0.07	276
ZSM-12	37.0	139 80 %	123 70 %	77 44 %	47 27 %	35 20 %	37 21 %	37 21 %	40 23 %	175 100 %	2.1	0.56	418
CBV-500	2.5	283 73 %	238 62 %	126 33 %	87 23 %	102 27 %	96 25 %	78 20 %	70 18 %	384 100 %	1.3	0.45	4514

^aMedido por ICP-AES.

Como espectro ilustrativo, en la Figura 55 se presenta la parte del espectro IR de la muestra nano-ZSM-5 en la región de la piridina coordinada a centros ácidos Lewis. Tras evacuar las muestras vemos una banda a 1455 cm^{-1} . Esta banda se correspondería a piridina molecular adsorbida sobre centros ácidos Lewis, *i.e.* cationes Na^+ o especies Al^{3+} extrarred (modo vibracional 19b de la molécula de piridina (111,120)). No obstante, en este espectro todavía no se había admitido piridina a la celda y la banda debe de deberse a restos de piridina de experimentos previos en la celda y las líneas del equipo. De hecho, las bandas a 1490 y 1550 cm^{-1} apenas se observan en el espectro de referencia. Esto evidencia que la adsorción de piridina ocurre inicialmente sobre centros ácidos Lewis muy fuertes, de acuerdo con las observaciones de otros investigadores. Además de la banda a 1450 cm^{-1} , en el espectro de referencia podemos observar una banda a 1460 cm^{-1} de intensidad comparable. Algunos investigadores la han atribuido al ion iminio resultante de la interacción del complejo de la piridina con el centro ácido

Lewis y un protón cercano: $C_5H_5NL + H^+ = C_5H_6NL^+$ (121). Esto sería posible dado la elevada concentración de centros ácidos Brønsted en este material, los cuales se encuentran libres para interactuar con moléculas próximas. Por el contrario, al admitir piridina, esta termina de titrar todos los centros ácidos Lewis, de modo que aumenta la intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} . No obstante, la banda a 1460 cm^{-1} desaparece (espectro $150\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 55). En esta situación los protones de la zeolita se encontrarían interactuando con moléculas de piridina, dando lugar a la banda de los iones piridinio a 1550 cm^{-1} y ya no se encontrarían libres para interactuar con los complejos PyL, desapareciendo así la banda a 1460 cm^{-1} . A $150\text{ }^\circ\text{C}$ también se observa una banda a 1441 cm^{-1} , característica de piridina fisisorbida sobre silanoles (120) o piridina quimisorbida, la cual desaparece al aumentar la temperatura.

Al aumentar la temperatura, la banda PyB a 1550 cm^{-1} pierde intensidad a medida que se desorbe piridina de centros Brønsted. Además, especialmente a partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$, la banda a 1460 cm^{-1} vuelve a reaparecer, dado que se ha desorbido piridina de algunos centros Brønsted y estos pueden volver a interactuar con complejos PyL cercanos formando especies tipo iminio (121). En los resultados presentados Tabla 8, no se han deconvolucionado las bandas a 1455 y 1460 cm^{-1} dado que 1) se acepta que los catalizadores del craqueo de olefinas son fundamentalmente centros ácidos Brønsted, 2) la proporción de centros Lewis es baja, y 3) la intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} apenas varía entre 150 y $350\text{ }^\circ\text{C}$ (véase por ejemplo la Figura 55). No obstante, ello evidencia que los centros Lewis de los materiales estudiados son muy fuertes y, de cara a futuros trabajos, sospechamos que podrían tener un efecto sobre la desactivación de estos materiales a tiempos de reacción largos. Lo que sí se ha hecho para los resultados de la Tabla 8 es sustraer un “background” artificial (tipo polinómico) en la región PyL en aquellos casos en los que se detectó claramente una contaminación con piridina durante el pretratamiento.

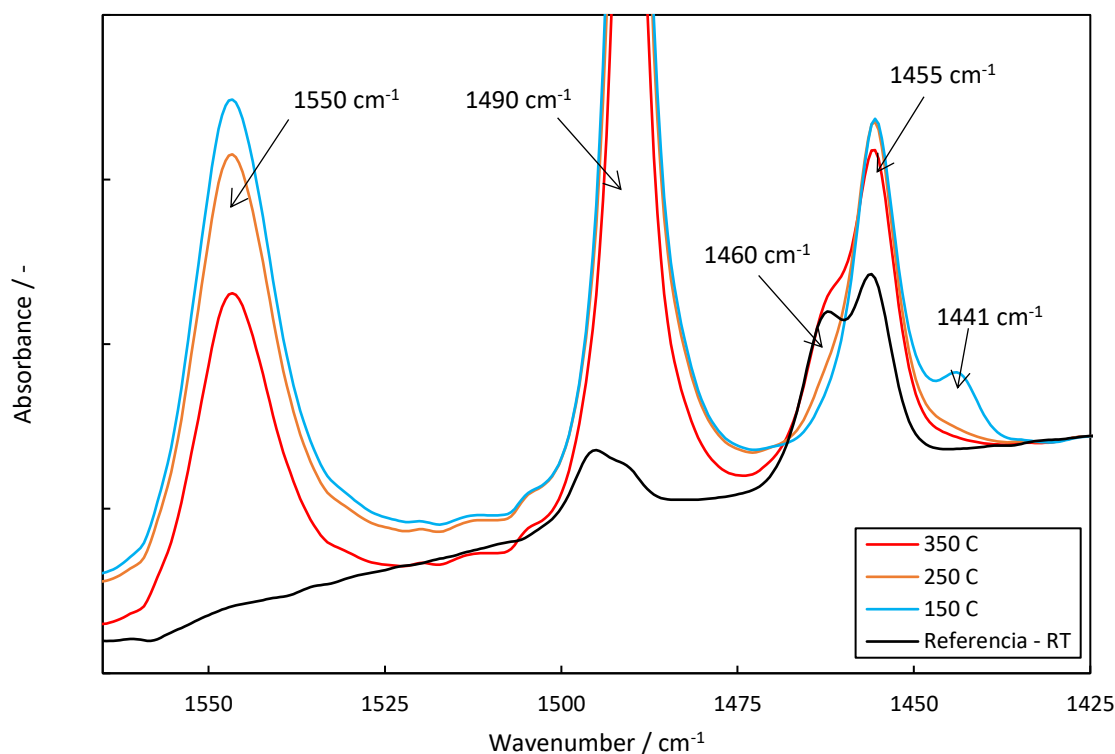


Figura 55. Espectros IR de la zeolita nano-ZSM-5 previo a su saturación con piridina (RT) y tras saturar y evacuar a 150, 250 y 350 °C.

Resulta interesante ver que la piridina no llega a titrar en proporción estequiométrica todos los átomos de aluminio del material que indican los resultados de ICP-AES. Ello sugiere que la piridina es incapaz de acceder a todos los centros Brønsted del material (Tabla 8). Además, se ha demostrado que la quimisorción de piridina no es un proceso controlado termodinámicamente (107), así que es plausible que la adsorción de unas moléculas de piridina entorpezca el acceso de otras moléculas a regiones más internas del cristal. Más todavía, experimentos realizados en condiciones de craqueo con algunas de las zeolitas de esta tesis en forma sódica resultaron en niveles de conversión despreciables, lo que evidencia la prevalencia de la catálisis por centros Brønsted en el craqueo de olefinas en los cortos tiempos de contacto empleados. Si acaso, la presencia de centros Lewis de elevada fuerza ácida podría favorecer los procesos de coquización y desactivación de estos materiales al retener intermedios de reacción quimisorbidos. A medida que se presenten los resultados de los diferentes materiales se hará referencia a los resultados de este capítulo y/o se completarán con una discusión más específica.

7. Craqueo catalítico de 2-penteno sobre ZSM-5

7. Craqueo catalítico de 2-penteno sobre ZSM-5

7.1. Craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E: efecto de temperatura y tiempo de contacto

Si bien las reacciones de isomerización no son el principal objetivo de nuestro estudio, sí resulta interesante resaltar algunos resultados de la isomerización del 2-penteno en presencia de catalizador. La principal observación a destacar en este sentido es la muy elevada actividad del catalizador para catalizar la isomerización del 2-penteno, tanto de la posición del doble enlace como del esqueleto de la molécula, hasta una composición muy próxima a la del equilibrio a la temperatura del lecho catalítico (Figura 56), salvo para el ciclopentano, el cual está desfavorecido cinéticamente. Recuérdese que la isomerización involucrando ramificación apenas tenía lugar en el craqueo térmico estudiado previamente (Figura 26). Esta diferencia es atribuible a los diferentes mecanismos y estados de transición: en el mecanismo radicalario del craqueo térmico no está favorecida la ramificación. En presencia de catalizador la isomerización es muy rápida incluso a la temperatura más baja del estudio, 400 °C, y no se observan diferencias significativas en la distribución en el intervalo de tiempos de contacto estudiados (WHSV = 78-312 h⁻¹), ni tampoco con el TOS, del cual hablaremos posteriormente. Ello es coherente con que la velocidad de isomerización sobre el catalizador sea mucho más rápida que la de craqueo, por lo que la mezcla de isómeros de 2-penteno que se craquea posee una composición próxima a la del equilibrio.

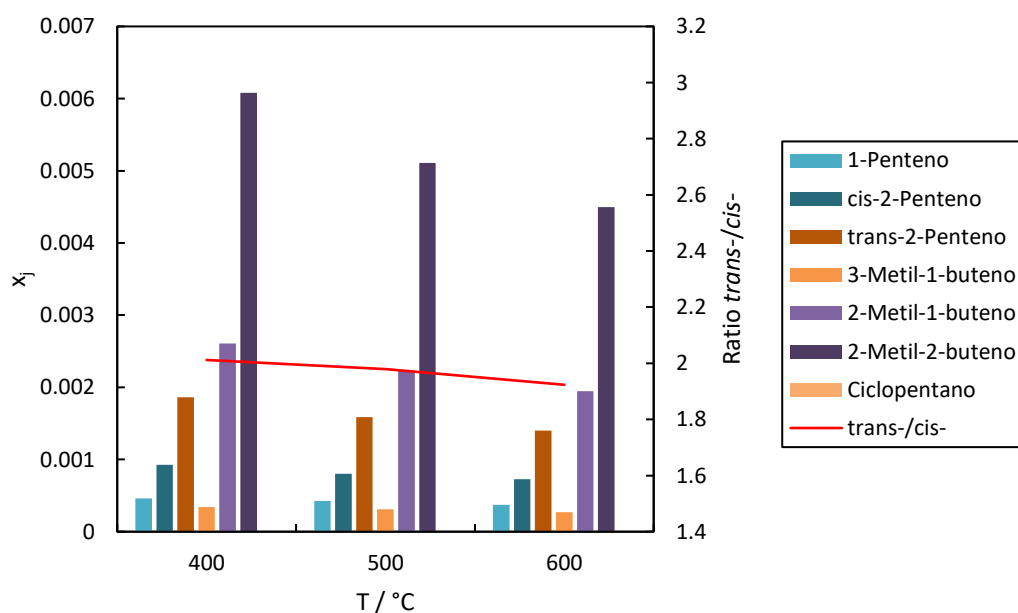


Figura 56. Isómeros del 2-penteno en presencia de CBV-3024E. WHSV = 156 h⁻¹, x₀ = 0.065, P = 1.013 bar.

En la Figura 57 se presentan las conversiones iniciales en el craqueo de 2-penteno en presencia de cantidades crecientes de catalizador a tres temperaturas. Vemos como el catalizador posee una elevada actividad, logrando conversiones altas incluso a tiempos de contacto muy cortos. Asimismo, la conversión inicial aumenta con el tiempo de contacto a una temperatura dada, tal como se observa en la figura.

Para modelar la cinética del catalizador, empezamos planteando un balance de materia a un elemento diferencial de volumen del reactor teniendo en cuenta la reacción química. Dicho balance se integra a todo el volumen del reactor. Dado que a conversiones intermedias no podemos asumir que la velocidad de reacción permanece constante, es necesario tener en cuenta el cambio en la velocidad de reacción a lo largo del reactor (23). La expresión resultante es la siguiente:

$$WHSV^{-1} = \frac{1}{M_R} \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (5)$$

donde WHSV es el *weight hourly space velocity*, definido como kg de olefina alimentada por unidad de tiempo y kg de catalizador, y X es el nivel de conversión inicial (TOS = 0) de la olefina alimentada (y sus isómeros). $WHSV^{-1}$ representa así una medida del tiempo de contacto de las moléculas de reactivo con el catalizador y se usará frecuentemente a lo largo del documento. M_R es la masa molar (kg mol^{-1}) del reactante, en este caso 2-penteno, y r es la velocidad de reacción en $\text{mol s}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$.

En cuanto a la velocidad de reacción, r, en primera aproximación consideraremos que sigue una ley de primer orden respecto del reactivo:

$$r = k_1 \cdot p_R = k_1 \cdot p_{R0} \cdot (1 - X) \quad (6)$$

donde k es la constante cinética ($\text{mol bar}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$). Dado que el craqueo procede con un cambio en el número de moles en el sistema y se trata de un reactor de flujo, la reacción va acompañada de una expansión volumétrica que reducirá adicionalmente la presión parcial de reactante. Este efecto se puede modelar como:

$$r = k_1 \cdot p_R = k_1 \cdot \left(p_{R0} \frac{1 - X}{1 + \varepsilon \cdot X} \right) \quad (7)$$

donde ε es el coeficiente de expansión volumétrica, que depende de la fracción molar del alimento, x_0 , y del aumento en el número de moles en el sistema por cada mol de alimento reaccionado, δ , y que consideraremos constante a lo largo del reactor:

$$\varepsilon = x_0 \cdot \delta \quad (8)$$

En el caso ideal, para una reacción de craqueo δ tomaría un valor de 1, puesto que dos moléculas se forman como resultado de craquear una molécula, resultando en un incremento neto de 1 molécula. En la práctica, no obstante, otros factores hacen que este valor difiera de la unidad: las reacciones de recraqueo, por un lado, harán que este valor tienda a aumentar, mientras que las reacciones de transferencia de hidrógeno/aromatización, por otro lado, pueden hacer disminuir δ . En el rango estudiado de craqueo de olefinas δ suele encontrarse en torno a 0.7-0.95, puesto que el recraqueo es mínimo a los tiempos de contacto cortos empleados.

Como se verá, el impacto de considerar ε en los modelos es pequeño, dado que trabajamos con corrientes diluidas ($x_0 < 0.3$). Además, a la hora de estimar el TOF, por ejemplo, se prefiere comparar a conversiones bajas donde el impacto de las reacciones secundarias es menor. En este caso $\varepsilon X \ll 1$. Por otro lado, δ es un parámetro que se obtiene del balance de cantidad de sustancia al reactor *a posteriori* y presenta una dependencia compleja del resto de variables (v. capítulo 10), lo que complica el uso del modelo si se quiere aplicar a nuevas condiciones experimentales.

Integrando el modelo anterior obtenemos las ecuaciones:

$$\ln(1 - X) = -k \cdot \text{WHSV}^{-1} \cdot M_R \cdot p_0 \quad (9)$$

$$\varepsilon \cdot X + (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X) = -k \cdot \text{WHSV}^{-1} \cdot M_R \cdot p_0 = -k \cdot \tau_w \quad (10)$$

Conviene señalar que $\text{WHSV}^{-1} \cdot M_R \cdot p_0$ es precisamente el tiempo de contacto modificado, τ_w , empleado por Mengual *et al.* (23). La dependencia de la constante cinética con la temperatura se suele considerar de tipo Arrhenius, $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$. En este caso, para facilitar el proceso de optimización al ajustar datos a diferentes temperaturas, esta dependencia de la constante cinética con la temperatura se puede reescribir como (122):

$$k = k_{773} \left(-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{773.15} \right) \right) \quad (11)$$

donde 773.15 K es la temperatura media del rango estudiado.

El resultado del ajuste del modelo de primer orden se presenta en la Figura 57. Dado el nivel de dilución del alimento, se ha obviado la expansión por la reacción de craqueo. También se ha obviado la conversión térmica en estas condiciones. Recuérdese que en nuestro dispositivo la conversión térmica no excedía el 3 % a 500 °C (v. capítulo 5). A pesar del número de puntos relativamente pequeño, el modelo se ajusta a los datos razonablemente. Recientemente se han publicado modelos más sofisticados para la cinética del craqueo catalítico (23, 123). Los valores de la constante cinética a cada temperatura se han ajustado a un Arrhenius plot (Figura 57). Los parámetros de ajuste resultantes han tomado los valores $k_0 = 283 \text{ mol bar}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $E_{ap} = 17.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la energía de activación aparente.

Con el fin de comparar esta velocidad de reacción con los resultados de otros investigadores, Buchanan *et al.* reportan una constante cinética de craqueo monomolecular de penteno con ZSM-5 a 510 °C de $9.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ cat s}^{-1}$ (25). Según nuestro ajuste del Arrhenius plot, la k a 510 °C estaría en torno a $18.9 \text{ mol bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Si consideramos la densidad del catalizador reportada por Buchanan *et al.*, $\rho_c = 1780 \text{ kg m}^{-3}$, obtenemos una velocidad de $138 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ cat s}^{-1}$, sensiblemente superior al valor reportado por los autores. Sin embargo, hemos de tener presente que Buchanan *et al.* emplearon una ZSM-5 con una relación Si/Al = 650, por tanto, con una concentración de centros ácidos por unidad de masa (o de volumen) de catalizador muy inferior a la nuestra (Si/Al = 15). Para tratar de normalizar los resultados podemos considerar, en primera aproximación, que la velocidad de reacción escala linealmente con el contenido en aluminio. Extrapolando así el valor de Buchanan a nuestro contenido en aluminio tenemos:

$$9.5 \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{m}^3 \text{ cat} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1/16}{1/651} = 387 \frac{\text{m}^3 \text{ gas}}{\text{m}^3 \text{ cat} \cdot \text{s}}$$

El cual es un valor más concordante con nuestra estimación. La diferencia podría ser atribuible a la incertidumbre en la relación Si/Al o a un mayor porcentaje de centros con elevada fuerza ácida en su material. Recordemos que la fuerza ácida promedio de un óxido aumenta con la electronegatividad Sanderson promedio de la red (124), que en este caso corresponde a un aumento en la relación Si/Al. Más específicamente, para el caso de las zeolitas es bien conocida la relación entre la presencia de aluminios en las primeras esferas de coordinación alrededor de un centro ácido y la disminución en su fuerza ácida (125). Además, en nuestro material hay una fracción importante de Al que podría no tener asociado un protón, según la caracterización de piridina-FTIRS. Además del aluminio extrarred (EFAL), es probable que parte del aluminio de red (FAL) esté compensado por cationes aluminio extrarred en la CBV-3024E (126-129), a pesar de

que el aluminio extrarred también puede perturbar los centros Brønsted e incrementar su actividad (130).

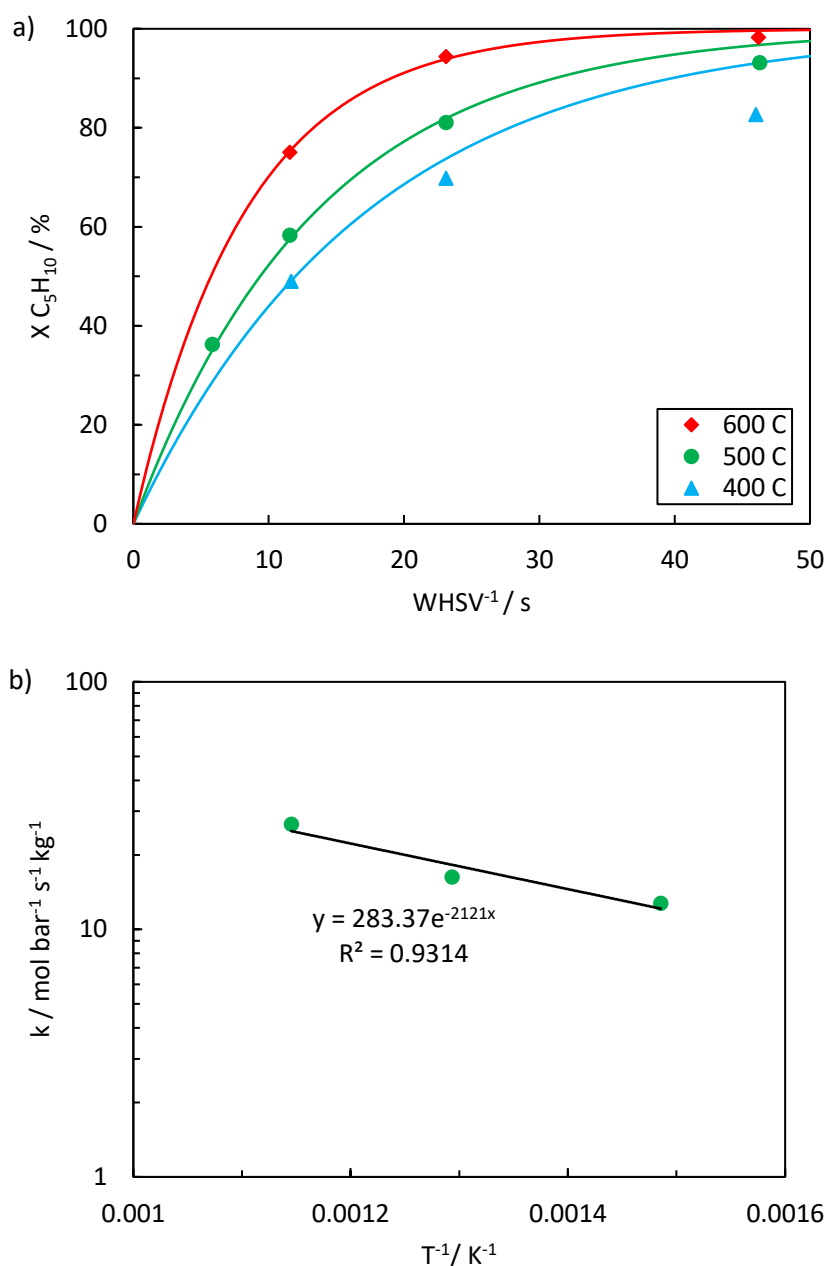


Figura 57. a) Conversiones iniciales de 2-penteno sobre CBV-3024E a diferentes tiempos de contacto y temperaturas ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar). En trazo continuo se muestra el ajuste de una cinética de primer orden a un RFP. b) Arrhenius plot de las constantes cinéticas del apartado a).

A su vez, la energía de activación aparente observada de 17.6 kJ mol^{-1} es muy baja en comparación con las que se encuentran en el craqueo catalítico de alcanos. Véase, por ejemplo, la Tabla 9, correspondiente al craqueo monomolecular de alcanos de cadena corta sobre ZSM-5. En nuestro caso es de esperar que la entalpía de adsorción de la olefina sea más exotérmica que la de la parafina análoga y, especialmente, que la energía de activación intrínseca sea menor

al no haber de transcurrir la reacción a través de un carbocatión pentacoordinado, contribuyendo ambos a la reducción de la energía de activación aparente observada. Un apunte adicional es que la energía de activación aparente obtenida es un valor medio en un intervalo de temperaturas relativamente amplio, en el que, como veremos a continuación, pueden contribuir dos mecanismos en diferente extensión, con energías de activación aparentes potencialmente diferentes. No obstante, en el capítulo 10 se discute más ampliamente el modelado de los datos, incluyendo otros factores que pueden afectar a este valor de manera importante.

Tabla 9. Energías de activación y adsorción de algunos alcanos en el craqueo monomolecular sobre ZSM-5 (131).

Reactivo	TOF relativo	E_{ap} (aparente) / (kJ mol^{-1})	$-\Delta H_{ads}$ / kJ mol^{-1}	E_a (intrínseca) / kJ mol^{-1}
Propano	1	155	43	198
<i>n</i> -Butano	6.5	135	62	197
<i>n</i> -Pentano	34	120	74	194
<i>n</i> -Hexano	114	105	92	197

Por otro lado, si comparamos esta energía de activación aparente con la obtenida en el craqueo térmico de 2-penteno (*ca.* 220 kJ mol^{-1}), vemos que el craqueo catalítico proporciona una ruta con una energía de activación aparente mucho más baja y además más selectiva a los productos de interés, siendo por tanto más sostenible. Además, la velocidad de reacción por unidad de volumen de reactor es claramente superior en presencia de catalizador ($>100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ cat s}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ frente a valores en torno a 1 s^{-1} a $700 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que permitiría una intensificación de procesos con equipos potencialmente más compactos, seguros y eficientes.

No obstante, otro aspecto fundamental sobre la viabilidad de cualquier proceso catalítico es la estabilidad del material con el tiempo de reacción. En efecto, cualquier proceso de craqueo, incluso el térmico, va acompañado, además de los posibles compuestos refractarios que pueda contener el alimento (cuantificados habitualmente por el *Carbon Conradson* de la corriente), de la formación de pequeños niveles de compuestos demasiado pesados para abandonar el reactor o el catalizador, acumulándose y afectando a su funcionamiento. Cuando esta deposición ocurre en una zeolita, el perjuicio puede ser bastante grave, pues la deposición de coque en un canal puede bloquear el acceso a una sección del cristal mucho mayor (132-134). Por ello, es muy importante la topología y la jerarquía de los poros que conforman el catalizador. En este sentido la zeolita ZSM-5 está favorecida en muchas aplicaciones por la buena accesibilidad a sus centros que le confiere su sistema de poros 3D. En esta investigación hemos observado que la

estabilidad de este material en el craqueo de olefinas es razonable, tal como se observa en la Figura 58. Vemos que la desactivación se acelera al disminuir la temperatura y la conversión, lo cual es coherente con una mayor contribución del mecanismo de oligomerización-craqueo y también con una mayor transferencia de hidrógeno (v. abajo), lo que podría favorecer estructuras (poli)aromáticas típicas del coque.

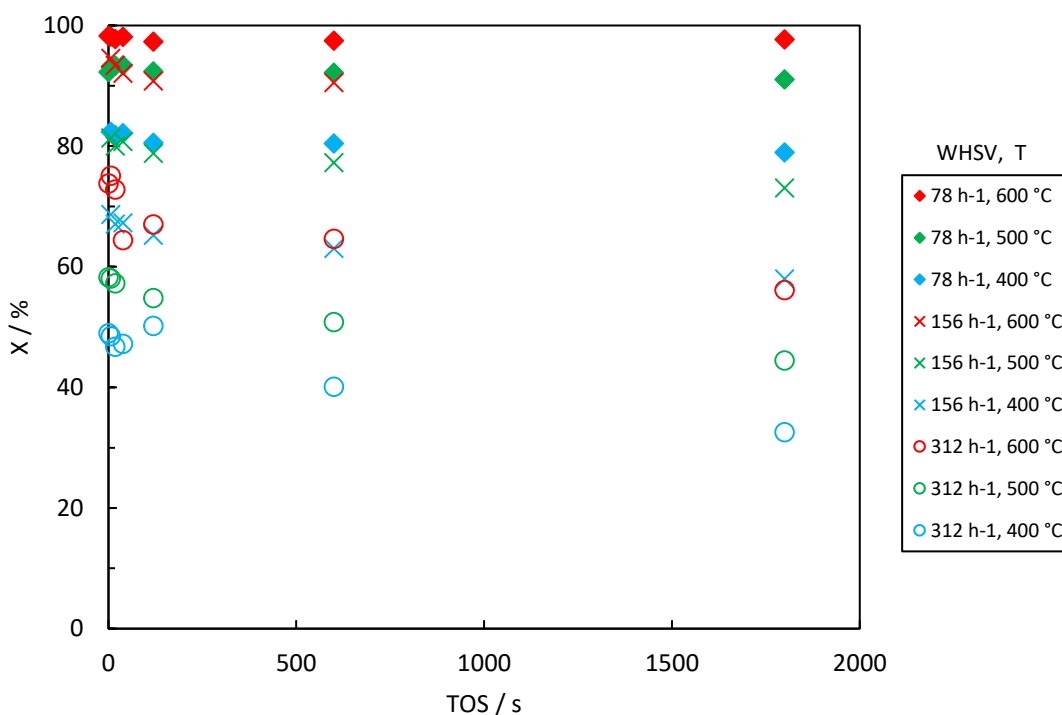


Figura 58. Estabilidad de la zeolita ZSM-5 (CBV-3024E) en el craqueo de 2-penteno. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

Rendimientos

Además de la actividad y la estabilidad, es fundamental que el catalizador permita alcanzar una selectividad elevada a los productos de interés. En las figuras 60 a 62 se representan los rendimientos molares obtenidos en función del tiempo de contacto y del tiempo de reacción. El rendimiento molar a un componente A_j se define como el número de moles de A_j formados por cada mol de reactivo alimentado. El punto de mayor conversión en cada serie corresponde al rendimiento inicial (TOS = 0).

Las selectividades y rendimientos alcanzables en el craqueo de olefinas dependerán del mecanismo a través del cual el catalizador permita llevar a cabo la reacción. A diluciones elevadas y si la densidad de centros ácidos no es muy alta, o a temperaturas elevadas, se puede

anticipar un mecanismo de craqueo monomolecular. Esta posibilidad quedaría representada por el esquema en la Figura 59b. Adviértase que la isomerización del carbocatión del penteno no permite una ruta de craqueo por β -escisión más favorable que la de tipo D (Tabla 2), involucrando un carbocatión secundario y uno primario. Otras posibilidades podrían involucrar el modo de craqueo primario-primario o la formación de un carbenio metilo, mucho más desfavorables energéticamente (135). Según esto, la formación de butenos observada respondería principalmente a un mecanismo bimolecular de dimerización-craqueo (136), mientras que el metano procedería principalmente del craqueo térmico. En efecto, el pequeño rendimiento a metano a 600 °C se puede justificar fácilmente por la contribución térmica en estas condiciones (v. sección 5.1).

Buchanan *et al.* estudiaron el mecanismo de craqueo ácido de olefinas C₅-C₈ sobre ZSM-5 (Si/Al = 650) a 510 °C, a presiones parciales reducidas (0.013-0.13 bar) para minimizar la incidencia de reacciones bimoleculares (25). En este trabajo intentaron establecer las velocidades relativas de las posibles reacciones de β -escisión en base a los rendimientos a los distintos productos de craqueo y aplicando algunas consideraciones (por ejemplo, consideran que las olefinas producto del craqueo C₄ no sufren isomerización posterior). Uno de los resultados del trabajo es que las olefinas craquean con mucha mayor facilidad que las parafinas homólogas. Además, la variación de la velocidad del craqueo protolítico de parafinas con la longitud de cadena es mucho menor (atribuible principalmente a las diferencias en energía de adsorción) que en el craqueo de olefinas (atribuible, además, a la posibilidad de craqueo a través de intermedios carbenio más estables). Su trabajo evidencia que las olefinas C₅-C₇ isomerizan en estas condiciones más rápidamente que craquean, siendo, desde luego, la trasposición del doble enlace mucho más rápida que la isomerización de cadena. Esto lleva a que en olefinas C₆ y C₇ predomine el modo de craqueo más favorable (tipo C, secundario-terciario, y B, secundario-secundario, respectivamente). En el caso del *n*-octeno, aunque sería posible una β -escisión más favorable energéticamente (tipo A, carbenio terciario-terciario), las restricciones espaciales dificultan la conversión del isómero 2,4,4-trimetilpenteno en la ZSM-5. En este caso, además, las velocidades de isomerización y craqueo son comparables. Con todo, son capaces de anticipar una distribución de productos del craqueo de *n*-octeno más que razonable en base a las velocidades relativas de β -escisión tipo B/tipo C estimadas a partir del craqueo de 1-hexeno y 1-hepteno.

En nuestros resultados, la formación de metano sólo empieza a partir de 600 °C, fundamentalmente debido al craqueo térmico, y es que su formación sobre el catalizador debería transcurrir a través de un carbocatión primario, muy desfavorecido energéticamente. Por otro lado, vemos que hay una formación importante de butenos, más significativa a

temperaturas bajas, presumiblemente a partir de oligómeros C_8-C_{10} (137) (Figura 59a), que deben craquear antes de poder abandonar el cristal. Estos oligómeros pueden contribuir también a la deposición de coque observada sobre el material. El craqueo a través de esta ruta estaría favorecido cinéticamente al poder transcurrir a través de estados de transición tipo carbocatión terciario.

Más específicamente, a partir de C_8 se hace posible la β -escisión de tipo A, que tal como veíamos en la introducción (Tabla 2), debería de ser la ruta de craqueo más rápida. No obstante, existe controversia acerca de si esta β -escisión de tipo A es posible en la zeolita ZSM-5, pudiendo estar impedida estéricamente por la ramificación de estos carbocationes (24). En su trabajo (25), Buchanan *et al.* no requieren invocar un modo de craqueo más rápido que el de tipo B en la conversión de 1-octeno para explicar sus resultados. No obstante, pudiera ser que la velocidad de craqueo de tipo A estuviese limitada por la velocidad de isomerización del carbocatión octilo. De hecho, aunque la velocidad de craqueo aumenta marcadamente con la longitud de cadena, este no es el caso para la velocidad de isomerización (138). Si bien nuestros resultados no permiten llegar a una conclusión en este sentido, tampoco son contrarios a la posibilidad de un craqueo de tipo A de los oligómeros. En particular, el isobuteno es la olefina C_4 más abundante en nuestros productos (Figura 64), la cual se podría formar directamente a través de una β -escisión de tipo A.

A medida que aumenta la temperatura, la formación de estos oligómeros está termodinámicamente más desfavorecida y el craqueo monomolecular del penteno o sus isómeros es más competitivo cinéticamente. En este caso la β -escisión del penteno transcurrirá a través de o conducirá a un intermedio tipo carbocatión primario (β -escisión de tipo D) para formar una molécula de propileno y una de etileno. Esta descripción es coherente con que a 600 °C la relación etileno/propileno sea próxima a la unidad, si bien seguiría habiendo una contribución a los productos a través del craqueo de oligómeros; además, en este caso también parece viable el craqueo de los butenos para formar etileno adicional (40).

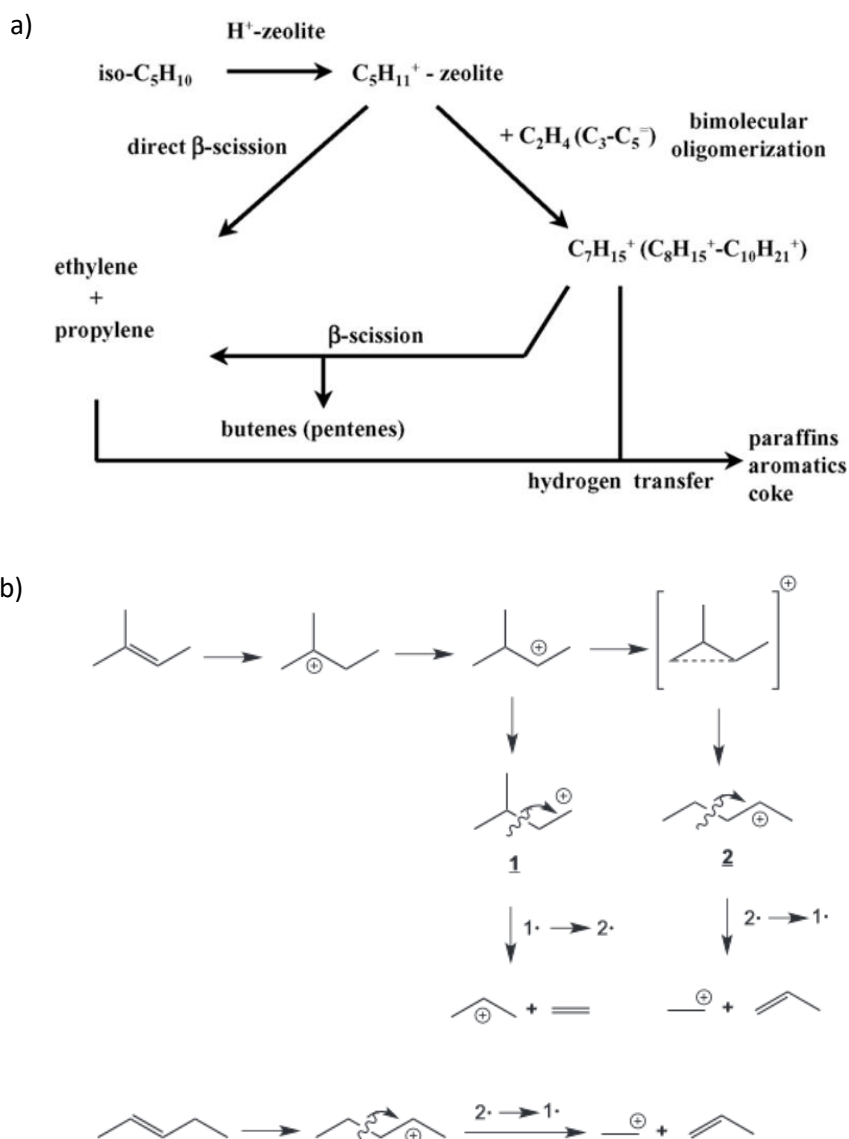


Figura 59. a) Rutas de craqueo monomolecular y bimolecular (oligomerización-craqueo) en la conversión de pentenos. *Reprinted from (137) with permission from Elsevier.* b) Detalle del craqueo monomolecular de 2-metil-2-buteno y 2-penteno. *Reprinted from (136) with permission from Elsevier.*

Respecto al efecto de la desactivación sobre la selectividad vemos que a 400 °C el coque básicamente afecta a la conversión, mientras que las curvas de rendimiento-conversión parecen comunes para el catalizador fresco y coquizado. La situación parece algo diferente a temperaturas mayores, en las que la desactivación parece perjudicar rápidamente la producción de etileno y mejorar ligeramente la producción de butenos y propileno. Esto sugiere que las reacciones más afectadas por la desactivación serían reacciones consecutivas de recraqueo de butenos a etileno, las cuales podrían requerir centros ácidos especialmente fuertes.

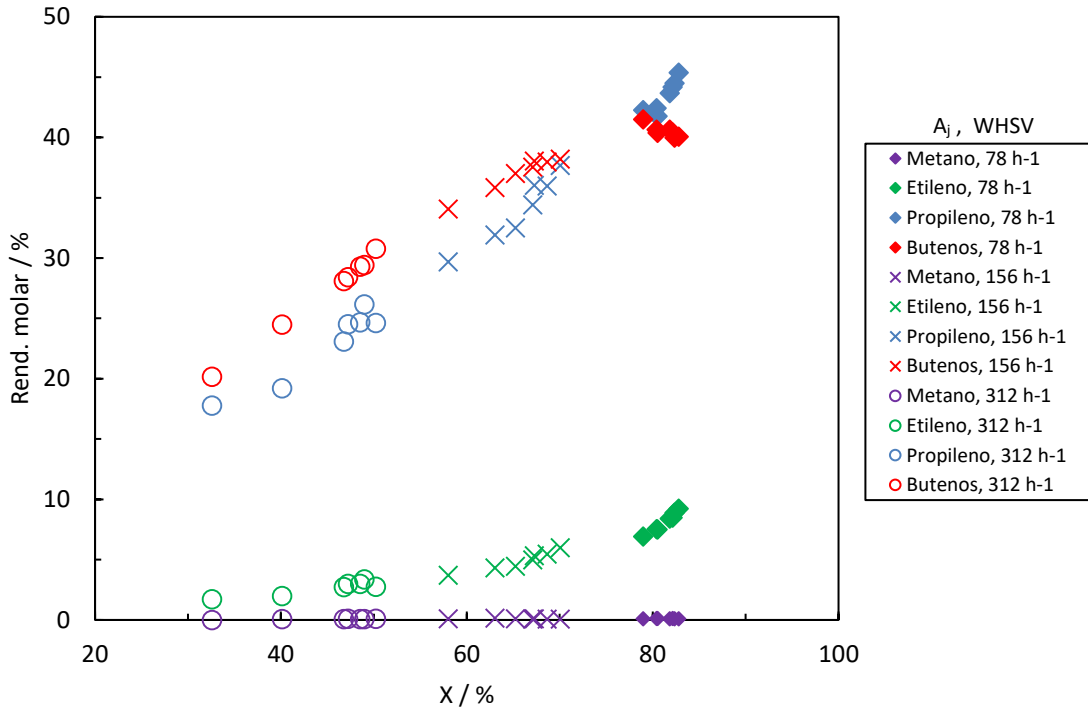


Figura 60. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 400 °C.

$x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

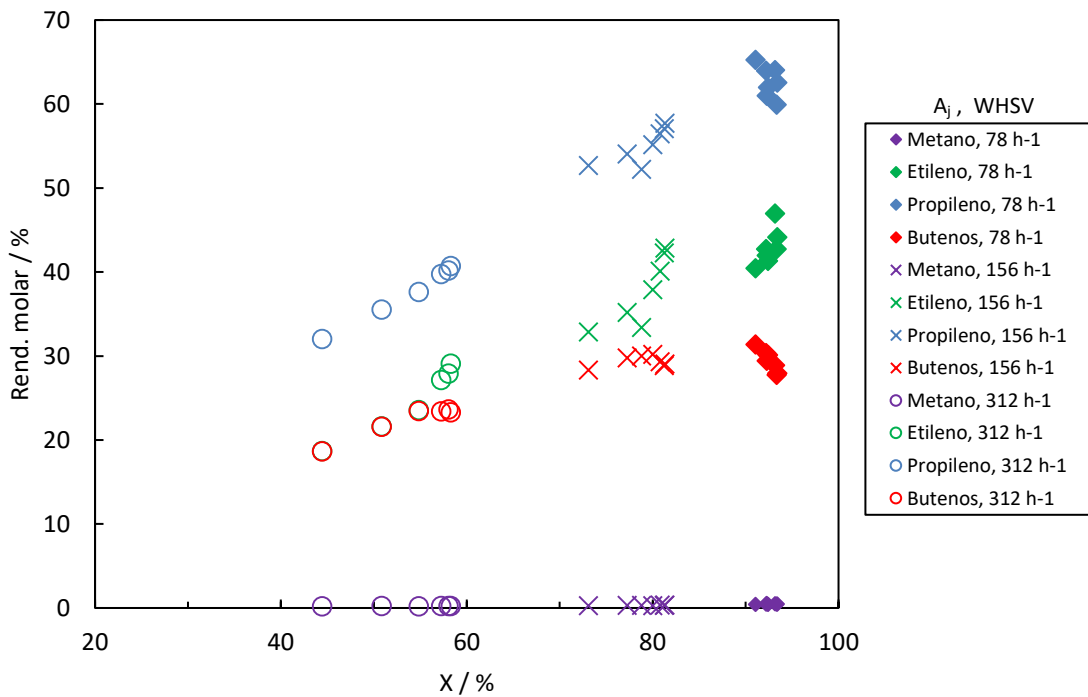


Figura 61. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 500 °C.

$x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

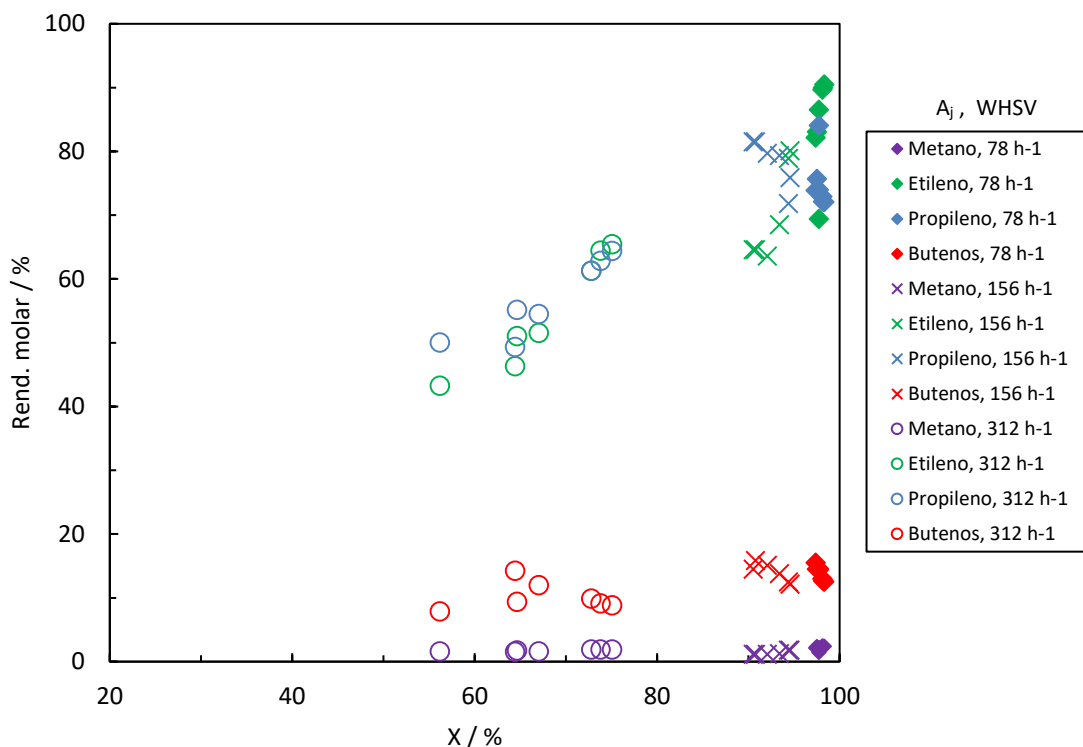


Figura 62. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 600 °C.

$x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

Por ello, en la Figura 63 se han representado las relaciones molares propileno/etileno obtenidas a diferentes temperaturas, tiempos de contacto y tiempos de reacción en función de la conversión. Es muy interesante comprobar que esta relación puede superar fácilmente la unidad, lo cual es una característica muy deseable tal como nos proponíamos en los objetivos de este trabajo. En particular, vemos que la selectividad a propileno aumenta al disminuir la temperatura y también, para una misma temperatura, al reducir el tiempo de contacto con el catalizador. En base a esta figura, parecería interesante trabajar a temperaturas y tiempos de contacto bajos. No obstante, ya hemos visto que en estas condiciones el rendimiento total a etileno y propileno es bajo, lo que obligaría a recircular un caudal considerable de butenos en el proceso industrial si se desea maximizar la producción de propileno.

Vemos que existe una franja entre 500 y 600 °C donde podemos ajustar la relación P/E molar entre 0.8 y 1.4 (P/E másica entre 1.2 y 2.1) con conversiones entre 58 y 98 % para un catalizador fresco, lo que supone una ventana de operación muy flexible en comparación con la que permite el craqueo térmico. Respecto a la influencia de la desactivación, tal como habíamos visto, la

coquización parece disminuir algo la selectividad a etileno para un grado de conversión dado, lo que se ve reflejado en un aumento en la relación P/E alcanzada.

A su vez, en nuestras pruebas de craqueo térmico habíamos obtenido una relación P/E molar de 0.70 para una conversión del 62.4 % a 700 °C. No obstante, en estas condiciones teníamos un rendimiento molar a metano superior al rendimiento conjunto a propileno y etileno, y el rendimiento molar a butenos era incluso mayor (Tabla 5). Al bajar la temperatura en el craqueo térmico la relación P/E molar era algo mayor: 0.83 a 600 °C para una conversión del 5.0 %, aunque la productividad era baja y seguían favorecidos el metano y los butenos.

En presencia de catalizador a 400 °C, aunque la relación P/E es muy elevada, hemos visto que producimos una cantidad importante de butenos y, especialmente, que la desactivación del catalizador se acelera. No obstante, aunque a primera vista una temperatura entre 500 y 600 °C parece óptima en términos de productividad y desactivación, la decisión deberá tomarse en base a un estudio económico. Por ejemplo, se podría plantear recircular gran parte de los butenos formados y aprovechar el coque adicional depositado para reducir el combustible a aportar al regenerador y operarlo a menor temperatura en caso de que se optase por una configuración de lecho circulante: en tal caso la menor temperatura, la potencialmente mayor vida del catalizador y la elevada selectividad a propileno deberían compensar unos mayores costes de recirculación de catalizador y de efluentes.

En cualquier caso, estos resultados ponen de manifiesto la elevada selectividad inicial a olefinas ligeras, especialmente propileno, que se puede conseguir por vía catalítica mediante zeolita ZSM-5 en comparación con los resultados del craqueo térmico que veíamos en el capítulo 5. En la literatura se han reportado resultados también muy positivos en el craqueo de otras corrientes (14, 139-141).

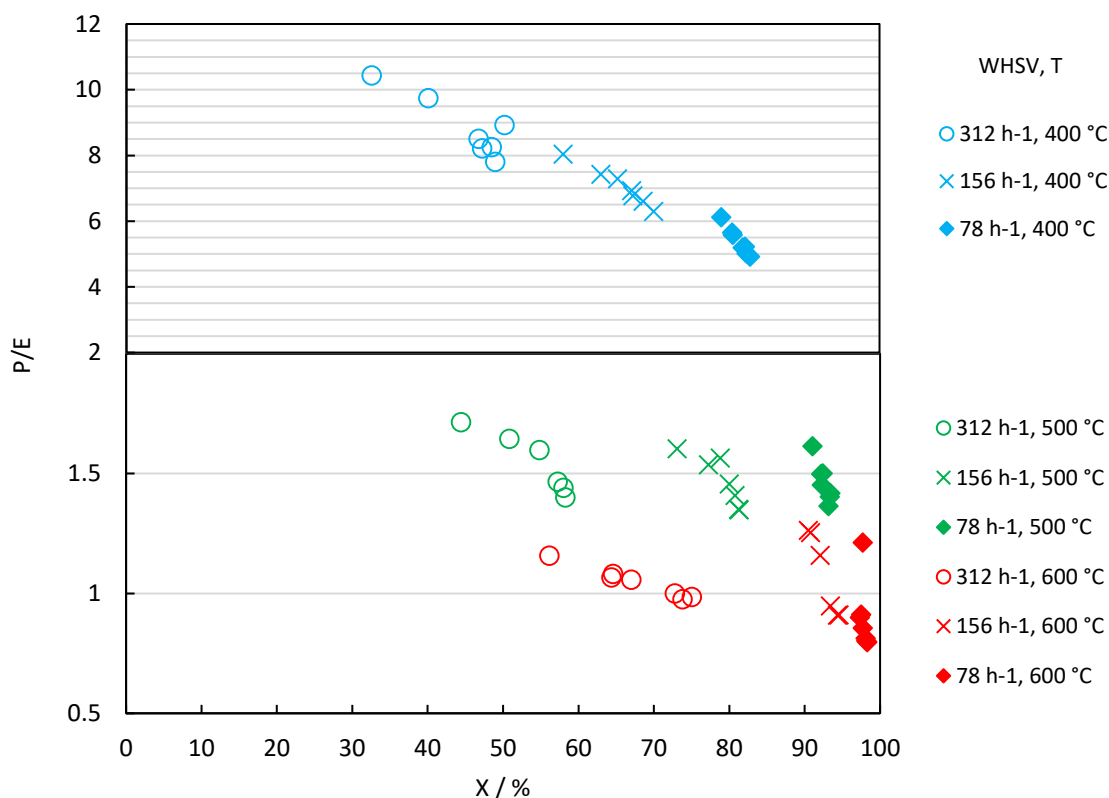


Figura 63. Efecto de la temperatura, tiempo de contacto y desactivación sobre la relación propileno/etileno.

Respecto a la distribución de los butenos obtenidos, el catalizador también introduce diferencias claras respecto al craqueo térmico. En la Figura 64 se representa la distribución de butenos obtenida en el craqueo térmico y en el craqueo catalítico a niveles de conversión comparables. Se incluye también el rendimiento molar a 1,3-butadieno. Vemos como el craqueo térmico favorece mucho más el 1-buteno y el 1,3-butadieno, mientras que el isobuteno es el isómero favorecido en el craqueo catalítico, dado que se puede formar a través de un carbocatión terciario más estable. En la Figura 19 se presentó la distribución de los butenos en el equilibrio entre todos los hidrocarburos C_1 - C_8 . Efectivamente, termodinámicamente el isobuteno es el isómero preferido, sin embargo, con el craqueo térmico estamos bastante lejos del equilibrio si consideramos todos los isómeros. Sólo los isómeros *trans*- y *cis*-2-buteno se reparten aproximadamente según el equilibrio termodinámico, de modo similar a como ocurría con el *trans*- y *cis*-2-penteno. Indicar también que el butadieno termodinámicamente estaría más desfavorecido que los butenos, de modo que la elevada concentración observada en el craqueo térmico podría ser un intermedio hacia la fracción BTX que también sigue lejos del equilibrio.

Por el contrario, la distribución de isómeros del buteno en presencia de catalizador sí es próxima a la del equilibrio, de modo similar a como ocurría en la isomerización del penteno, a pesar de que la isomerización de los butenos está más dificultada cinéticamente que la de los pentenos debido la estabilidad relativa de los carbocationes a través de los que transcurre la reacción. Ello evidencia nuevamente la muy alta actividad de este material como catalizador de la isomerización de olefinas.

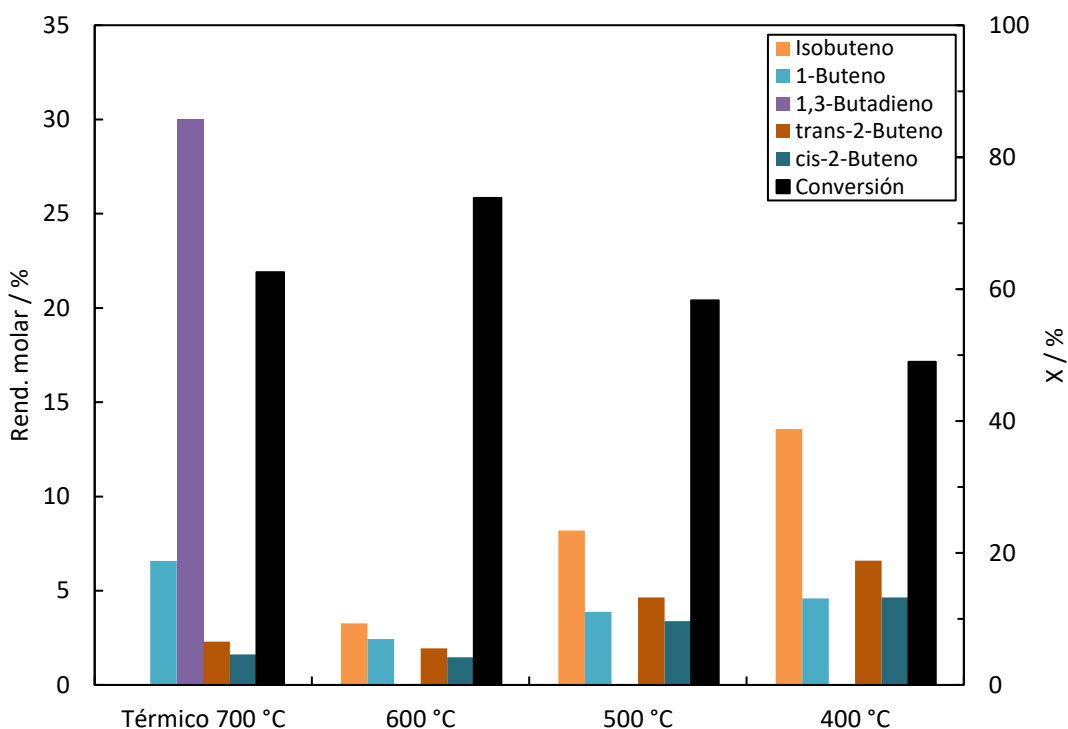


Figura 64. Rendimientos iniciales a butenos del craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. WHSV = 312 h⁻¹, x₀ = 0.065, P = 1.013 bar.

Tal como se desprende de las figuras anteriores, la conversión a metano, etileno, propileno y butenos supone cerca del 95 % de los productos formados (excluyendo los isómeros del penteno). No obstante, en la reacción de craqueo también se forman otros productos que no han sido representados en las figuras anteriores. En efecto, tal como se presentó en la introducción, una característica muy deseable que quisiéramos favorecer en nuestro catalizador para la producción de olefinas ligeras es una baja transferencia de hidrógeno. Para nuestra reacción, se puede definir un índice de transferencia de hidrógeno como $HTI = (C_3H_8 + C_4H_{10})/C_3H_6$ (32, 40, 142). En la Figura 65 se representan los valores de dicho índice a distintos niveles de conversión, los cuales se consiguen variando la temperatura, tiempo de contacto y nivel de desactivación del catalizador. La representación se ha hecho de esta manera pues

resulta interesante ver el efecto de la coquización sobre la transferencia de hidrógeno. También se puede calcular un índice como $(C_3H_8 + C_4H_{10})/(C_3H_6 + C_4H_8)$, observándose tendencias comparables.

En primer lugar, vemos que el hecho de alimentar un reactante insaturado y el emplear una dilución elevada permite limitar la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por otro lado, vemos que la selectividad a estas reacciones de transferencia de hidrógeno a una misma conversión es menor al aumentar la temperatura, debido a que las reacciones de craqueo poseen energías de activación más elevadas. Efectivamente, el HTI para el craqueo térmico presentado anteriormente es también bajo: 0.04 para una conversión del 62.4 % a 700 °C, y en torno al 0.03 para una conversión del 5.0 % a 600 °C.

De modo similar, a una temperatura dada, la transferencia de hidrógeno se ve reducida al aumentar la velocidad espacial. Esto es fácil de entender dado que reacciones de tipo consecutivo se ven más desfavorecidas al limitar el tiempo de contacto sobre el catalizador. Por último, no se observa un efecto distinto de la coquización sobre la selectividad hacia la transferencia de hidrógeno más que aquel asociado a una menor conversión. Esto podría ser coherente con una desactivación por bloqueo de poros, más que por una reducción progresiva de su diámetro.

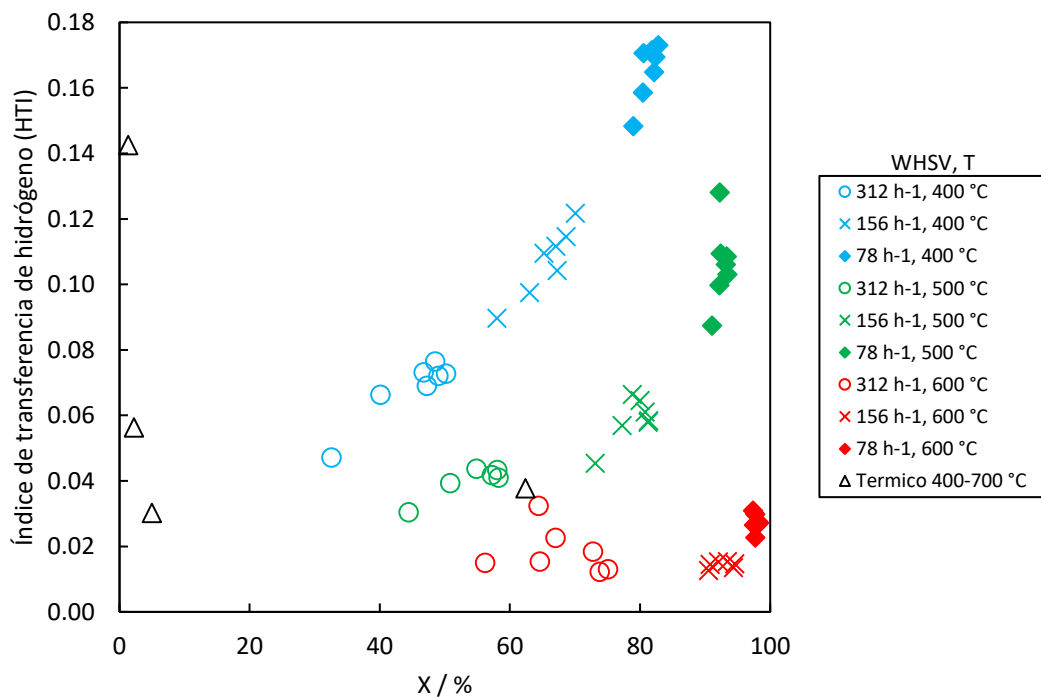


Figura 65. Efecto de la temperatura, tiempo de contacto y desactivación sobre la transferencia de hidrógeno.

Otros productos valiosos en la industria petroquímica comprenden la fracción BTX (benceno, tolueno y xilenos), aunque su demanda crece a menor velocidad que la de olefinas ligeras y para su producción ya existen procesos eficientes como el reformado catalítico. Por tanto, no son productos que interese producir en este proceso, ya que, además, su producción lleva asociada la formación de parafinas mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, y son precursores de coque. Los rendimientos a BTX se muestran en las figuras 66 a 68 a diferentes temperaturas. Si comparamos estos rendimientos con los expuestos en el capítulo 3, vemos que estamos lejos del equilibrio termodinámico a cualquiera de las temperaturas. Sólo a las conversiones más elevadas empieza a haber una mayor proporción de estos productos, dado que se forman a partir de varias reacciones consecutivas. A pesar de que, como acabamos de ver, la transferencia de hidrógeno está favorecida a temperaturas bajas, la formación de aromáticos es mayor a temperaturas altas, pudiendo observarse algo de hidrógeno molecular procedente de la deshidrogenación directa. Asimismo, a temperaturas bajas estos compuestos aromáticos tienen una mayor probabilidad de conducir a la formación de coque y quedar retenidos sobre el catalizador.

Llama la atención que la formación de benceno sea típicamente menor que la de tolueno, salvo a 400 °C. Oliveira *et al.* observan que tolueno y xilenos predominan sobre el benceno en la conversión de etileno sobre MFI (15 kPa, 400 °C) (143). El modelo cinético que desarrollan también predice dicha tendencia. Según nuestra interpretación de su modelo, esto parece atribuible a la mayor energía de activación para la reacción entre una olefina quimisorbida y una molécula de etileno en la fase gas. Así, el etileno se comporta como un producto estable. Por otro lado, aunque la presión parcial de propileno sea mayor, la constante de adsorción de los butenos es mayor, y también, la energía de activación de la aromatización de una olefina C_7^- es menor que la de una C_6^- . Así, desde el punto de vista cinético, la reacción de C_3^- y C_4^- puede ser la más favorable, conduciendo a tolueno. Su modelo también evidencia que la facilidad con la que se hidrogena una olefina (su capacidad para aceptar hidrógeno) aumenta con la longitud de la misma.

Long *et al.* también observan que el tolueno es el principal producto aromático en el craqueo de *n*-octeno (144). La justificación de su trabajo es interesante, aunque con una finalidad distinta a la nuestra. Long *et al.* identifican el alto contenido en alquenos en la gasolina de FCC en China (50-65 vol.%), la cual supone un 80 % de la gasolina consumida. Estos alquenos son principalmente C_5 - C_8 . Para reducir el contenido en alquenos manteniendo el octanaje, se propone la conversión sobre HZSM-5 a isoparafinas y aromáticos. Los autores estudian la conversión a temperaturas entre 200 y 450 °C, con tiempos de contacto de hasta $W/F = 20$ g cat

h (mol C_8^{-1})⁻¹. En nuestro caso los tiempos de contacto que hemos empleado son mucho menores, entre 0.23 y 0.90 g cat h (mol C_5^{-1})⁻¹. De nuevo vemos que las reacciones de transferencia de hidrógeno están favorecidas a temperaturas bajas y tiempos de contactos largos.

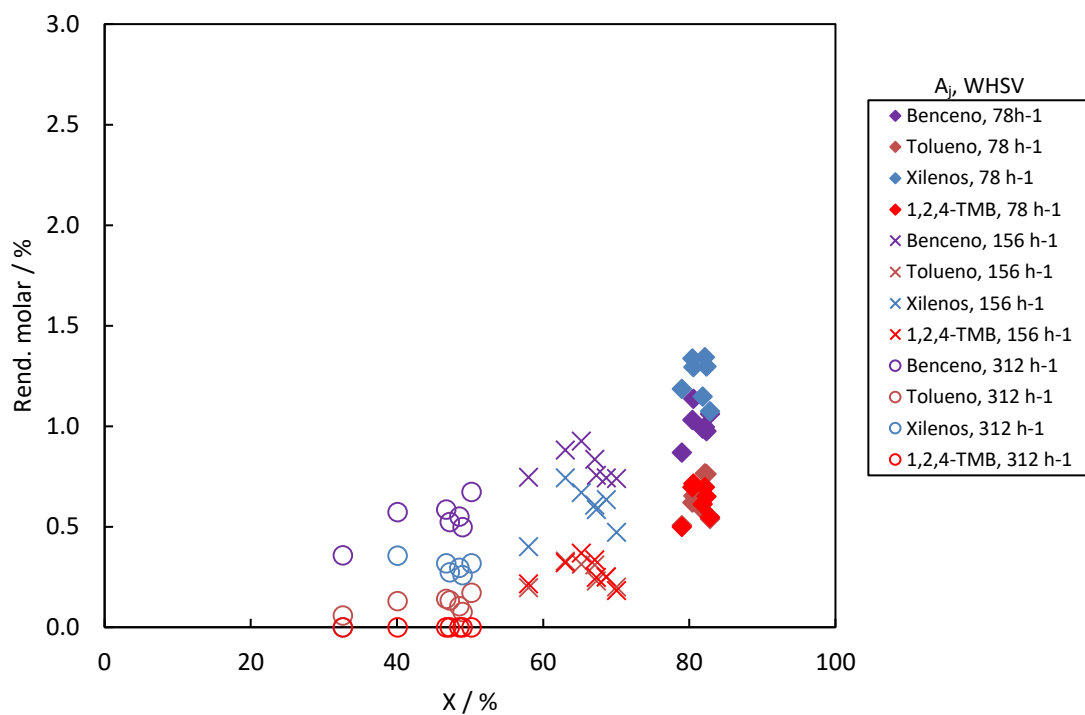


Figura 66. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 400 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

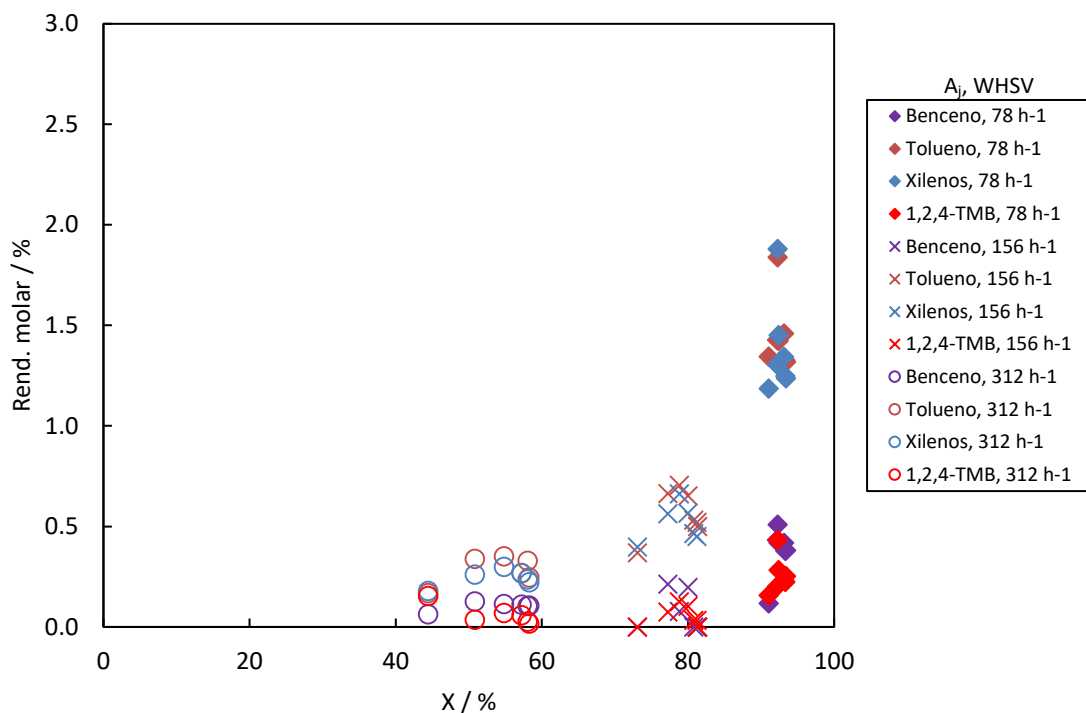


Figura 67. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 500 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

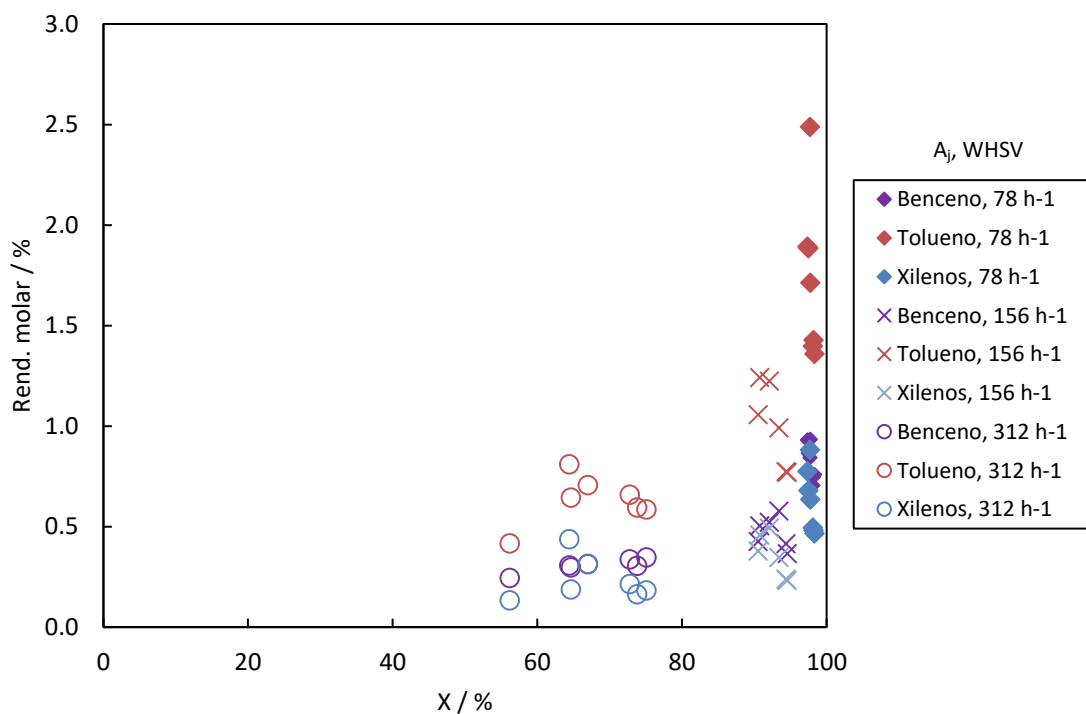


Figura 68. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 600 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

Tras observar los resultados catalíticos de este apartado, es natural plantearse cuales serían las condiciones de trabajo óptimas para este catalizador. Tal como se había comentado, esta decisión deberá tomarse en base a un balance económico. Sin embargo, a primera vista una temperatura entre 500 y 600 °C parece razonable, dado que la selectividad a los productos de interés es muy elevada y la desactivación es claramente más lenta que a temperaturas más bajas. Adicionalmente, la actividad catalítica es muy elevada, lo que sería muy adecuado para operaciones de *upgrading* pues posibilitaría un equipo más compacto y con menores costes de inversión. Obviamente, la ventaja frente a, por ejemplo, reciclar una corriente olefínica a un *cracker*, tal como proponíamos en la introducción, la tendremos por la mayor selectividad a las olefinas de interés, y también por un ahorro en los costes de operación al disminuir la temperatura del reactor. Adicionalmente, hemos puesto de manifiesto como el catalizador permite una flexibilidad mucho mayor a la hora de seleccionar la relación propileno/etileno, lo cual es una gran ventaja –hoy casi una exigencia– para cualquier tecnología *propylene on-purpose*.

7.2. Efecto de la presión parcial en el craqueo de 2-penteno

Vistos los resultados, dado que uno de los principales objetivos de esta tesis es el ensayo de nuevos materiales con potencial aplicación hacia un craqueo más selectivo a olefinas ligeras, se optó por cambiar las condiciones experimentales hacia condiciones de mayor concentración, ciertamente más próximas a las condiciones actuales (o prospectivas) de operación de las unidades de craqueo. En este punto, la estabilidad con el tiempo de reacción sería menos crítica dada la posibilidad de regeneración continua del material. Sin embargo, un parámetro muy importante y que bien merecería su propio estudio es la estabilidad de los materiales con los ciclos de regeneración (133, 145, 146).

En las Figuras 69 a 72 se comparan los resultados catalíticos a una presión parcial de olefina alimento baja ($x_0 = 0.065$) e intermedia ($x_0 = 0.251$). En la Figura 69a observamos que el aumento en la presión parcial tiene un efecto positivo sobre el nivel de conversión inicial a un tiempo de contacto ($WHSV^{-1}$) dado. De acuerdo con la teoría cinética química en fase homogénea, ello nos podría llevar a pensar que el orden de reacción parcial respecto del penteno es superior a la unidad, dado que el nivel de conversión no depende de la presión parcial a un tiempo espacial (τ_v) dado. Sin embargo, hay que tener presente que en fase homogénea trabajamos con un tiempo espacial que no depende de la concentración (v. ec. 3), mientras que el $WHSV^{-1}$ o el W/F sí contemplan el efecto de la concentración de alimento aun cuando el caudal total a la entrada del reactor permanezca constante (v. ec. 10). Estas diferencias se ilustran en la Tabla 10. Por el contrario, si los mismos resultados de la Figura 69a se representan en función de τ_w (Figura 69b), vemos que la conversión sí es casi independiente del tiempo de contacto modificado τ_w , lo que apunta a que, en realidad, el orden de reacción parcial es muy próximo a la unidad. También vemos que el hecho de definir la velocidad de reacción r en términos de presión parcial o de concentración introducirá una diferencia en un factor (RT) preexponencial. Esta diferencia es normalmente pequeña en comparación con la dependencia exponencial y ambas definiciones son igualmente correctas. En efecto, mediante desarrollos de mecánica estadística se puede predecir la dependencia del factor preexponencial con la temperatura (147), dependencia que no se considera en el modelo de Arrhenius. Para mayor exactitud, hay disponibles modelos cinéticos más sofisticados, como el de Eyring (148).

Tabla 10. Comparación de los modelos cinéticos para reacciones de primer orden en fase homogénea y heterogénea.

Fase homogénea	Fase heterogénea
$\frac{dX}{d\tau_v} = \frac{r}{c_{k0}}$ $\tau_v = \frac{v}{Q_{v0}} / s$ $r = k' \cdot c \quad (\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3})$ $X = 1 - e^{-k' \cdot \tau_v}$	$\frac{1}{M_r} \frac{dX}{d W H S V^{-1}} = \frac{dX}{d (W/F)} = r$ $\tau_v = \frac{v}{Q_{v0}} / s$ $r = k \cdot p \quad (\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1})$ $X = 1 - e^{-k \cdot \tau_w}$ $\tau_w = \frac{W}{F} p_{r0} = \frac{W}{Q_{v0}} RT$

No obstante, en la Figura 69 vemos también que la velocidad de reacción parece reducirse de manera importante a niveles de conversión elevados, en torno al 90 %. En el capítulo 10 se analizan las posibles causas de este comportamiento cinético complejo. En cuanto a la estabilidad de los materiales (Figura 70), la duración de los experimentos es demasiado corta como para poder sacar conclusiones, aunque cabe esperar que la estabilidad sea mayor al disminuir la presión parcial dado que la selectividad a productos de transferencia de hidrógeno (HT) precursores de coque es menor (Figura 72). En la Figura 70 también se observa que a presión parcial intermedia la conversión fluctúa ligeramente con el tiempo de reacción. Esto se debe a cambios en la temperatura del catalizador a $TOS > 0$, asociados al retraso de transporte en la transferencia de calor entre el elemento calefactor del horno y el catalizador. Más importante, no obstante, son los rendimientos a olefinas ligeras (Figura 71). Un aumento en la presión parcial de olefina alimentada disminuye la selectividad a propileno y etileno y aumenta la selectividad a buteno. Esto apunta a una mayor probabilidad de reacciones de oligomerización-craqueo al aumentar la presión parcial que compiten con el craqueo monomolecular a etileno y propileno. Por otro lado, resulta llamativo como la selectividad a etileno a un nivel de conversión dado disminuye ligeramente nada más empezar a desactivarse el catalizador. La selectividad se estabiliza rápidamente en una *minimum performance envelope* y no decae más al seguir desactivándose. Lo opuesto ocurre, aunque más sutilmente, con la selectividad a butenos. Ello sugiere que inicialmente se desactivan los centros ácidos más fuertes capaces de catalizar el craqueo de butenos a etileno. El resto de centros ácidos no presentan diferencias de fuerza ácida tan amplias como para que las selectividades a productos se vean modificadas y/o se desactivarían a una velocidad comparable.

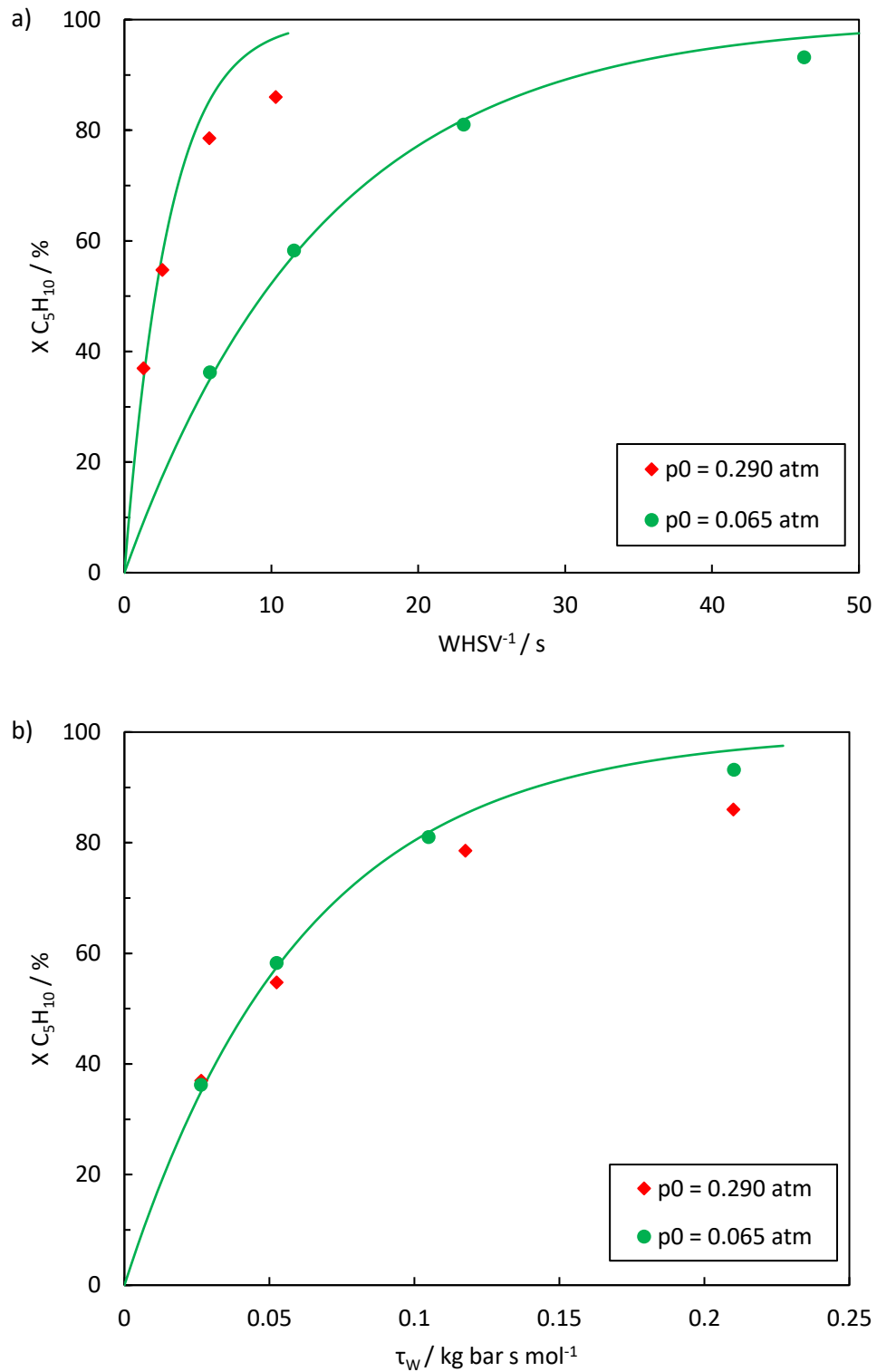


Figura 69. Efecto de la presión parcial sobre la actividad en la conversión de 2-penteno sobre CBV-3024E en función del a) $WHSV^{-1}$ y b) tiempo de contacto modificado, τ_w . $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$. Los trazos continuos se provienen del ajuste en la Figura 57.

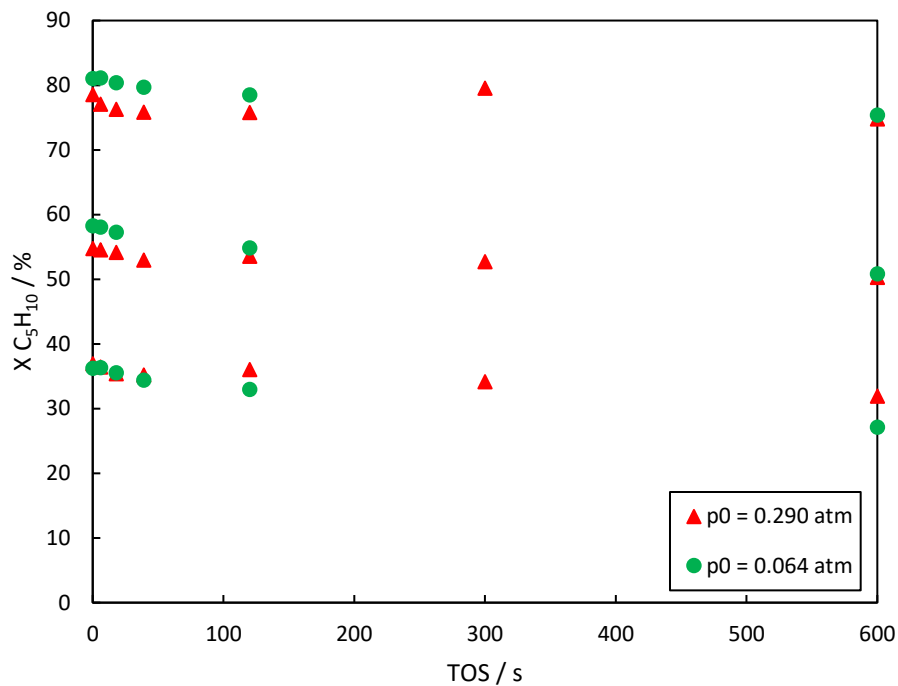


Figura 70. Efecto de la presión parcial sobre la estabilidad de la zeolita CBV-3024E en el craqueo de 2-penteno. T = 500 °C, P = 1.013 bar.

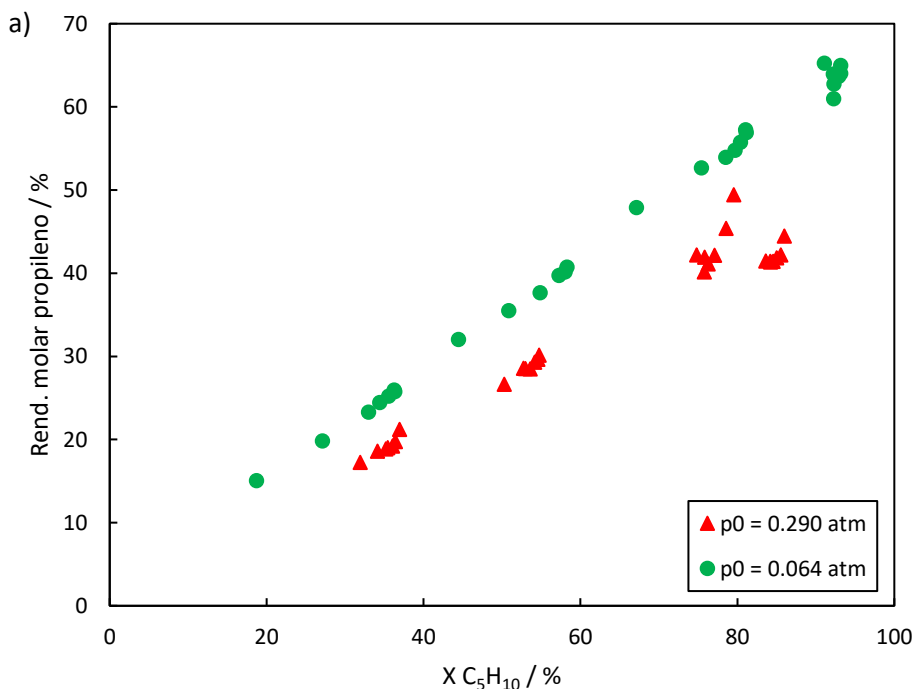


Figura 71. Efecto de la presión parcial sobre la selectividad a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. T = 500 °C, P = 1.013 bar.

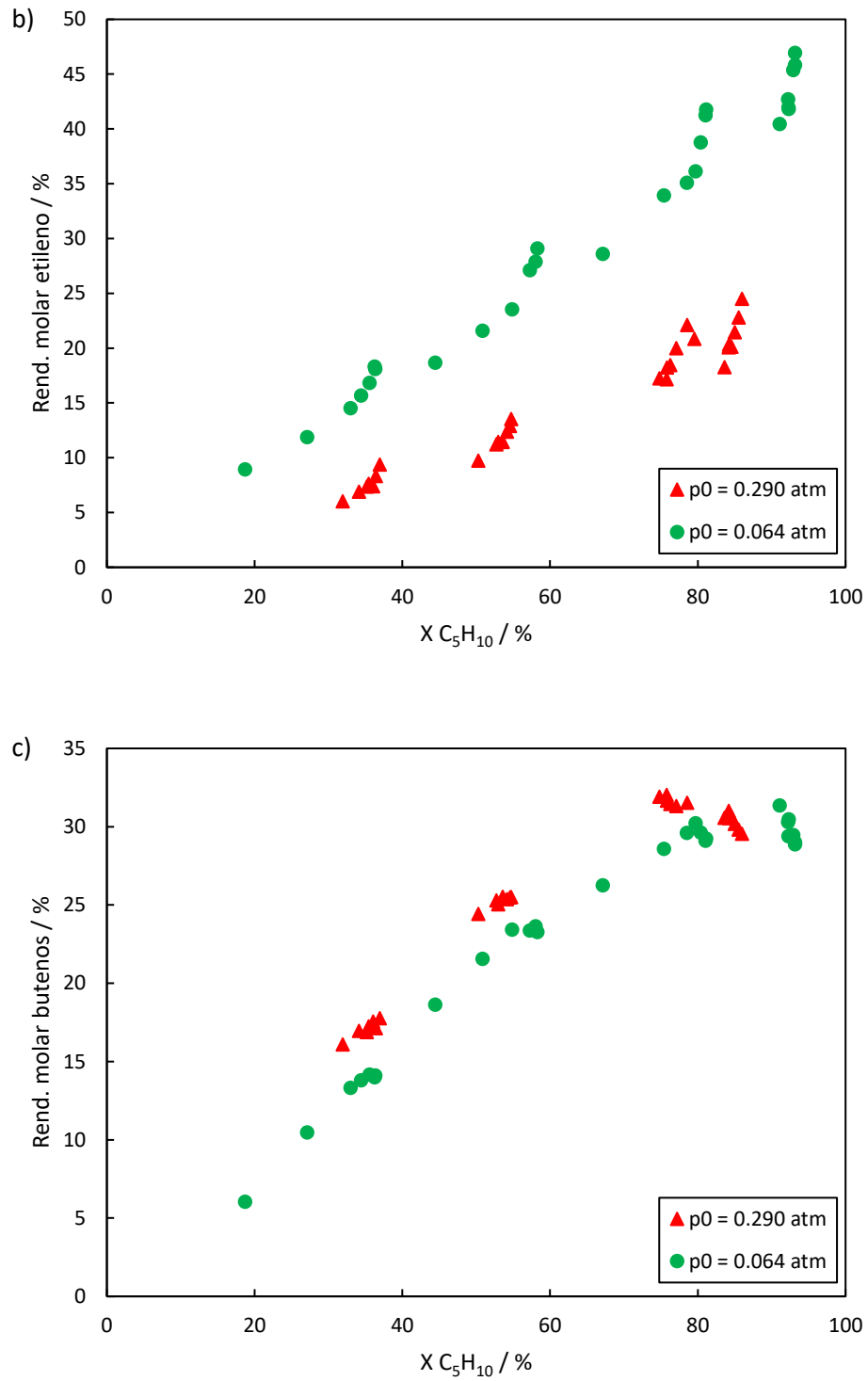


Figura 71. Efecto de la presión parcial sobre la selectividad a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. T = 500 °C, P = 1.013 bar (cont.).

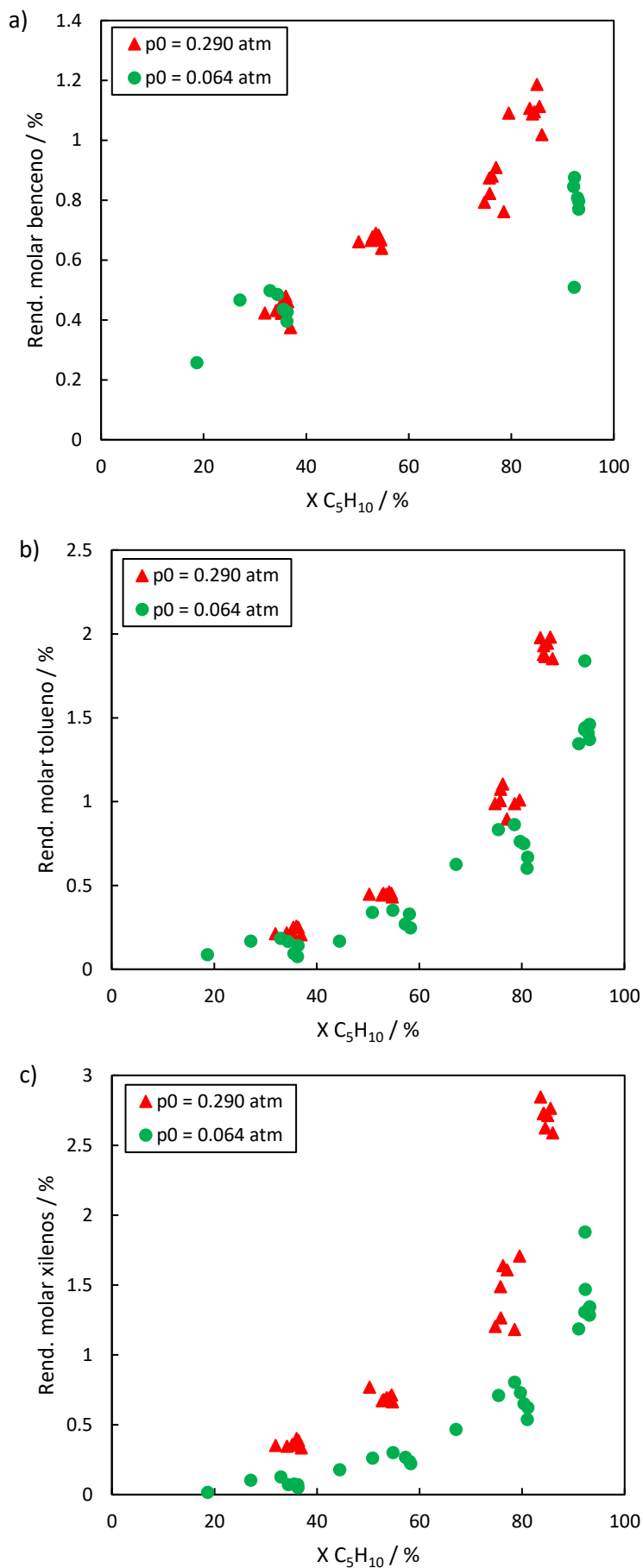


Figura 72. Efecto de la presión parcial sobre la selectividad a productos de HT en el craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. T = 500 °C, P = 1.013 bar.

7.3. Craqueo de 2-penteno sobre otras zeolitas ZSM-5 (efecto Si/Al)

De acuerdo con el mecanismo aceptado para el craqueo de hidrocarburos catalizado por ácidos (sección 1.2.2), queda claro que la densidad de centros ácidos en la zeolita será un parámetro clave sobre el funcionamiento de estos materiales. La densidad de centros ácidos correlaciona con el contenido en aluminio del material, pues los protones se encuentran como cationes compensando la carga negativa introducida por el aluminio en posiciones de red. En este apartado hemos realizado el craqueo de 2-penteno sobre zeolitas comerciales de distinta relación Si/Al y, por tanto, distinta densidad de centros ácidos, como se puso de manifiesto en la caracterización de estos materiales (capítulo 6).

En la Figura 73 se presenta el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión con los distintos materiales. La actividad específica sigue la tendencia del contenido en aluminio: CBV-3024E (Si/Al = 13.1) > CBV-8020 (Si/Al = 29.8) > CBV-28014 (Si/Al = 114). Si asumimos que el craqueo sigue una cinética de primero orden y despreciamos la expansión de la corriente gaseosa durante el craqueo, una representación de $\ln(1-X)$ frente al tiempo de contacto normalizado respecto al contenido en aluminio debería dar una línea recta, de pendiente $-k_{Al}$. Así, si todos los materiales funcionan con el mismo TOF (*turnover frequency*), las líneas habrían de ser coincidentes.

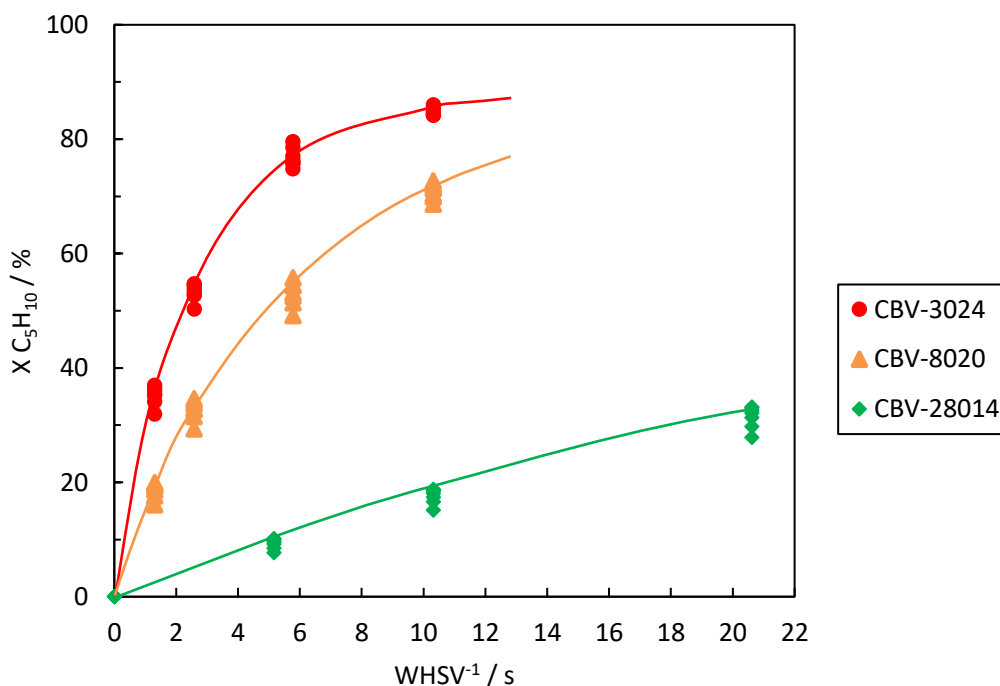


Figura 73. Craqueo de 2-penteno sobre distintas zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, x₀ = 0.290, P = 1.013 bar.

Para normalizar correctamente en base al número de átomos de aluminio hay que tener en cuenta que a) la relación Si/Al es una relación molar, b) los pesos atómicos de Si y Al son diferentes y, en consecuencia, c) una misma masa de dos cristales con distinta relación Si/Al ni siquiera contendrá el mismo número de átomos T. Una normalización teniendo en cuenta dichas consideraciones podría ser:

$$\tau_{Al} = \frac{n_{Al}}{F_{olefina,0}} \quad (12)$$

$$n_{Al} = \frac{m_{cat} \omega_{Al}}{M_{Al}} \quad (13)$$

donde M representa masa molar (kg mol^{-1}), F es el caudal molar (mol s^{-1}), n_{Al} es el número de átomos de Al cargados en el reactor (mol) y ω_{Al} es la fracción másica que el Al representa en el catalizador. En nuestro caso ω_{Al} es conocible directamente a partir de los resultados de ICP-AES, aunque si solo se conociese la relación Si/Al se podría estimar en base a la fórmula unidad de la zeolita ZSM-5:

$$\omega_{Al} = \frac{n \cdot M_{Al}}{A ([H_n(H_2O)_4][Al_nSi_{24-n}O_{48}])} \quad (14)$$

$$n = \frac{24}{1 + (Si/Al)} \quad (15)$$

Por otro lado, para un proceso de primer orden es posible asignar un TOF a los materiales como:

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = -\frac{\varepsilon \cdot X + (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X)}{\tau_{Al}} \approx -\frac{\ln(1 - X)}{\tau_{Al}} \quad (16)$$

Como apunte, el TOF así definido dependerá de la presión parcial de alimento. En efecto, se puede demostrar (v. ec. 10) que:

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{kp_0 M_{Al}}{\omega_{Al}} \quad (17)$$

Esta representación se muestra en la Figura 74, en la que se ha expresado el tiempo de contacto como τ_{Al} (moles de aluminio cargados en el reactor por mol de olefina alimentada por segundo). Vemos que la pendiente es máxima (en valor absoluto) para la zeolita CBV-3024E y mínima para la zeolita CBV-28014. Además, vemos que, para un material dado, *e.g.* CBV-3024E, al aumentar el tiempo de contacto, la línea en la Figura 74 se desvía disminuyendo la pendiente de la recta

secante (en valor absoluto). Esto evidencia que la actividad del material en la conversión del alimento normalizada por el número de átomos de Al decae. Esto podría deberse a la catálisis de reacciones secundarias no consideradas en el modelo que ocupan centros que de otra manera podrían seguir participando en el craqueo del alimento. El efecto de la expansión de la corriente de reactivos no es significativo, y es que una representación de $-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right]$ frente a τ_{Al} sigue mostrando la misma curvatura (Figura 74b). En cualquier caso, queda claro que los puntos se ajustan a una recta a tiempos de contacto cortos y que los TOF así estimados son diferentes para los distintos materiales. Estos valores se recogen en la Tabla 11. Vemos que la zeolita CBV-3024E es en torno a un 150 % más activa por átomo de aluminio que la zeolita CBV-28014 en el craqueo de 2-penteno.

Si nos referimos a la caracterización de los materiales, sección 6.3, podemos ver que estas diferencias no son atribuibles a la accesibilidad de los diferentes centros. Así, la relación entre el número de protones titulados por la piridina y el número de átomos de aluminio en el material es de 0.36, 0.32 y 0.45, para las zeolitas CBV-3024E, CBV-8020 y CBV-28014, respectivamente. De acuerdo con esto, la muestra CBV-28014 poseería centros ácidos en posiciones igualmente o más accesibles que la CBV-3024E.

Por otro lado, los análisis FTIRS de la piridina adsorbida, Tabla 8, advirtieron de que la zeolita CBV-28014 sólo consigue retener un 54 % de la piridina quimisorbida a 350 °C, frente a un 76 % y un 81 % en el caso de las zeolitas CBV-3024E y CBV-8020. Los resultados apuntan a que la fuerza ácida de los centros es menor sobre la muestra de mayor relación Si/Al (149) y/o la solvatación (confinamiento) es menos intensa (118, 150). Tradicionalmente se ha considerado que la fuerza ácida de una zeolita aumentaría con la relación Si/Al como consecuencia de una mayor electronegatividad promedio (Sanderson) de la red (124). Sin embargo, al tratarse de sólidos semiconductores (en contraste con los polioxometalatos, por ejemplo) esto sólo debería de ser importante a relaciones Si/Al muy bajas (<10) (151). En principio, las propiedades texturales y la concentración de centros Lewis (*e.g.* EFAL) es comparable entre los diferentes materiales aquí comparados. Así, estos resultados podrían sugerir que la distribución de aluminio es diferente entre los distintos materiales. Para esta muestra de alta relación Si/Al es muy probable —con los métodos de síntesis convencionales— que los centros se sitúen muy mayoritariamente en las intersecciones de canales (152). Es posible que la solvatación de los carbocationes pentilo sea diferente en estas posiciones, llevando a una menor velocidad de craqueo por centro en este material.

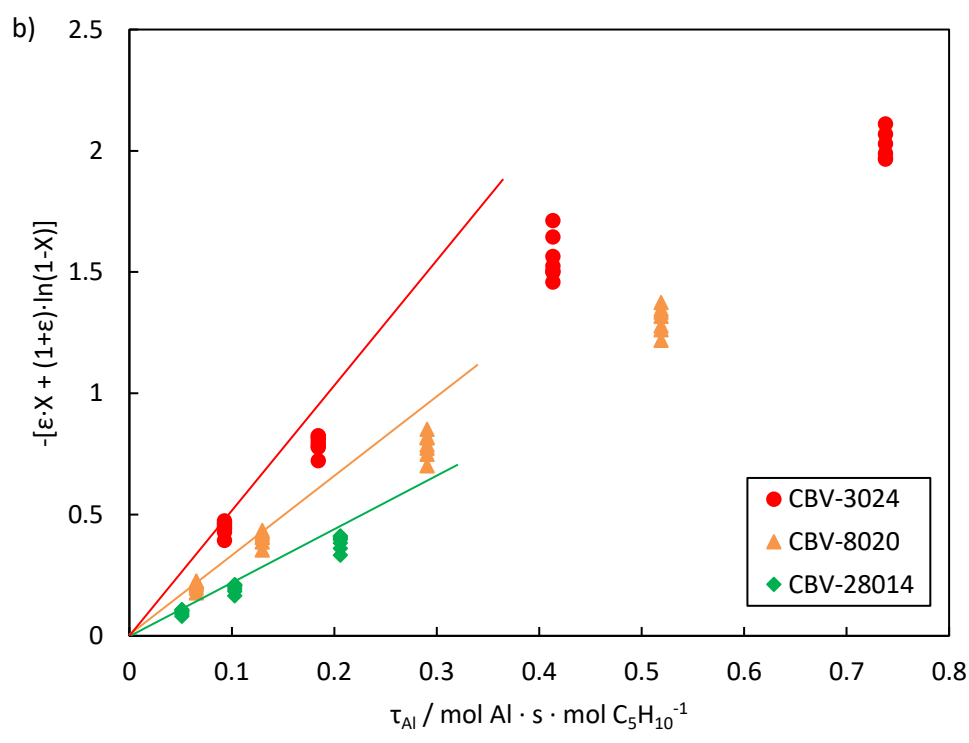
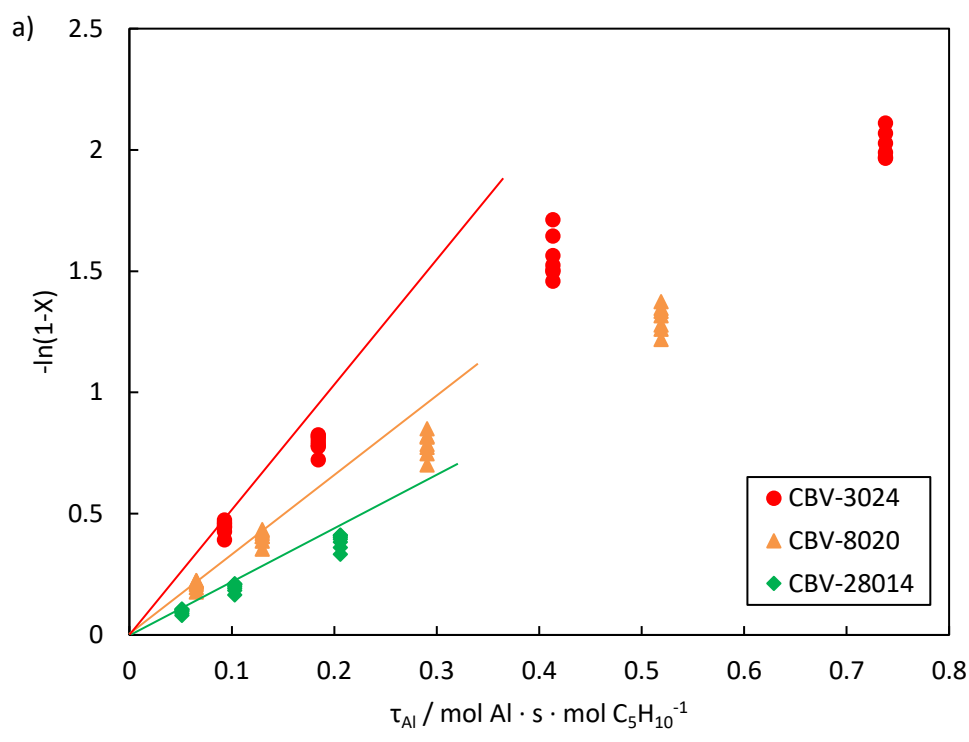


Figura 74. Estimación de la constante cinética (TOF) asumiendo una cinética de primer orden en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.290$, P = 1.013 bar.

Con todo, en las Figuras 75 y 76 se presentan las selectividades a productos obtenidas. A conversiones bajas, los materiales ofrecen selectividades muy similares, incluso en cuanto a la relación P/E en el efluente. No obstante, a conversiones elevadas observamos diferencias importantes. La relación P/E disminuye ligeramente en la zeolita CBV-3024E, lo cual puede deberse a su mayor fuerza ácida o diferente solvatación, aumentando la participación del craqueo monomolecular. No obstante, el craqueo bimolecular por oligomerización-craqueo sería también muy rápido sobre este material y estaría favorecido por su elevada densidad de centros ácidos. De acuerdo con esto, la selectividad a toluenos y xilenos es también notablemente mayor sobre la zeolita CBV-3024. Por el contrario, la relación P/E se mantiene elevada sobre la zeolita CBV-8020, que poseería centros ácidos más aislados. El rendimiento a etileno es comparable entre las zeolitas CBV-8020 y CBV-28014, lo que sugiere que la fuerza ácida de sus centros es similar, de modo que las diferencias observadas en el FTIRS de piridina podrían deberse más bien a diferencias en la solvatación de las especies reactivas. Por otro lado, la muestra CBV-3024E muestra una selectividad a etileno ligeramente superior. Esta diferencia desaparece rápidamente con la desactivación, como se ha mencionado arriba.

En definitiva, como se insiste a lo largo de esta tesis, la elección del material más conveniente para el craqueo dependerá de los objetivos deseados y, a la postre, de un balance económico. Si se observa que en la unidad el trasiego de catalizador supone un factor determinante de los costes de operación, entonces convendrá un catalizador con la máxima actividad específica posible, y en este sentido la zeolita CBV-3024E puede ser adecuada. La selectividad a productos valiosos es mayor al reducir el contenido en aluminio del material. Por ejemplo, la zeolita CBV-8020 puede reducir en más de un 60 % la producción de propano comparado con la CBV-3024E, aunque a un 50 % de conversión la zeolita CBV-3024E apenas produce un 2 % de propano, de modo que habrá que valorar hasta qué punto la selectividad del proceso ha de primar sobre otras consideraciones. Si la selectividad a propileno fuese el factor principal a la hora de seleccionar el catalizador más adecuado, entonces la zeolita CBV-28014 sería la mejor opción entre los materiales analizados en este apartado. Idealmente, buscaríamos desarrollar un proceso suficientemente selectivo como para reducir en gran medida los costes de separación (por ejemplo, evitando el uso de superfraccionadores). Como posible continuación de este trabajo, las diferencias aquí observadas podrían tener un gran impacto a la hora de craquear alcanos a tiempos de contacto muy superiores.

Tabla 11. Cinética del craqueo de 2-penteno sobre distintas zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.290$, P = 1.013 bar, TOS = 0.

CBV-28014						
m_{cat} / mg	Si/Al	WHSV ⁻¹ / s	X / %	τ_{Al} / s	$-\ln(1-X)$	TOF / s ⁻¹
25.0	114	5.2	10.1	0.052	0.107	2.1
50.0		10.3	18.8	0.103	0.208	2.0
100.0		20.6	33.2	0.206	0.403	2.0
CBV-8020						
m_{cat} / mg	Si/Al	WHSV ⁻¹ / s	X / %	τ_{Al} / s	$-\ln(1-X)$	TOF / s ⁻¹
6.3	30	1.3	19.9	0.065	0.222	3.4
12.5		2.6	34.6	0.130	0.424	3.3
28.0		5.8	55.7	0.291	0.815	2.8
50.0		10.3	72.7	0.519	1.299	2.5
CBV-3024E						
m_{cat} / mg	Si/Al	WHSV ⁻¹ / s	X / %	τ_{Al} / s	$-\ln(1-X)$	TOF / s ⁻¹
6.3	13	1.3	36.9	0.093	0.461	5.0
12.5		2.6	54.7	0.185	0.792	4.3
28.0		5.8	78.6	0.413	1.540	3.7
50.0		10.3	86.0	0.738	1.964	2.7

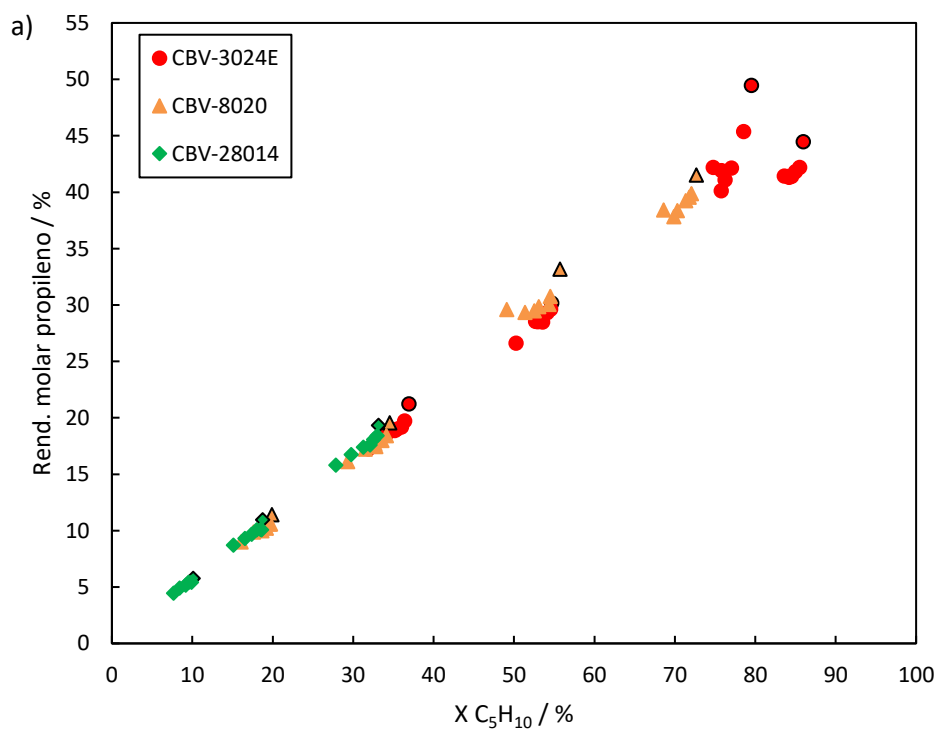


Figura 75. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

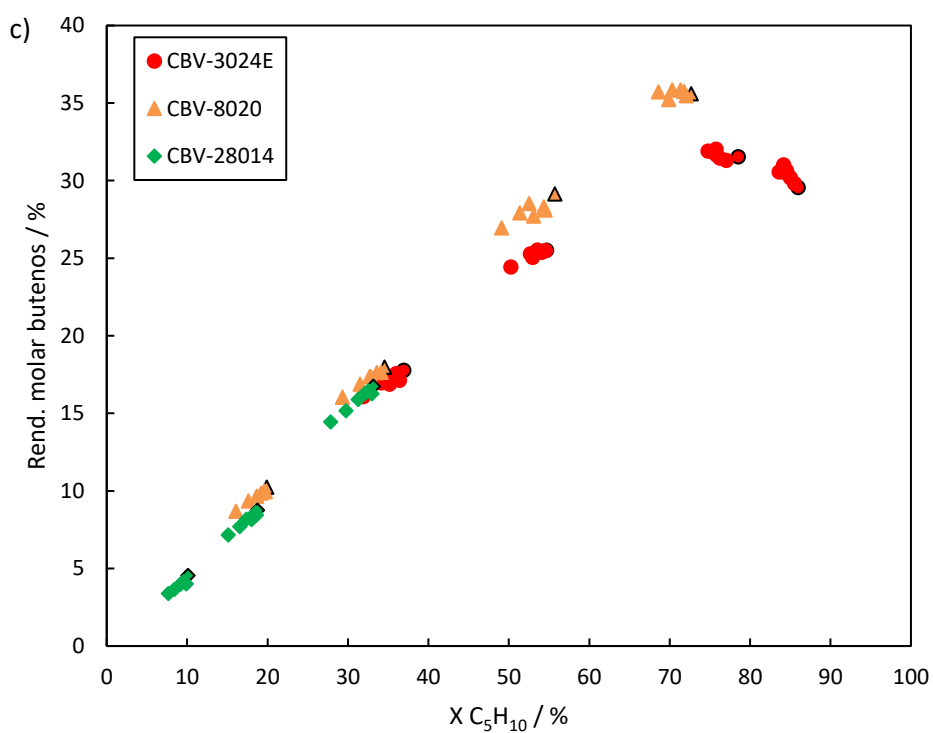
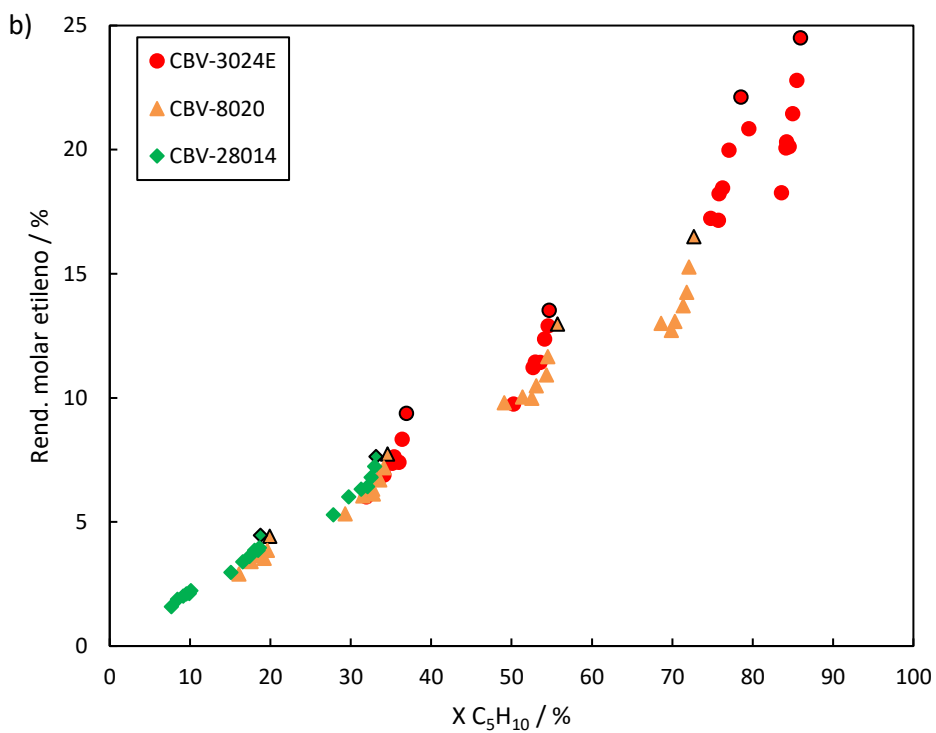


Figura 75. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$ (cont.).

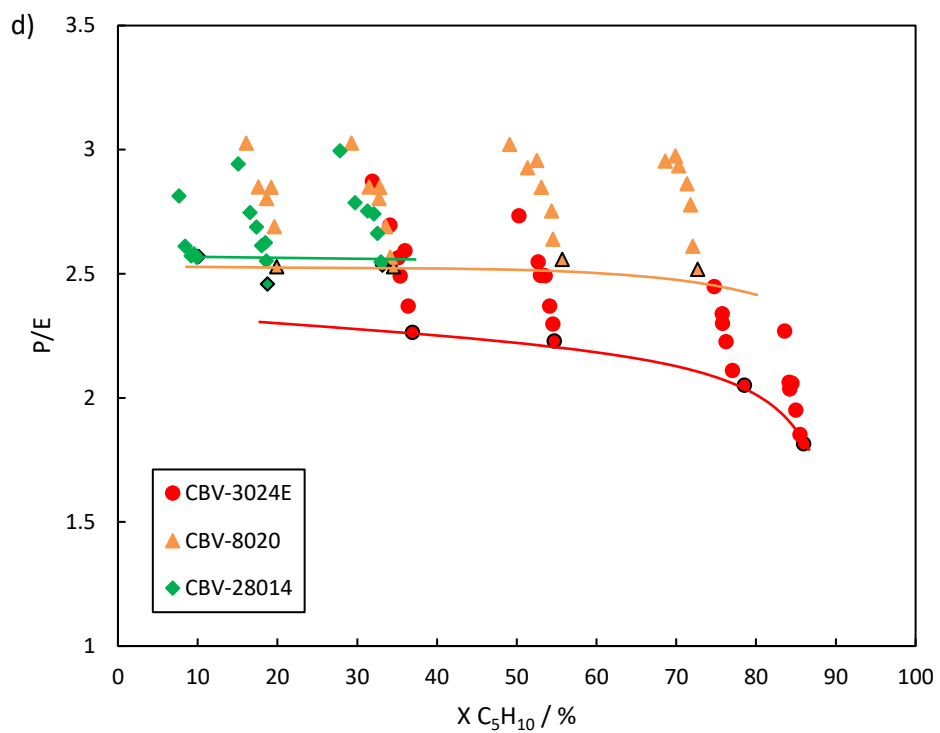


Figura 75. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar (cont.).

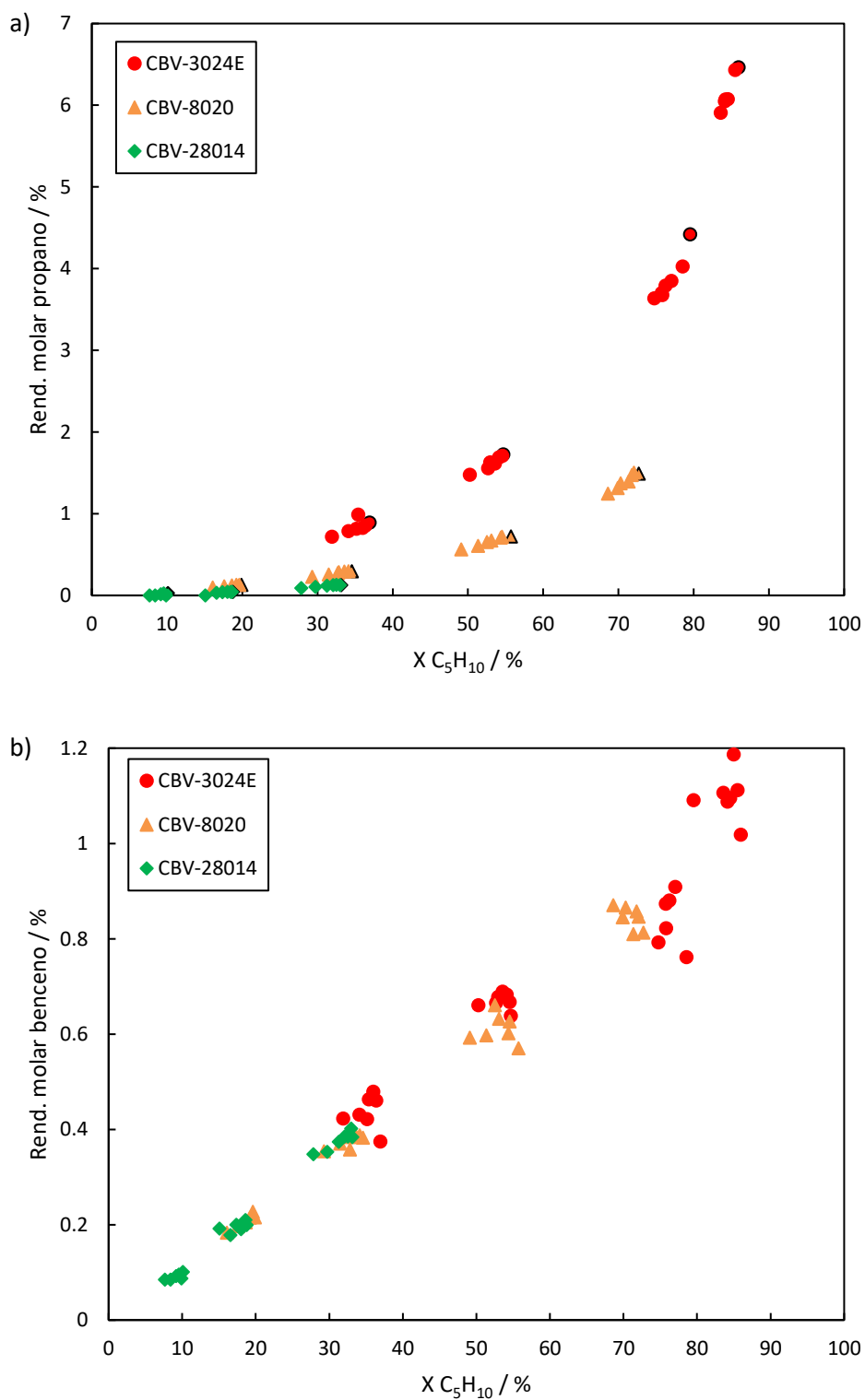


Figura 76. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

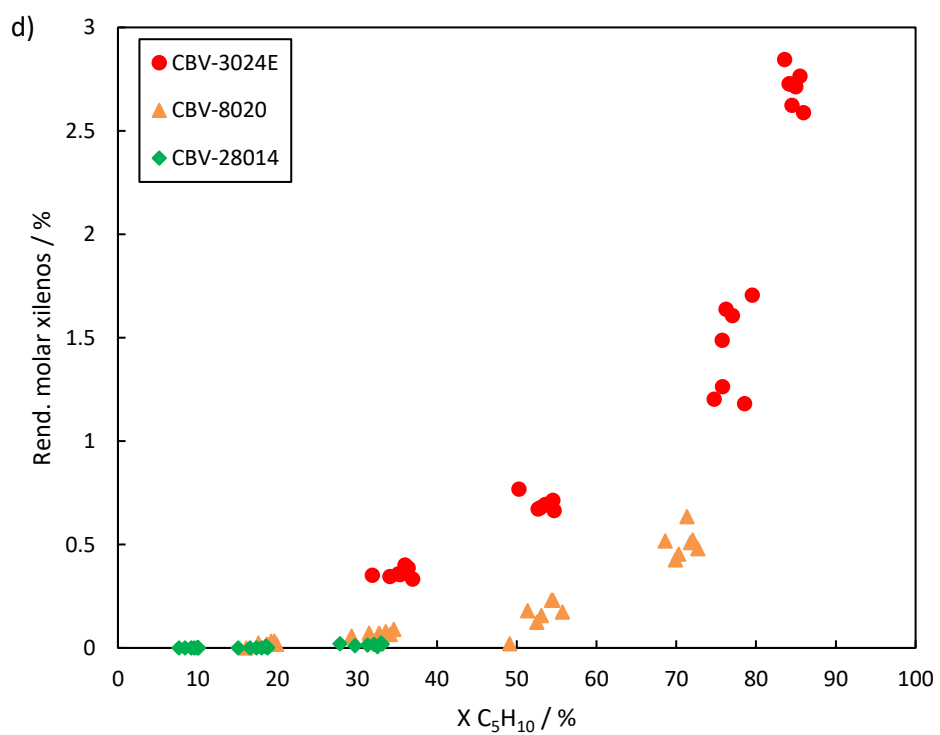
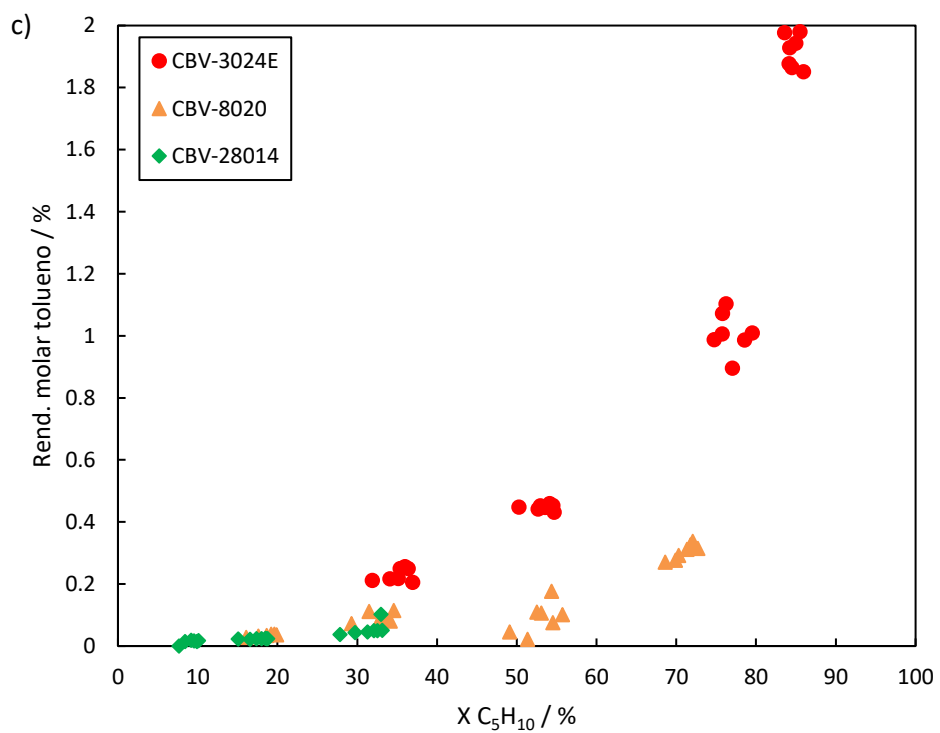


Figura 76. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar (cont.).

8. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-5

8. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-5

Con la experiencia adquirida en el trabajo previo, con vistas a facilitar la ejecución experimental y permitir una mejor observación de las diferencias introducidas por la topología del material (aunque la influencia de la acidez también será abordada y nos permitirá extraer conclusiones interesantes) el reactivo empleado en las comparaciones siguientes es el 1-hexeno. Otros, reactivos como butenos o hepteno, así como isómeros de cadena de las distintas olefinas, constituirían un trabajo también interesante con vistas a comprender el comportamiento de estos materiales con alimentaciones reales constituidas por mezclas complejas. Con todo, los resultados obtenidos ya nos han permitido alcanzar cierta comprensión acerca del comportamiento de estos materiales como para plantear distintas configuraciones de proceso y que se discuten al final de esta tesis.

8.1. Craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E (efecto de la presión parcial)

En la Figura 77 se presenta la actividad de la zeolita CBV-3024E en el craqueo de hexeno a dos presiones parciales diferentes a 500 °C. Destaca la elevada actividad de la zeolita, pues a WHSV^{-1} en torno a 5 segundos es posible tener una conversión del 90 % de los hexenos para una fracción molar en el alimento $x_0 = 0.251$, la cual puede ser representativa de las condiciones de operación industriales. Resulta muy interesante observar como la presión parcial tiene un efecto positivo sobre la conversión a un tiempo de contacto dado. Como ocurría en el apartado 7.2, no hemos de dejar que esto nos induzca a error sobre el orden de reacción parcial respecto de la olefina alimento., al representar la conversión frente al tiempo de contacto modificado τ_w , en la Figura 77b, lo que observamos es que ambas series son bastante coincidentes, lo que sugiere un orden de reacción próximo a la unidad. En este caso, los trazos continuos en la Figura 77a-b corresponden a un único modelo cinético ajustado a ambas series de presiones parciales a la vez, resultando en una constante cinética aparente de $33.2 \text{ mol bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (a 500 °C). No obstante, si observamos en más detalle, vemos que la conversión a presión parcial baja ($x_0 = 0.065$) es superior a un tiempo de contacto modificado dado. En consecuencia, el orden de reacción parcial respecto del hexeno sería algo inferior a la unidad. En el capítulo 10 se intentará analizar con más detalle estas observaciones respecto del comportamiento cinético de algunos de los catalizadores.

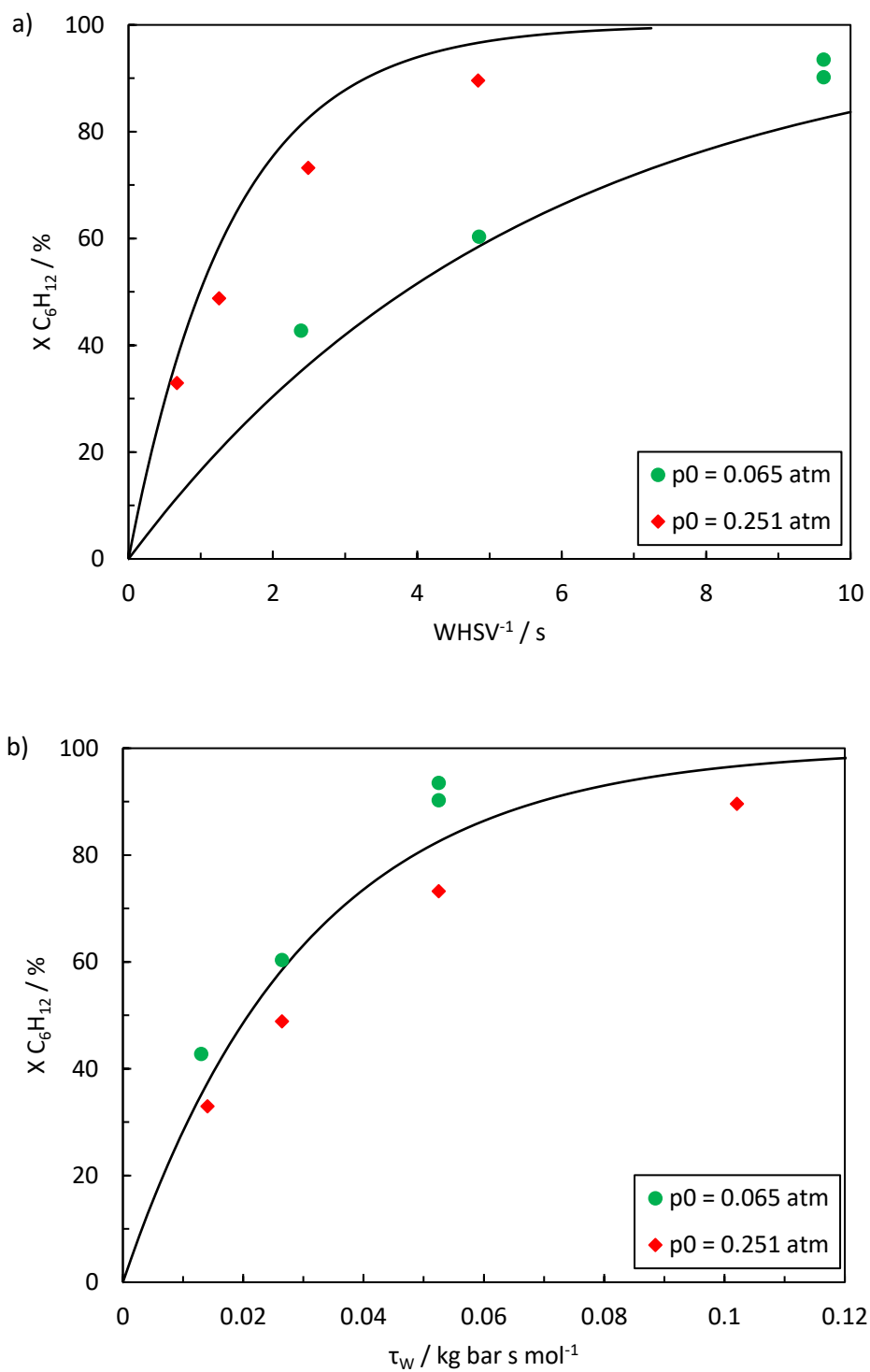
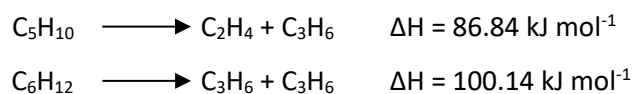


Figura 77. Conversión de hexenos en función del tiempo de contacto a presión parcial baja y presión parcial intermedia sobre zeolita CBV-3024E en función de a) $WHSV^{-1}$ y b) τ_w . $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$. El trazo continuo corresponde al ajuste de un modelo de primer orden a todos los puntos simultáneamente.

Además de la actividad, la estabilidad del catalizador es muy importante y puede condicionar ingeniería de reacción más adecuada al proceso. En la Figura 78 se presenta la conversión de hexenos con el tiempo de reacción. Se observa que el material posee una estabilidad considerable: en ningún caso la conversión decae más de un 10 % durante 10 minutos de reacción. Sin embargo, podemos realizar un par de observaciones adicionales:

- a) Efecto de la presión parcial sobre la desactivación. Observamos que a TOS muy cortos (en torno a los primeros 40 s) se suele observar una pérdida de actividad aparente rápida. Esto es debido, en gran medida, a los efectos térmicos asociados al craqueo (153):



Ello provoca un enfriamiento rápido del catalizador. Debido a los retrasos de transporte en el sistema, el controlador demora varios minutos para sentir esta perturbación. Por ello, en la Figura 78b vemos cierta recuperación de la actividad a TOS = 600 s. Esto no se produce, no obstante, a presión parcial intermedia (Figura 78a), a pesar de que la temperatura se encuentra en el valor de consigna, lo que indica que la desactivación aumenta con la presión parcial. Ello sería coherente con una mayor extensión de reacciones de transferencia de hidrógeno conduciendo a especies deshidrogenadas aromáticas y coque.

- b) Efecto del nivel de conversión sobre la desactivación. En la Figura 78a, observamos como, para la serie a mayor conversión, la desactivación es menor (<5 % de caída de actividad tras 600 s frente a un 10 %). Ello sugiere que las moléculas resultantes del craqueo, principalmente propileno, etileno y butenos, tienen una tendencia menor a causar desactivación que moléculas más largas como los hexenos. Esto es razonable desde el punto de vista estequiométrico, dado que, para formar un anillo C_6 , por ejemplo, dos moléculas de propileno habrían de encontrarse, dimerizar y ciclar posteriormente, mientras que al partir de una molécula de hexeno, el número de pasos necesarios sería menor.

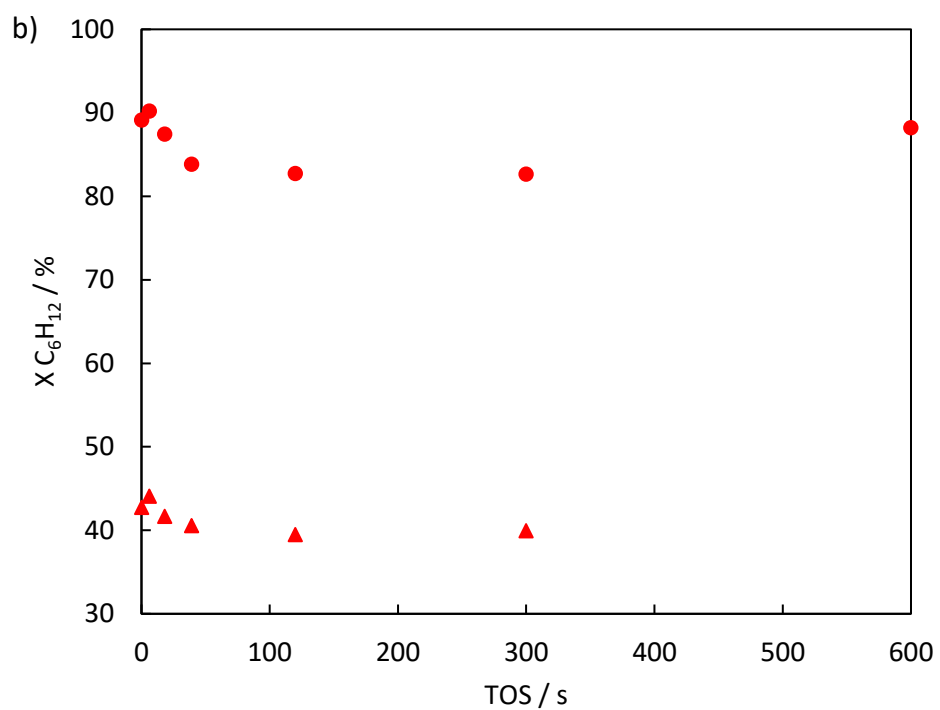
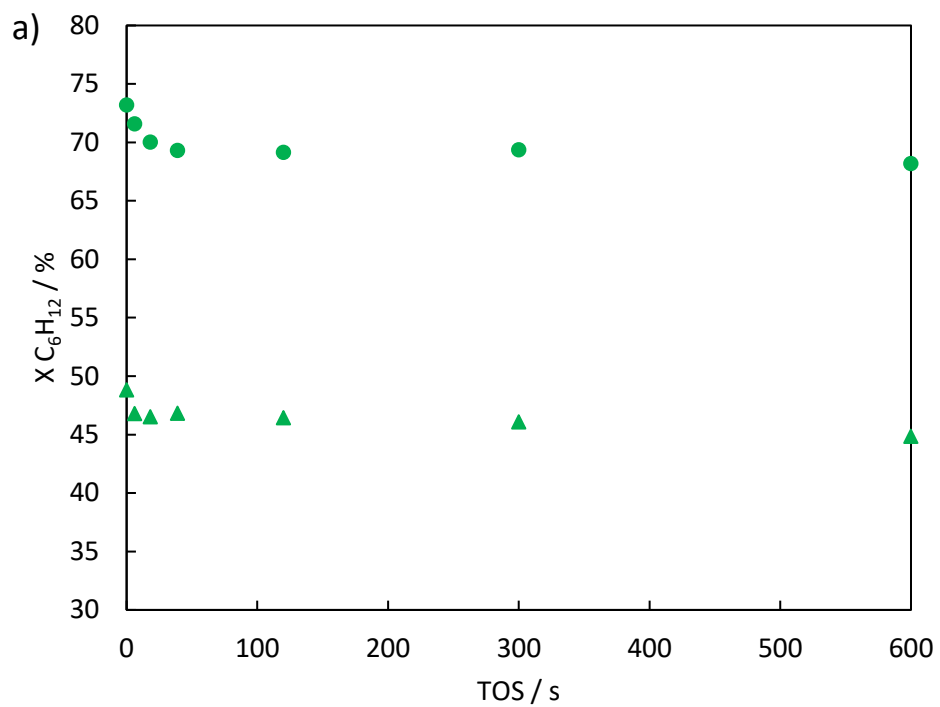


Figura 78. Conversión de hexeno con el TOS a presión parcial del alimento a) intermedia, $x_0 = 0.251$, y b) baja, $x_0 = 0.065$, a dos tiempos de contacto diferentes ($WHSV^{-1} = 2.49, 1.25, 9.62$ y 2.39 s, respectivamente).

A continuación, presentamos los resultados de selectividad obtenidos con este catalizador. En la Figura 79a-c se presentan los rendimientos a olefinas ligeras obtenidos a distintos tiempos de contacto y distintos tiempos de reacción. Los rendimientos iniciales corresponden al grado de conversión máximo para cada tiempo de contacto. Aunque serían necesarios resultados a niveles de conversión muy bajos, los cuales son difícilmente accesibles debido a la elevada velocidad de reacción, se puede intuir que, aunque la selectividad a propileno es mayor, tanto propileno, como etileno y butenos se forman como productos primarios. Además, la relación butenos/etileno es próxima a la unidad a niveles de conversión intermedios, lo que sería compatible con el craqueo monomolecular de la molécula de hexeno.

También resulta interesante observar el efecto de la desactivación sobre la selectividad. La selectividad a propileno permanece aproximadamente dentro de la tendencia que resultaría de reducir el tiempo de contacto (la llamada OPE, *Optimum Performance Envelope* (154)). Por el contrario, el rendimiento a etileno decae bruscamente, mientras que el rendimiento a butenos aumenta ligeramente. Con todo, la relación B/E aumenta de forma sustancial con la desactivación tal como se puede comprobar en la Figura 79d. Este efecto también se observó, aunque de forma menos intensa, en el craqueo de 2-penteno, quizá porque en aquel caso una mayor parte de butenos proviene del mecanismo de oligomerización-craqueo, el cual no requiere fuerza ácida tan elevada.

Finalmente, si comparamos los rendimientos con los alcanzados al aumentar la presión parcial (en rojo), observamos que hay cambios significativos en la selectividad. En concreto, el rendimiento a propileno disminuye, mientras que la selectividad a etileno y butenos aumenta. Tal como se observa en las figuras, la convexidad de las OPE para etileno y butenos indicaría que se forman también como productos secundarios. Ello sugiere que etileno y butenos se pueden formar, además de por craqueo monomolecular de hexenos, por un mecanismo bimolecular de oligomerización-craqueo que se vería favorecido al aumentar la presión parcial del alimento. La formación de propileno por esta vía no parece relevante, quizá porque las relaciones P/E y P/B muy superiores a las del equilibrio termodinámico llevan al sistema a producir butenos y etileno por esta ruta.

También conviene destacar la caída en el rendimiento a propileno que se produce al aumentar suficientemente el tiempo de contacto, especialmente a presión parcial intermedia, tal como se observa en la Figura 79a. Resulta evidente por el balance de átomos de carbono que el rendimiento total a olefinas ligeras es menor, lo cual se debe a la formación de BTX (Figura 79e), especialmente a partir de propileno. La interconversión entre olefinas ligeras propileno-

etileno-butenos debería ser muy escasa a los tiempos de contacto relativamente cortos a los que trabajamos (155, 156).

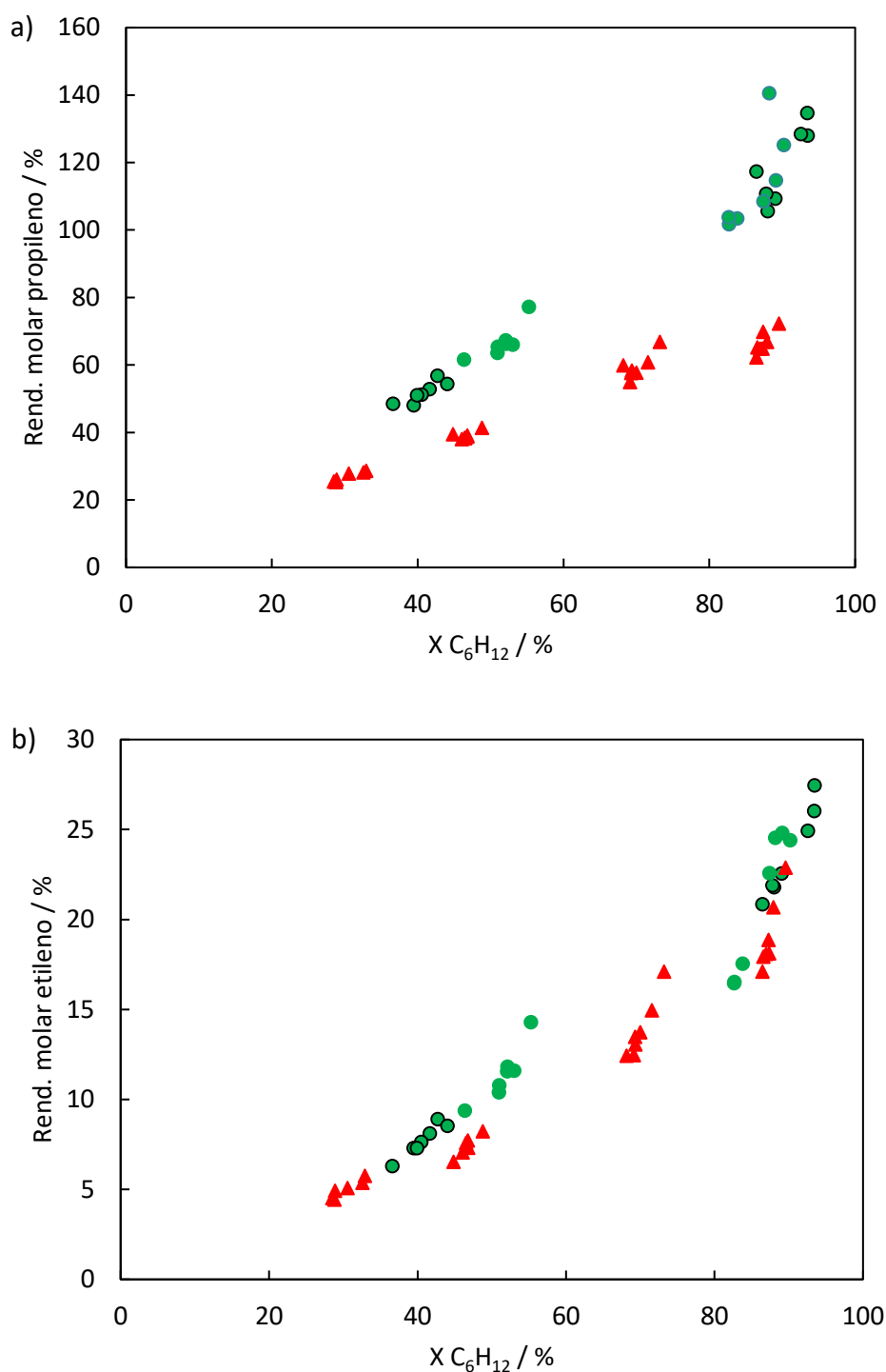


Figura 79. Selectividades en el craqueo de hexeno sobre CBV-3024E a distintos tiempos de contacto y distintos tiempos de reacción, a presión parcial baja ($x_0 = 0.065$, verde) e intermedia ($x_0 = 0.251$, rojo). $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C.

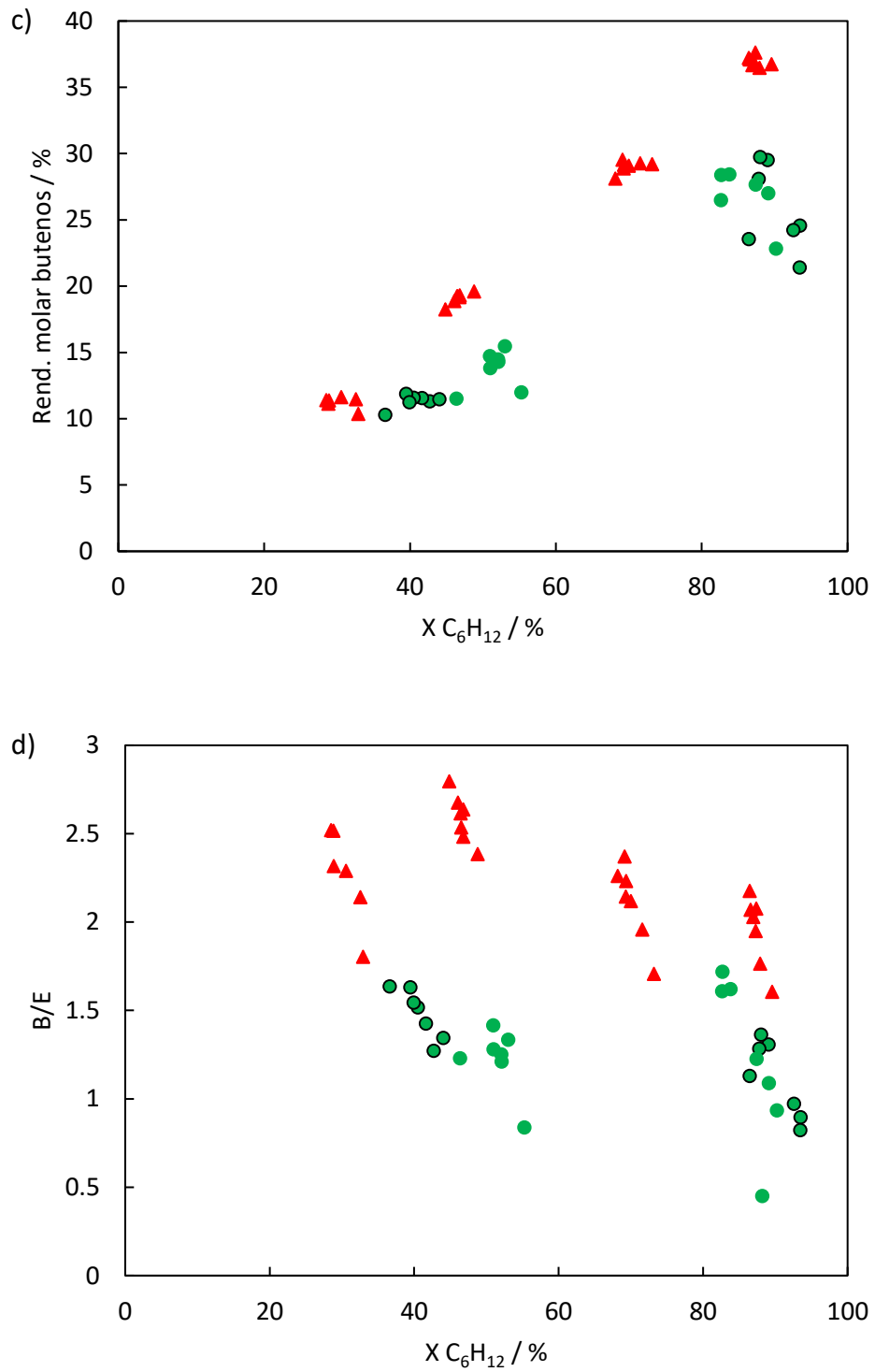


Figura 79. Selectividades en el craqueo de hexeno sobre CBV-3024E a distintos tiempos de contacto y distintos tiempos de reacción, a presión parcial baja ($x_0 = 0.065$, verde) e intermedia ($x_0 = 0.251$, rojo). $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C (cont.).

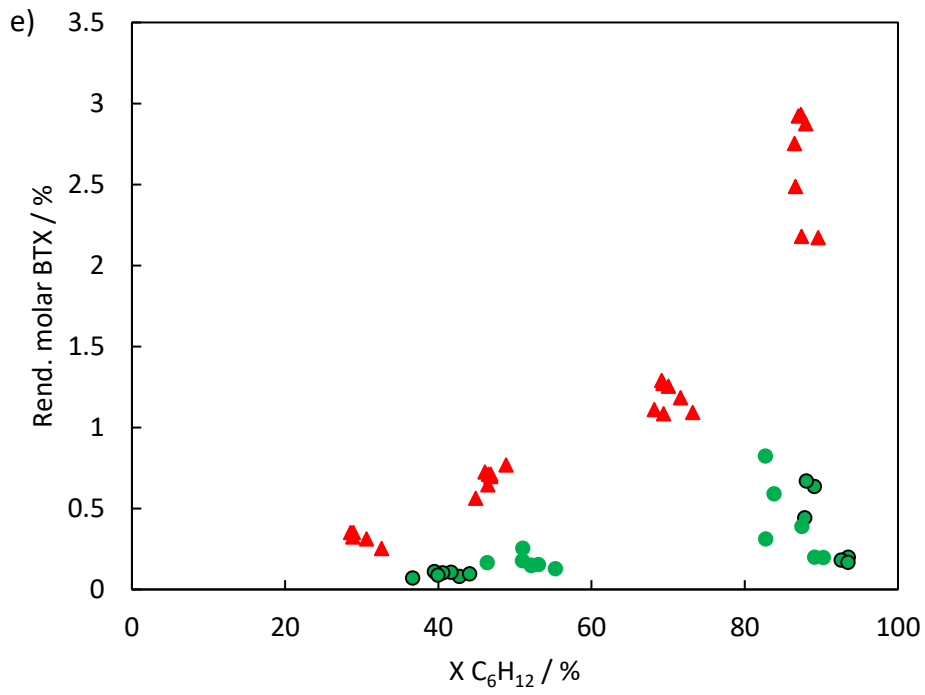


Figura 79. Selectividades en el craqueo de hexeno sobre CBV-3024E a distintos tiempos de contacto y distintos tiempos de reacción, a presión parcial baja ($x_0 = 0.065$, verde) e intermedia ($x_0 = 0.251$, rojo). $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C (cont.).

8.2. Craqueo de 1-hexeno: efecto de la temperatura

En la Figura 80 se presentan las curvas de actividad de la zeolita ZSM-5 de referencia (CBV-3024E) a diferentes temperaturas. Observamos que la temperatura tiene un efecto positivo sobre la conversión a un tiempo de contacto dado.

Los trazos continuos corresponden al ajuste de un modelo sencillo de primer orden, tal como se hizo en el apartado 7.1 para el caso de 2-penteno. Además, al trabajar a baja presión parcial, hemos despreciado la expansión volumétrica de los gases a lo largo del reactor.

El modelo así ajustado converge a un valor de $E_{ap}/R = 2478$ K, o lo que es lo mismo, una energía de activación aparente de 20.6 kJ mol⁻¹, y un valor del factor preexponencial de 880 mol bar⁻¹ kg⁻¹ s⁻¹. Si comparamos este valor con aquel del craqueo de 2-penteno (ca. 18 kJ mol⁻¹) vemos que son energías de activación muy similares. Sin embargo, hay que tener presente que el rango de temperaturas explorado es muy amplio y puede haber cambios en el mecanismo de craqueo subyacente. En efecto, si observamos los Arrhenius plots para el penteno y para el hexeno vemos que presentan dependencias diferentes (Figura 80b). En el caso del 1-hexeno, a temperaturas elevadas la constante cinética disminuye respecto al valor extrapolado desde temperaturas más bajas mientras que, en el caso de 2-penteno, aumenta. Como se verá en el capítulo 10, esto se debe en parte al efecto de restricciones difusionales en el caso del hexeno, las cuales se hacen más notorias a velocidades de reacción más elevadas, mientras que en el caso del penteno se debe más bien a la mayor prevalencia del mecanismo monomolecular a temperaturas elevadas, el cual presenta una mayor energía de activación que el mecanismo de oligomerización-craqueo operativo a temperaturas más bajas. De hecho, si el ajuste se limita al rango 500-600 °C, la energía de activación aparente del 2-penteno asciende a 27.6 kJ mol⁻¹, mientras que la del 1-hexeno decae a 8.4 kJ mol⁻¹.

La relación entre la energía de activación intrínseca, la energía de activación aparente y la entalpía de adsorción viene dada por la ec. 18:

$$E_{ap} = E_{act} + \Delta H^{\circ}_{ads} \quad (18)$$

En el craqueo de alcanos, la entalpía de adsorción de un hidrocarburo, ΔH°_{ads} , disminuiría (aumentaría en valor absoluto) en unos 14.0-16.5 kJ mol⁻¹ por cada metilo adicional en la cadena (157). Además, cabría esperar que la energía de activación intrínseca del craqueo de hexeno, E_{act} , fuese menor que la del 2-penteno debido a que el craqueo monomolecular de 2-penteno ha de involucrar un intermedio tipo carbenio primario, mientras que el de hexeno puede

transcurrir sin necesidad de un carbenio primario para formar dos moléculas de propileno. Por último, tampoco habría que descartar de entrada el que para estas velocidades de craqueo tan elevadas la difusión intracristalina (158) no pudiera ocurrir a una velocidad muy superior a la del craqueo y ello contribuyese a reducir las energías de activación aparentes observadas. Adviértase que este factor de eficacia intracristalino está ligado a la composición y estructura de la zeolita y, por tanto, no se vería afectado al modificar el tamaño de partícula. En el capítulo 10 se discuten en más detalle las distintas posibilidades.

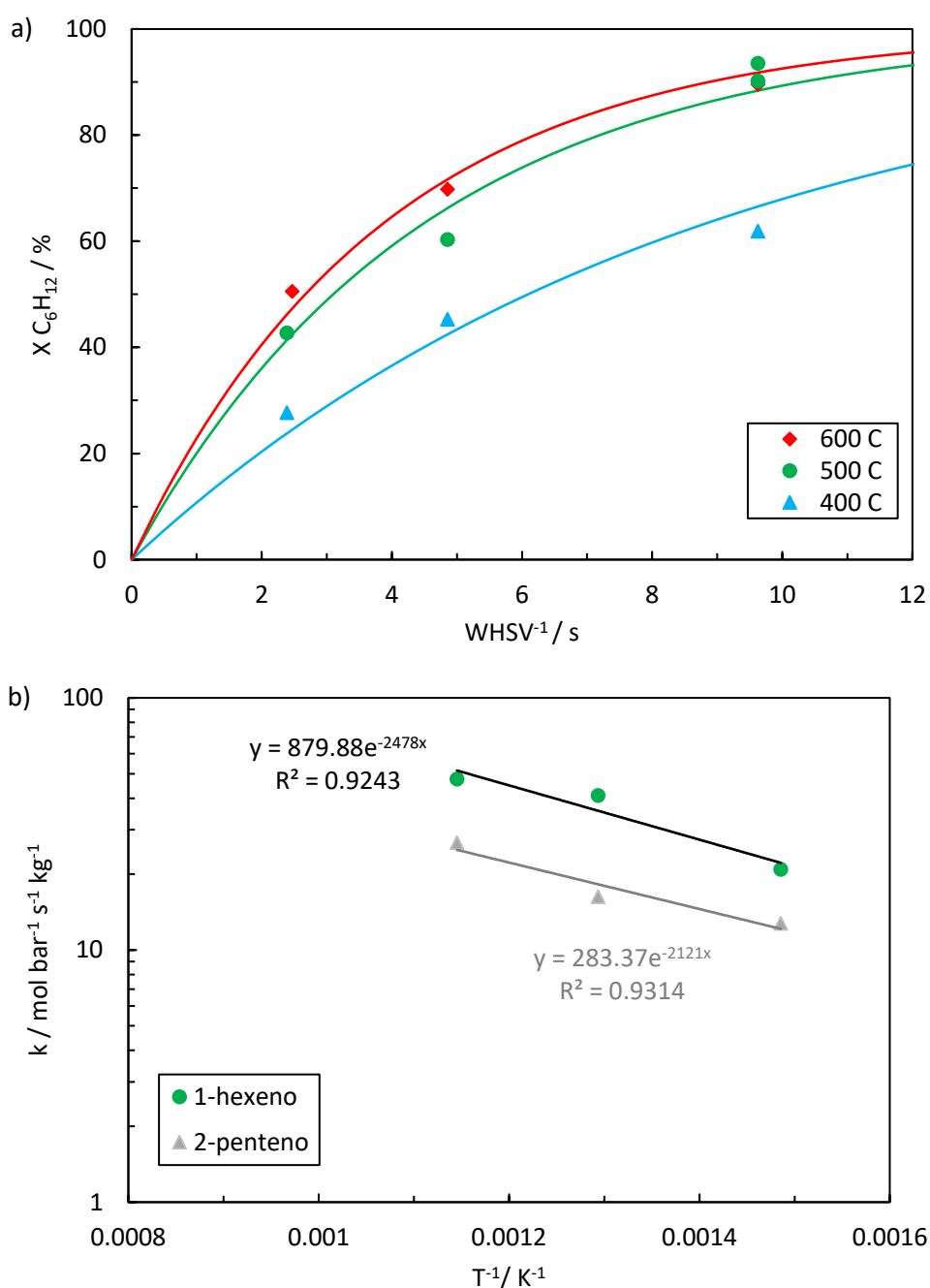


Figura 80. Efecto de la temperatura sobre la actividad en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

En la Figura 81 se presenta la evolución de la actividad de craqueo en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas. Aunque los experimentos realizados son relativamente cortos en comparación a lo que podría ser una operación en lecho fijo, son suficientes para observar cierta desactivación del catalizador. Además, como cabría esperar, la desactivación es más rápida al disminuir la temperatura. Esto es debido a que aumenta la selectividad hacia la formación de productos aromáticos precursores de coque, el cual termina depositado en la estructura e impide que el material desarrolle su función catalítica.

La Figura 82 muestra los rendimientos molares a los productos mayoritarios del craqueo: propileno, etileno y butenos. Vemos como a 400 °C el rendimiento a propileno es relativamente bajo, en favor de los butenos. Esta menor proporción propileno/butenos es más próxima a la relación de equilibrio termodinámico que la obtenida a 500 ó 600 °C. De hecho, vemos que el rendimiento a propileno a 500 y 600 °C es muy elevado y similar en ambos casos. Ello recomendaría el uso de 500 °C como temperatura de operación, la cual permitiría un ahorro energético respecto al craqueo de alcanos (a temperaturas mayores de 550 °C) maximizando la selectividad a propileno.

Estos resultados sugieren que a 400 °C el craqueo monomolecular de hexeno no es tan fácil como a 500 ó 600 °C, temperaturas estas a las que transcurriría con facilidad sobre esta ZSM-5. Por el contrario, a 400 °C el alimento seguiría en parte una ruta de oligomerización-craqueo, lo que justificaría la abundancia de butenos hacia el valor termodinámico.

En cuanto a los rendimientos a etileno a 400 °C esta fracción está muy alejada del equilibrio, debido a que su formación requiere de intermedios tipo carbenio primario de demasiada energía para esta baja temperatura. En consecuencia, la formación de etileno aumenta con la temperatura, y es posible que a 600 °C una fracción provenga del craqueo monomolecular de butenos. En efecto, si observamos la relación B/E vemos que esta:

- disminuye al aumentar la temperatura, desde valores muy elevados a 400 °C dada la dificultad de las reacciones de β -escisión conducentes a etileno,
- pasando por valores ligeramente superiores a la unidad a 500 °C donde todavía puede haber una pequeña contribución de oligomerización-craqueo que aporte más butenos que etileno, sobre la relación 1:1 del craqueo monomolecular
- hasta valores inferiores a la unidad a 600 °C. En estas condiciones la ruta de oligomerización-craqueo debería de ser despreciable y el ligero defecto hasta la relación 1:1 podría deberse al craqueo de butenos sobre los centros más ácidos. En efecto, vemos que la desactivación del material en los primeros segundos aumenta la relación

B/E hacia valores más próximos a la unidad, indicando que estos centros serían los primeros en desactivarse.

Además, vemos que, a cualquier temperatura, a medida que aumentamos el tiempo de contacto se reduce la relación B/E de acuerdo con lo que marca la termodinámica.

En la Figura 82 también hemos representado la relación molar isobuteno/*n*-butenos observada en el efluente del reactor. Como ya observamos en el capítulo anterior en el craqueo de 2-penteno, esta zeolita es un catalizador muy activo de la isomerización de olefinas. En consecuencia, esta relación está muy próxima a la termodinámica, y como tal exhibe una variación apreciable con la temperatura.

Finalmente, en la Figura 83 se han representado algunas magnitudes indicativas de la transferencia de hidrógeno, las cuales incluyen múltiples reacciones indeseadas puesto que reducen el rendimiento neto a las olefinas ligeras de interés. Observamos que el índice de transferencia de hidrógeno aumenta al disminuir la temperatura. También observamos que el tolueno es el aromático más favorecido a cualquier temperatura formándose con unos rendimientos comparables a las tres temperaturas. Por otro lado, la producción de benceno y xilenos es la que más aumenta al reducir la temperatura.

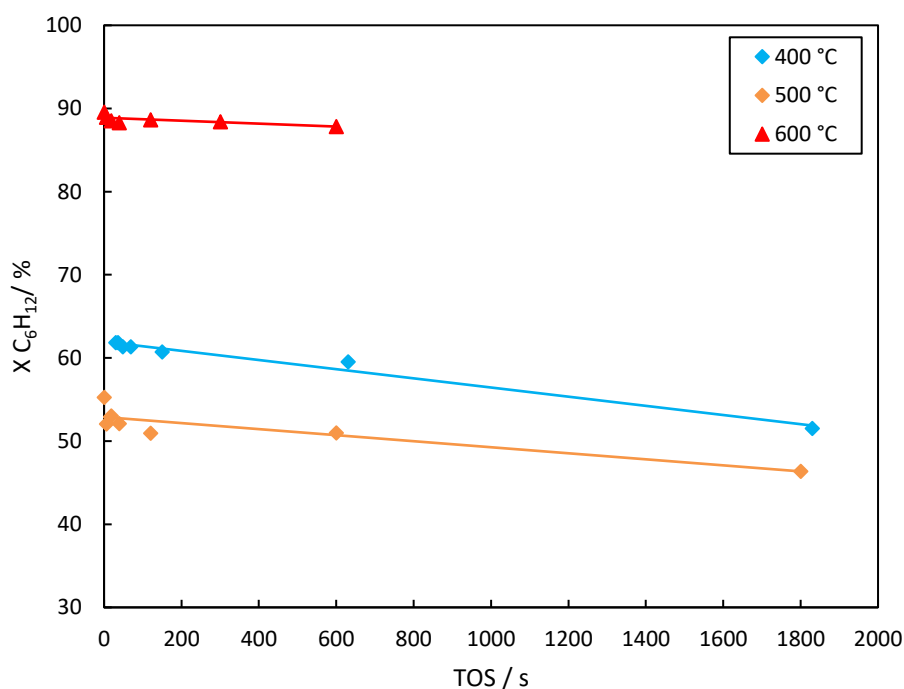


Figura 81. Desactivación del catalizador CBV-3024E durante el craqueo de 1-hexeno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).

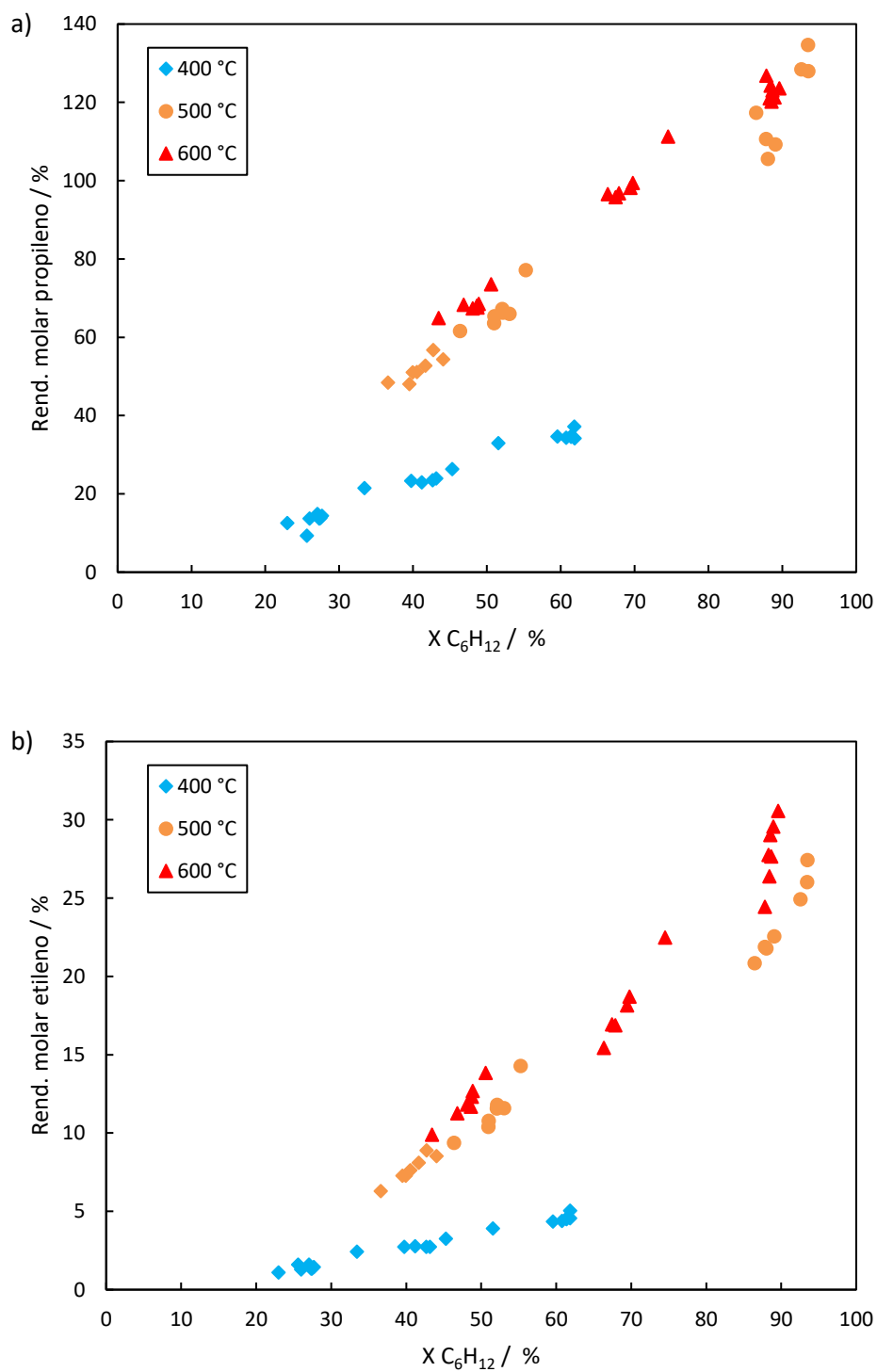


Figura 82. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

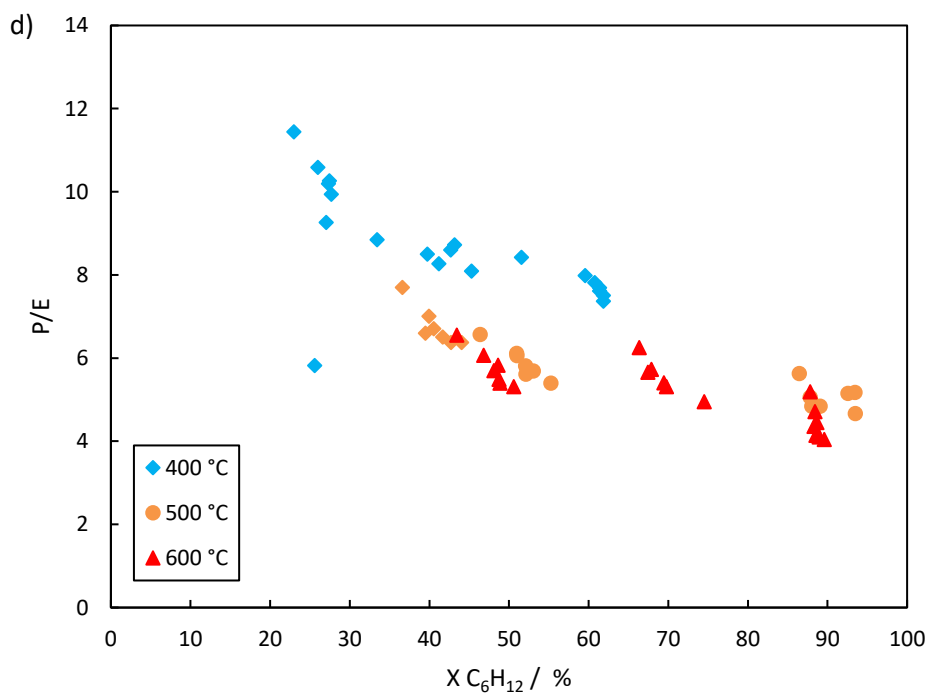
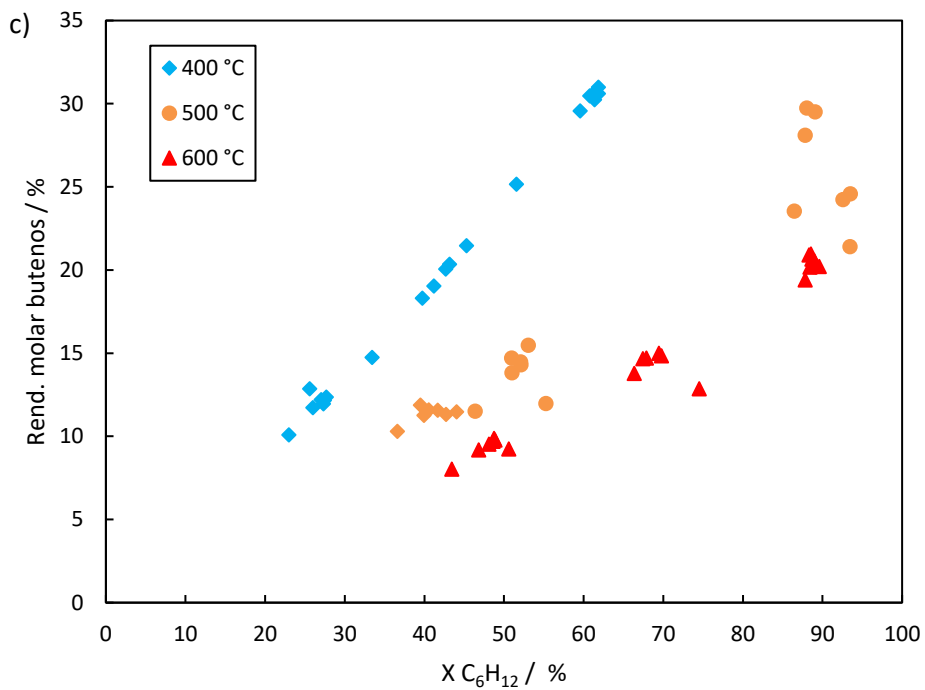


Figura 82. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar (cont.).

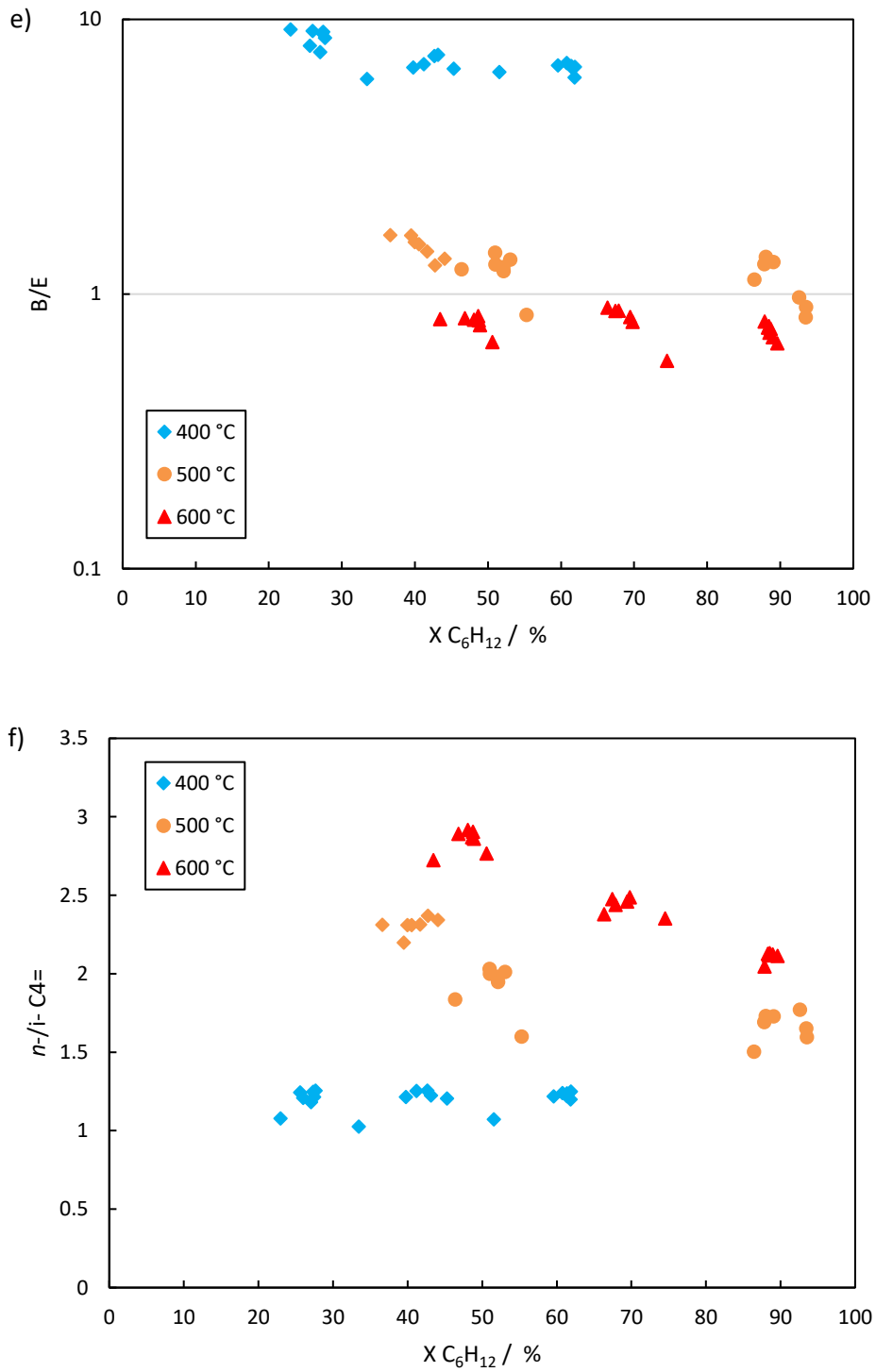


Figura 82. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas.
 $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar (cont.).

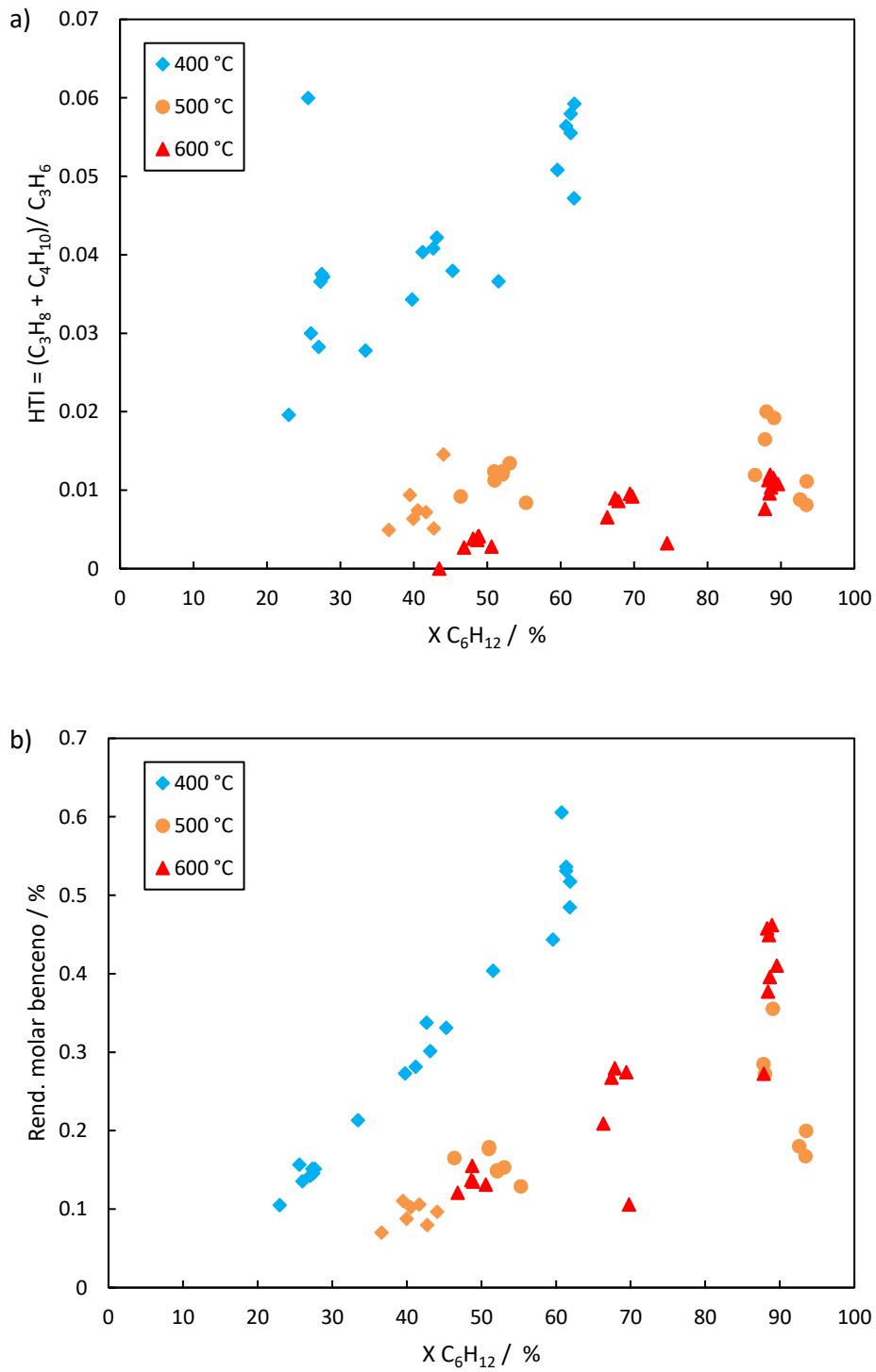


Figura 83. Rendimientos a productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.

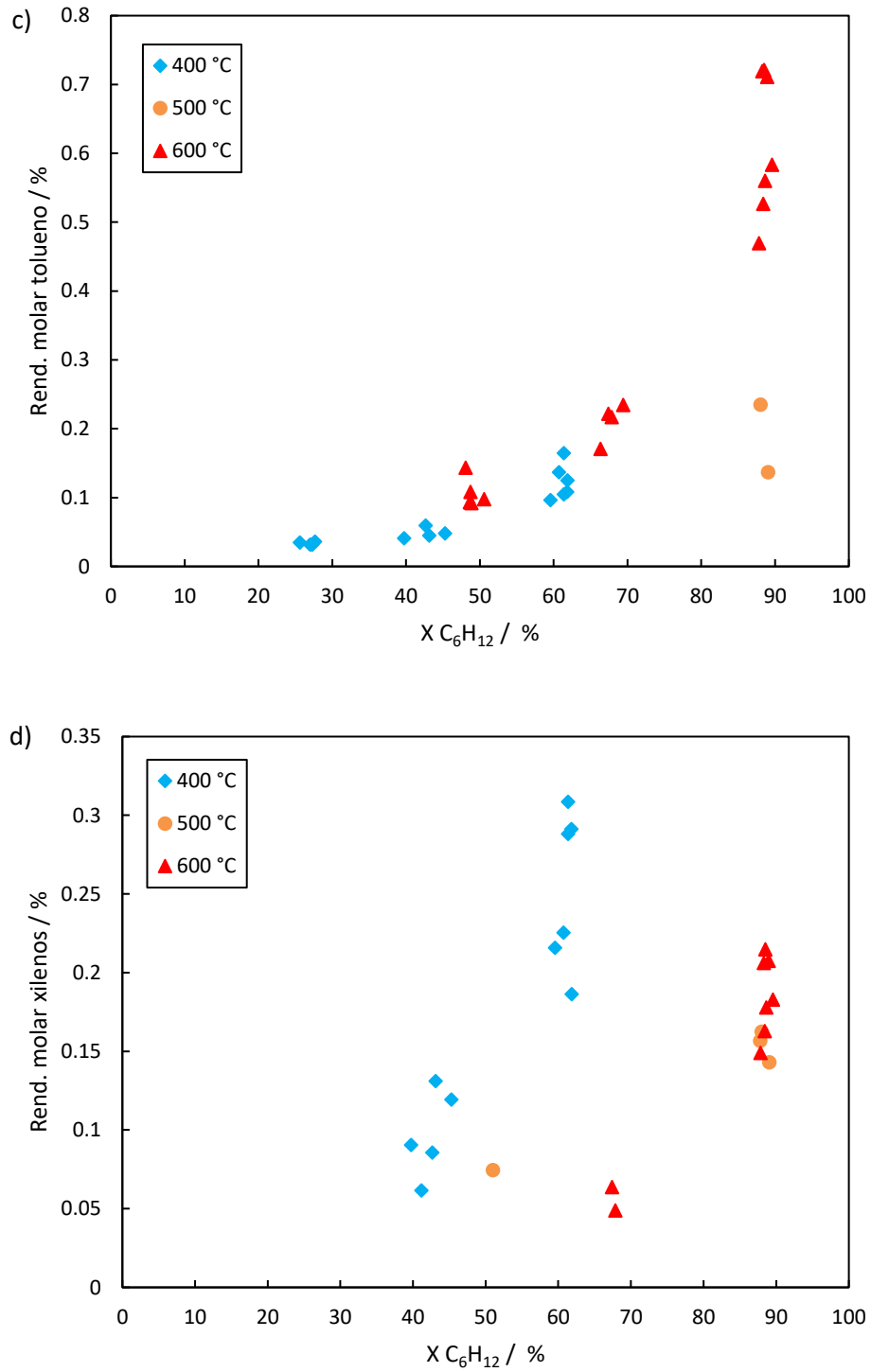


Figura 83. Rendimientos a productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar (cont.)

8.3. Craqueo de 1-hexeno sobre otras zeolitas ZSM-5 (efecto Si/Al)

En los apartados anteriores hemos estudiado el craqueo de 1-hexeno sobre una zeolita comercial de baja relación Si/Al. Hemos investigado el efecto que tiene cambiar la molécula de alimento sobre los resultados del craqueo y también hemos analizado el efecto de la presión parcial del alimento y de la temperatura de reacción. Ello nos proporciona información que tratamos de racionalizar en base a un modelo mecanístico que pueda ser aplicado al desarrollo de catalizadores mejorados. En lo sucesivo, intentaremos ir más allá. En base a la interpretación que hemos hecho, intentamos mejorar los resultados para incrementar el valor que nuestro proceso de craqueo es capaz de aportar a la industria. En concreto, en el resto del capítulo estudiamos el efecto del contenido y distribución del aluminio en nuestra zeolita, lo cual nos permitirá validar y refinar el modelo. En los capítulos siguientes, exploraremos nuevas topologías diferentes que nuestro modelo sugiere que nos pueden reportar mejores resultados, hasta llegar al planteamiento de nuevos posibles esquemas de proceso en el capítulo 13.

En el apartado anterior se demostró el buen comportamiento y la versatilidad ofrecida por la zeolita ZSM-5. Al poseer una estructura tridireccional y canales de 10-MR, se consigue una difusión razonablemente rápida de los productos, particularmente propileno, limitando el que participe en reacciones consecutivas, a la vez que las reacciones de transferencia de hidrógeno están limitadas respecto a estructuras con canales más anchos como la zeolita Y. Pese a ello, las condiciones de dilución elevadas realmente mitigan la formación de productos indeseados por transferencia de hidrógeno, como alcanos y aromáticos. En efecto, sería muy interesante limitar todavía más las reacciones de transferencia de hidrógeno pues estos productos menos valiosos, aunque minoritarios, representan muchas toneladas anuales al considerar un proceso de craqueo a escala comercial. Por ello, en los capítulos siguientes se ensayarán otras estructuras capaces de afectar estéricamente a los intermedios de reacción y estados de transición en el craqueo con la esperanza de restringir todavía más las reacciones de transferencia de hidrógeno. En este apartado se pretende evaluar hasta qué punto es flexible la zeolita ZSM-5 como para alcanzar el comportamiento deseado, dado que es una zeolita muy implantada a escala comercial y con un coste de síntesis moderado, lo que justifica el detenernos a analizarla con cierto detalle.

Actividad

En la Figura 84 se presenta la conversión de hexenos (esto es, excluyendo la isomerización entre olefinas C_6^-) en función del tiempo de contacto sobre distintas zeolitas ZSM-5 que se pueden encontrar en formulaciones industriales. Se observa como, a un tiempo de contacto dado, una disminución del contenido en aluminio del material, y por tanto de su acidez, lleva a una menor actividad por unidad de masa de catalizador. Si la distribución de fuerza ácida se mantuviese entre los materiales, así como las proporciones de aluminio en red/extrarred, una normalización de la actividad en base al contenido en aluminio podría llevar a un TOF similar para la serie de materiales, tal como se ha descrito para el craqueo de 1-penteno (apartado 7.3).

Dicha representación se muestra en la Figura 85. Observamos como la velocidad de reacción así estimada correlaciona bastante bien con el contenido en aluminio del material. En otras palabras, la representación sugiere que el TOF de los distintos catalizadores es comparable, con valores en torno a próximo a 7 s^{-1} . Este es un valor de operación más bien alto para un proceso industrial, para los que se suelen sugerir valores orientativos en torno a 1 s^{-1} (159-161). No obstante, si se estima el TOF para cada material en vez de un ajuste a todos ellos se pueden observar pequeñas diferencias, las cuales se recogen en la Tabla 12.

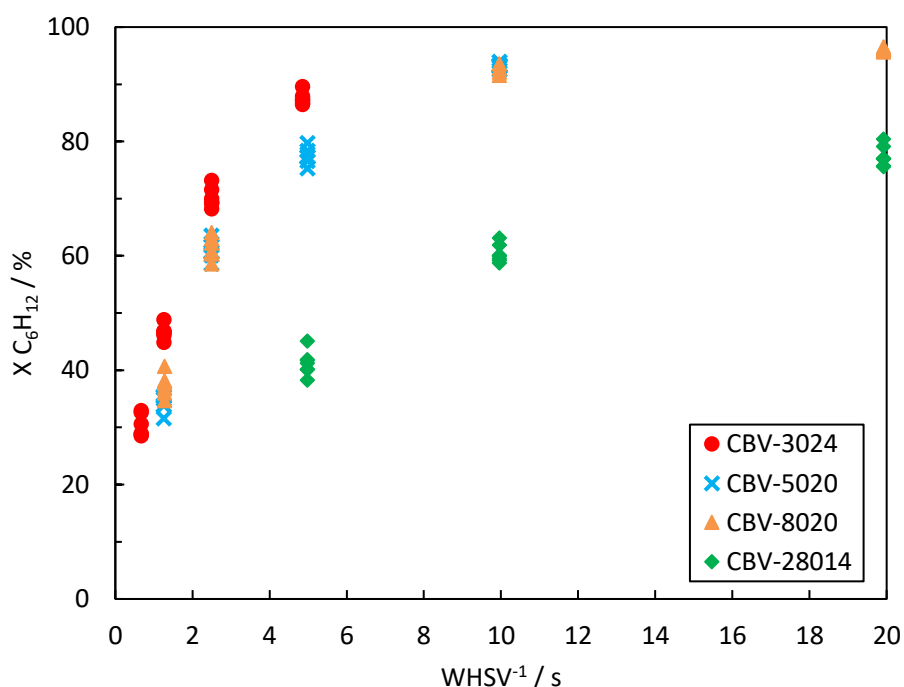


Figura 84. Conversión de hexeno en función del tiempo de contacto sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

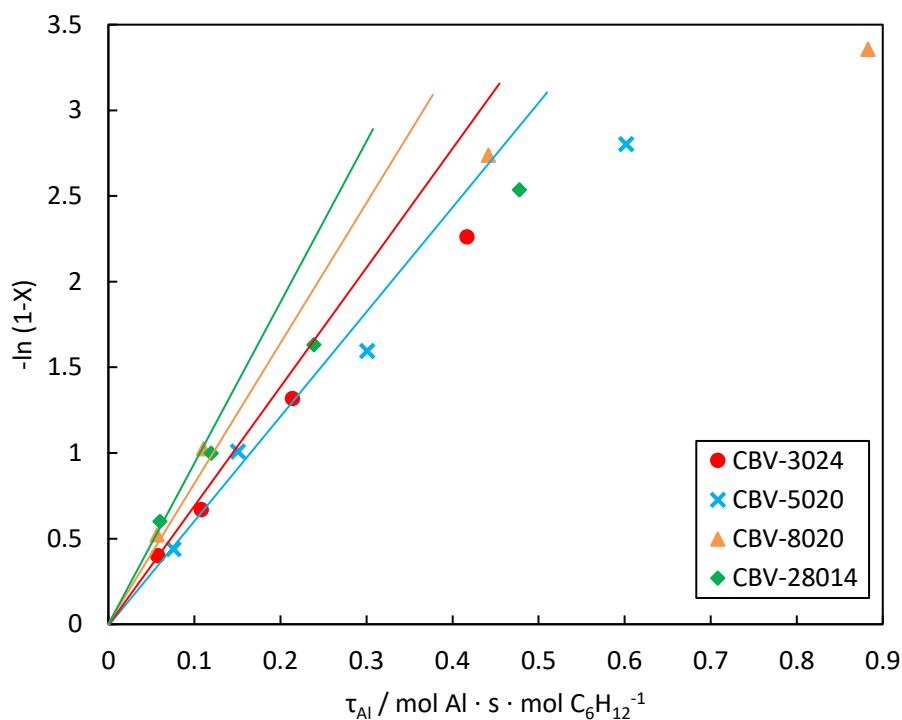


Figura 85. Dependencia de la velocidad de reacción inicial de 1-hexeno con el tiempo de contacto sobre centros aluminio en las muestras ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

Tabla 12. Estimación del TOF en los distintos materiales en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$.

Material	m_{cat} (mg)	Si/Al	wt.% Al	τ_{Al} (mol Al s (mol hexeno) ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
CBV-3024	3.3	13.1	2.75	0.06	7.0
	6.3			0.11	6.2
	12.5			0.21	6.1
	25.0			0.42	5.4
CBV-5020	6.3	20.7	1.94	0.07	5.8
	12.5			0.15	6.7
	25.0			0.30	5.3
	50.0			0.60	4.7
CBV-8020	6.3	29.8	1.42	0.06	9.2
	12.5			0.11	9.3
	50.0			0.44	6.2
	100.0			0.88	3.8
CBV-28014	25.0	113.6	0.38	0.06	10.0
	50.0			0.12	8.4
	100.0			0.24	6.8
	200.0			0.48	5.3

En concreto, la tabla sugiere que los materiales con mayor relación Si/Al serían algo más activos. Esto sería coherente con una fuerza ácida ligeramente superior al aumentar la relación Si/Al, lo cual concuerda con una electronegatividad promedio (Sanderson) ligeramente superior de los

centros Al aislados. Con todo, se ha sugerido que en la estructura MFI no habría pares Al-O-Al partir de relaciones Si/Al superiores a 10 (117, 162), por lo que sería un efecto sutil. Es más, los resultados de espectroscopia FTIR sugieren que la distribución en fuerza ácida de los materiales sería bastante similar o que incluso la fuerza ácida de la zeolita CBV-28014 sería ligeramente inferior a la del resto. Otra posible explicación es que, por limitaciones estéricas, no todos los centros ácidos puedan actuar como centros activos simultáneamente. De hecho, cuando evaluamos la acidez de los materiales mediante FTIRS con piridina como molécula sonda vemos que, además de que no todos los átomos de aluminio tengan asociado un centro ácido, no todos los centros ácidos son accesibles a la molécula de piridina (163, 164). Del mismo modo, entendemos que, durante la reacción de craqueo, centros ácidos próximos podrían no estar protonando simultáneamente a hidrocarburos, lo cual no se ha contemplado en el cómputo anterior. En el apartado 8.4 se continua esta discusión en comparación con el craqueo de penteno.

Estabilidad

En la Figura 86 se presenta la conversión de 1-hexeno en función del tiempo de reacción sobre las diferentes ZSM-5 comerciales partiendo de un nivel de conversión inicial próximo. Como en figuras anteriores, se observa una desactivación muy rápida durante los primeros 70 s de reacción, seguido de una desactivación mucho más lenta, posiblemente en la escala de tiempos de horas. Este comportamiento bimodal ha sido observado también en el craqueo de alcanos, aunque frecuentemente se ha estudiado en presencia de vapor de agua, el cual se ha demostrado que desalumina el catalizador durante el tiempo de reacción con un impacto apreciable sobre la velocidad de desactivación (23, 73). En nuestro caso, el primer periodo de desactivación podría atribuirse a la desactivación de los centros ácidos más fuertes por deposición de coque, la cual estaría exacerbada por los efectos térmicos del craqueo. De hecho, observamos experimentalmente que coincide con un transitorio de la temperatura en el lecho, lo que explica el ligero repunte de la conversión a TOS = 300 s. La segunda contribución a la desactivación es mucho más lenta, y es la que esperamos que pueda variar más ampliamente entre los catalizadores. Sería interesante prolongar algunos experimentos durante tiempos mucho más largos para poder juzgar acerca de la posibilidad de craqueo de olefinas en lecho fijo, así como las opciones de regeneración del catalizador. Hay que tener presente, no obstante, el coste del alimento modelo empleado (se emplea olefina de alta pureza) que sería necesario, así como del diseño de la alimentación para suministrar olefina ininterrumpidamente durante

horas. En la práctica, esto tendría más sentido en un reactor de planta piloto alimentando cargas reales.

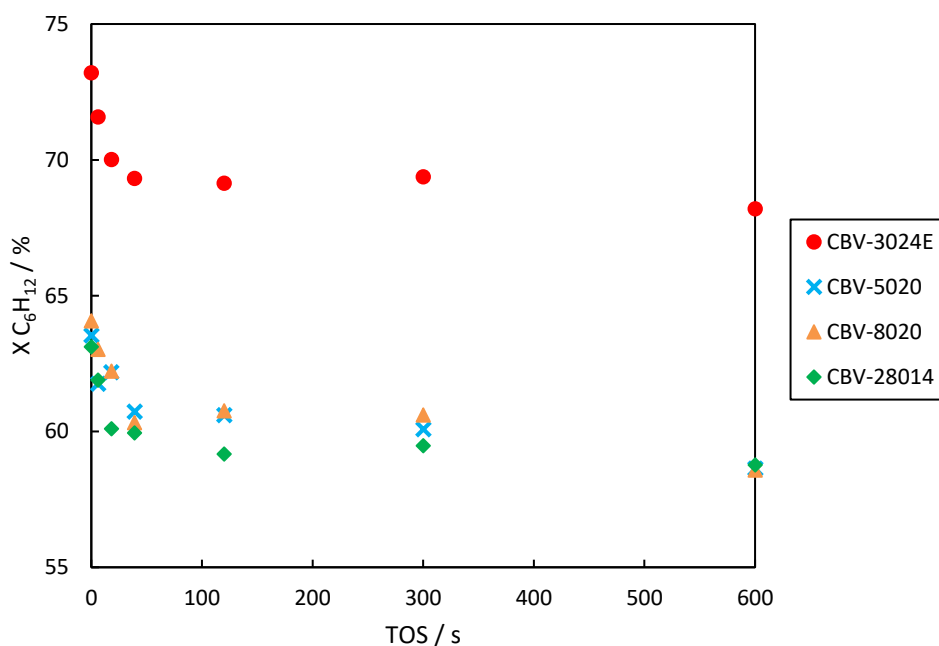


Figura 86. Estabilidad con el tiempo de reacción de diferentes zeolitas ZSM-5 en el craqueo de 1-hexeno.

T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

Selectividad

En la Figura 87 se presentan los rendimientos a los productos principales del craqueo: propileno, etileno y butenos. Observamos que los materiales presentan tendencias similares, en el sentido que propileno es un producto primario inestable, mientras que etileno y butenos son productos primarios y secundarios. Sin embargo, los rendimientos alcanzados a un nivel de conversión determinado varían de forma considerable de un material a otro. En concreto, la selectividad a propileno se mantiene más elevada al aumentar la relación Si/Al. Esto sería coherente con una menor extensión de reacciones consecutivas involucrando propileno, como aquellas conducentes a la formación de BTX. Esto podría deberse, por un lado, a una menor proporción de centros ácidos en cruces de canales, habiéndose localizado de manera más preferente a lo largo de los canales durante la síntesis a medida que se aumenta la relación Si/Al. Estos centros tendrían, consecuentemente, un impedimento estérico impuesto por la red de la zeolita (*i.e.* selectividad de forma) que dificultaría la formación de intermedios voluminosos conducentes a aromáticos. Por otro lado, se ha observado que a medida que se reduce la concentración de centros ácidos en el material, el coeficiente de reparto de las moléculas de hidrocarburo entre

el interior del sólido y la fase gas disminuye, lo que lleva a una concentración de hidrocarburos inferior dentro del material. Dado que las reacciones de transferencia de hidrógeno son más sensibles a la concentración que algunas de las reacciones de craqueo (bimolecular vs. monomolecular) el resultado es una menor extensión de las reacciones de aromatización a medida que se aumenta la relación Si/Al del catalizador *ceteris paribus* (165-168). Los rendimientos a estos productos secundarios, que incluyen BTX y alcanos, se ilustran en la Figura 88.

Con respecto a la formación de etileno y butenos (Figura 87b-c), vemos como a conversiones elevadas sobre las zeolitas CBV-3024E, CBV-5020 y CBV-8020 hay una producción secundaria de etileno que sobrepasa a aquella sobre la zeolita CBV-28014. A su vez, los butenos se forman prácticamente sólo como productos secundarios sobre la zeolita CBV-28014, mientras que sobre las otras zeolitas estudiadas su OPE corresponde a la de un producto primario relativamente estable. Estos resultados sugieren que la fuerza ácida de la zeolita CBV-28014 es inferior al resto, de modo que la formación de etileno está impedida salvo a tiempos de contactos suficientemente largos. Sobre este material la formación de butenos es claramente más favorable que la de etileno. En general, a tiempos de contacto suficientemente elevados podrá empezar a ocurrir la interconversión de olefinas ligeras (propileno a etileno secundario, fundamentalmente, de acuerdo con la termodinámica en estas condiciones).

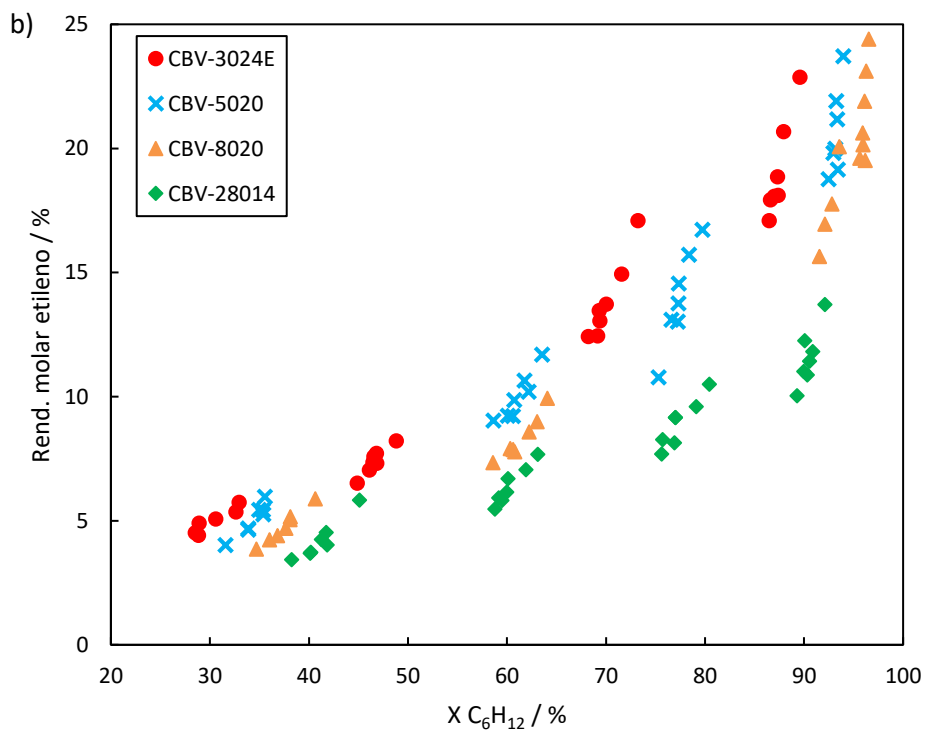
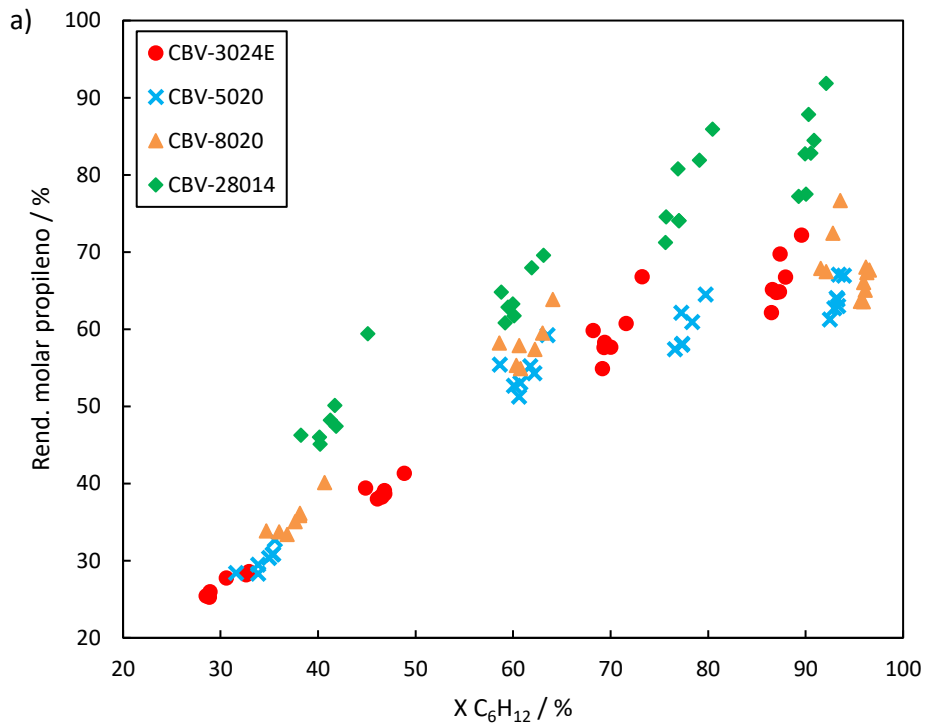


Figura 87. Rendimiento a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5.
 T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar.

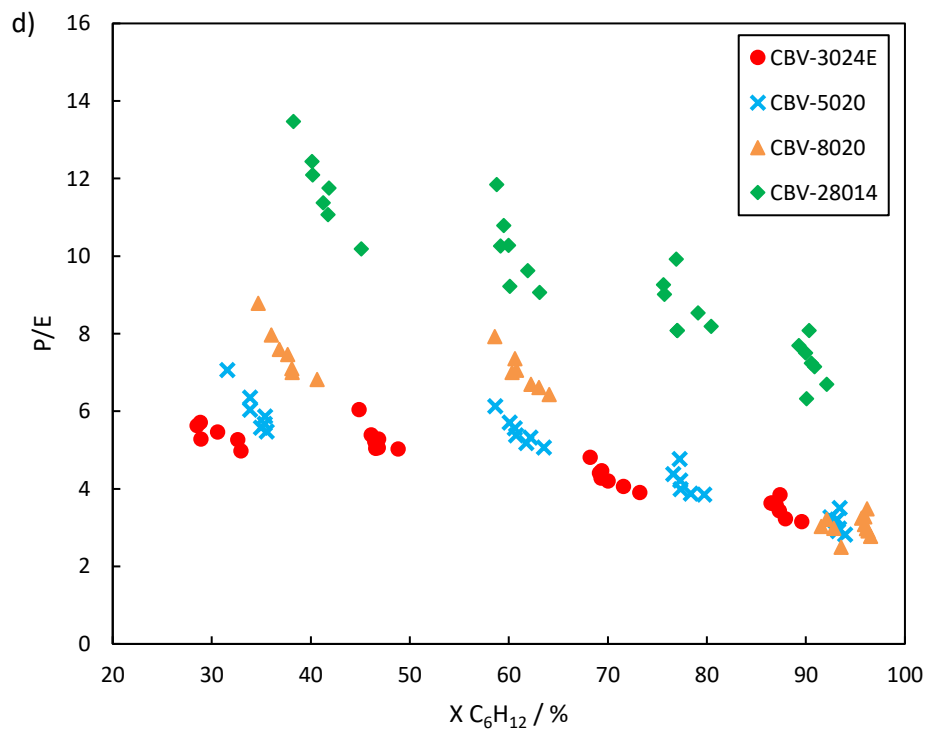
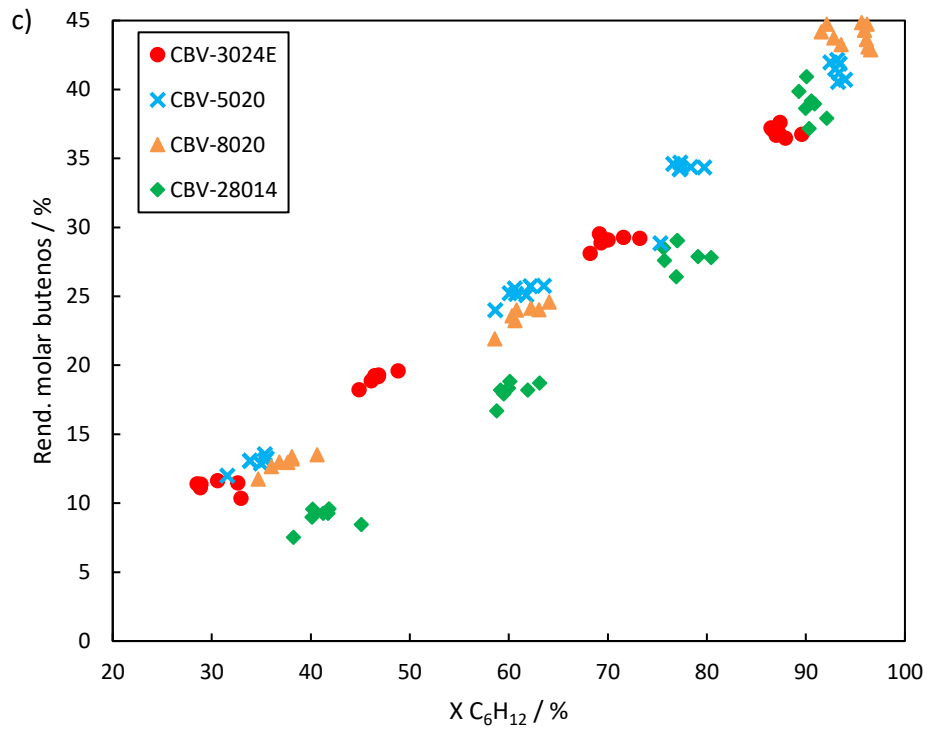


Figura 87. Rendimiento a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5.
T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar (cont.).

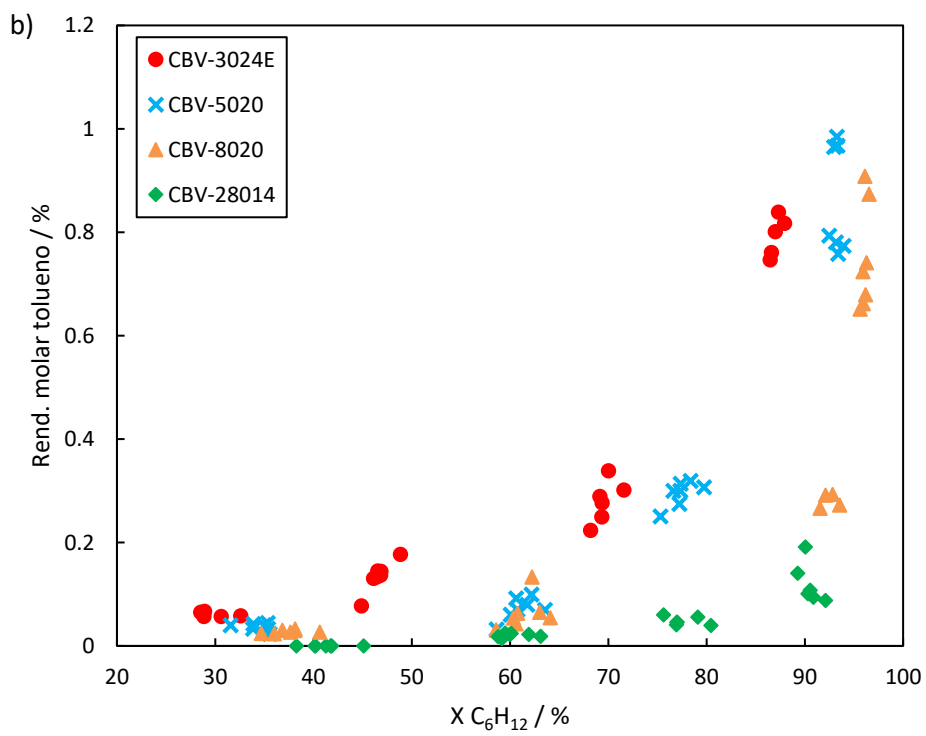
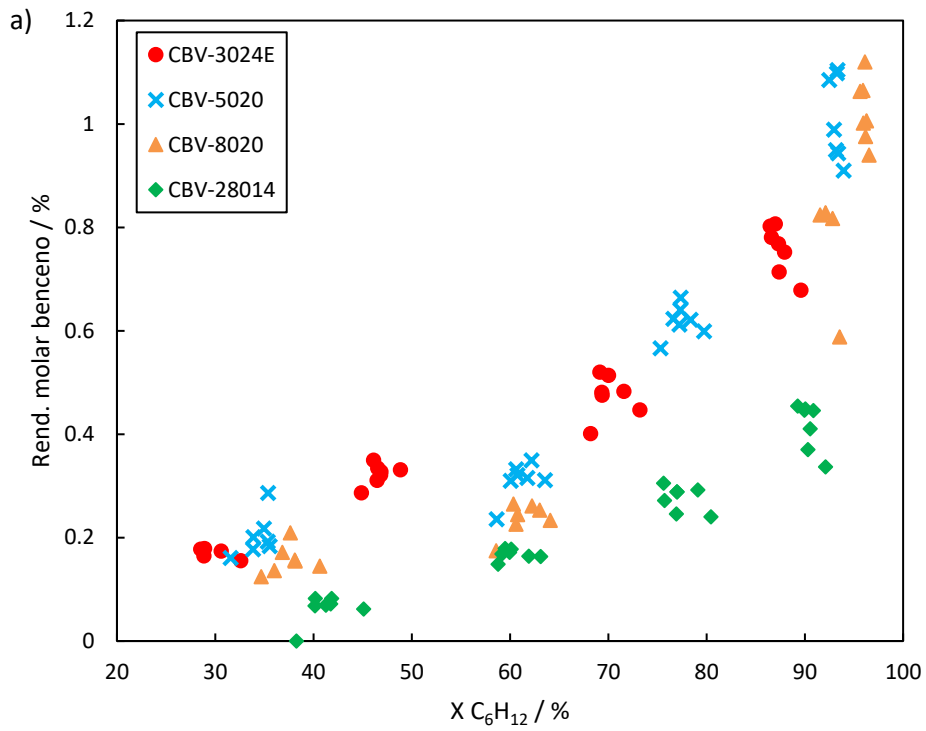


Figura 88. Rendimiento a principales productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

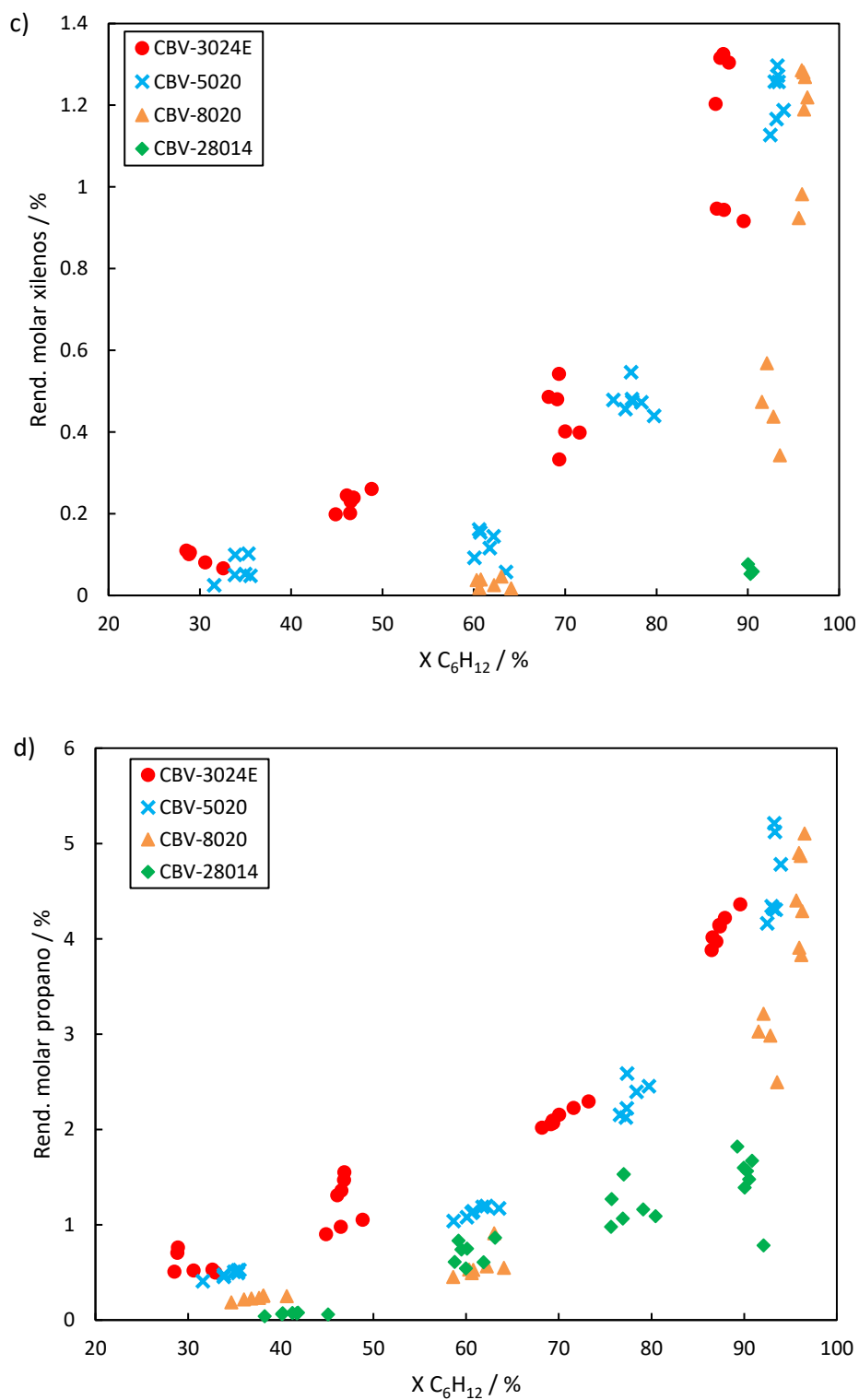


Figura 88. Rendimiento a principales productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$ (cont.).

8.4. Craqueo de 1-hexeno vs. craqueo de 2-penteno

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos en el craqueo de 2-penteno y de 1-hexeno para entender el efecto de la longitud de cadena de la olefina en el craqueo. Como ya se explicó en la introducción, el efecto de la longitud de cadena sobre la velocidad del craqueo en olefinas es superior al observado en el craqueo de parafinas. En el craqueo de parafinas, se tiene una mayor entalpía de adsorción por cada grupo metilo adicional en la cadena, mientras que la constante cinética intrínseca para un modo de craqueo dado es prácticamente constante. Como ocurre con el craqueo de los alcanos, se considera que las moléculas en fase gas, fisisorbidas y quimisorbidas (estado de reactivos, en el caso de alcanos esto es aquellas en que el enlace C-C se halla en un radio de 5 Å) se encuentran en equilibrio (169-170). En el caso de olefinas, no obstante, la energía de localización del doble enlace sobre el protón es mayor, y la energía del estado de transición será menor al no transcurrir a través de una especie tipo carbonio.

En la Figura 89 podemos observar como el craqueo de 1-hexeno ocurre a velocidades de reacción mayores que el craqueo de 2-penteno. Más todavía, vemos como el aumento en la velocidad de craqueo al pasar de penteno a hexeno es mayor con la zeolita CBV-28014, la cual posee la mayor relación Si/Al y sus centros ácidos más aislados. Esto apunta a que la contribución del craqueo bimolecular (oligomerización-craqueo) sobre CBV-28014 es menor, lo cual sería atribuible a su baja densidad de centros ácidos. A pesar de que su TOF en el craqueo de 1-hexeno es comparativamente elevado (lo cual atribuimos a su fuerza ácida y/o localización de los átomos de Al), la escasa contribución de la ruta bimolecular le supone un hándicap en cuanto a la conversión que alcanza en comparación con sus hermanas CBV-8020 y CBV-3024E. Estos resultados se pueden ver en la Tabla 13, la cual se ha compilado a partir de los datos de las tablas 11 y 12. En efecto, vemos que la velocidad de reacción normalizada por el contenido en aluminio a conversiones bajas es menor sobre la zeolita CBV-28014 al craquear 2-penteno, mientras que en el craqueo de 1-hexeno, en el que predomina un mecanismo monomolecular, el orden se invierte, siendo dicha magnitud mayor sobre la CBV-28014.

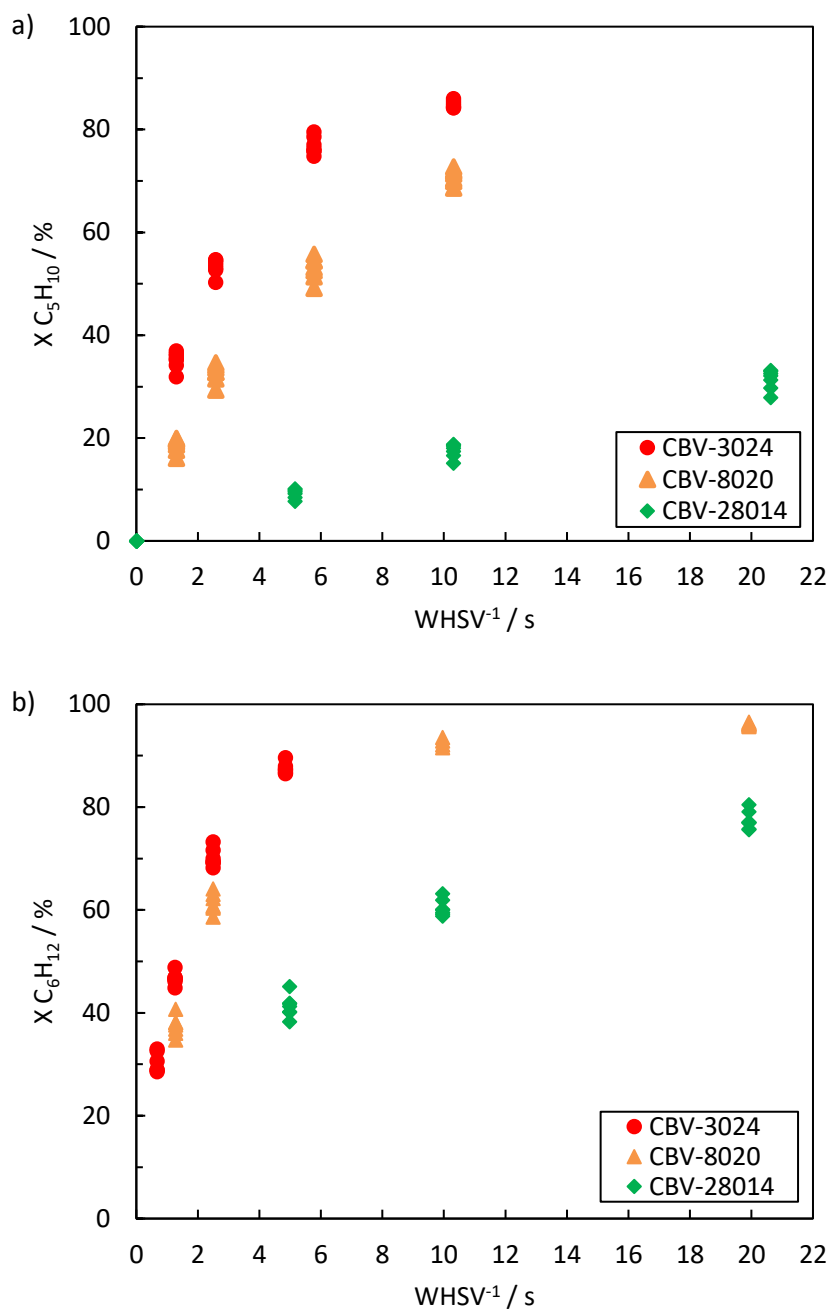


Figura 89. Actividades en el craqueo de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, P = 1.013 bar.

Tabla 13. TOFs aparentes en el craqueo de olefinas sobre ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, P = 1.013 bar, TOS = 0.

Material	1-hexeno ($x_0 = 0.251$)	2-penteno ($x_0 = 0.290$)
CBV-3024E	7.0 s ⁻¹	5.0 s ⁻¹
CBV-8020	9.2 s ⁻¹	3.4 s ⁻¹
CBV-28014	10.0 s ⁻¹	2.1 s ⁻¹

Por otro lado, estas interpretaciones en cuanto a la velocidad de craqueo tienen su reflejo en las selectividades obtenidas. En la Figura 90 vemos como la selectividad a propileno es mayor al craquear hexeno que al craquear 2-penteno, debido a que el craqueo de penteno transcurre en mayor medida a través de oligómeros a partir de los cuales la termodinámica favorece otros productos, como ya vimos anteriormente. Por el contrario, el craqueo monomolecular de hexeno es más fácil. De hecho, vemos como el incremento en rendimiento a propileno en la Figura 90 y el aumento en conversión en la Figura 89 van a la par. Más todavía, los rendimientos a etileno son relativamente similares en ambos casos (en el caso de las zeolitas CBV-3024E y CBV-8020), lo que apunta a que la velocidad de craqueo monomolecular a etileno + buteno ó a etileno + propileno es similar. Esto es coherente con que el tipo de carbocationes involucrados (secundario y primario) es el mismo.

En contraste, vemos que las curvas de rendimiento a butenos presentan comportamientos muy diferentes. A tiempos de contacto suficientemente altos en el craqueo de 2-penteno, el rendimiento a butenos pasa por un máximo. Con este alimento, los butenos deben formarse previa oligomerización del alimento. A medida que aumenta el tiempo de contacto y disminuye la presión parcial de otras especies capaces de contribuir a estos oligómeros (especialmente pentenos), es más improbable la formación de los mismos. Asimismo, al aumentar la presión parcial de butenos aumentará la velocidad de craqueo a etileno, así como a reacciones secundarias (*e.g.* para formar aromáticos). De hecho, vemos como el etileno es un producto primario + secundario en este caso.

Por otro lado, en el craqueo de hexeno el rendimiento a butenos no pasa por un máximo (al menos no en el intervalo de tiempos de contacto empleados). Esto es coherente con que estos butenos provengan en muy gran medida del craqueo monomolecular del alimento, de modo que la selectividad a butenos permanece constante hasta conversiones muy elevadas sobre CBV-3024E y CBV-8020.

El comportamiento de la zeolita CBV-28014 en el craqueo de hexeno es interesante. Su selectividad a propileno es la mayor, mientras que la formación de etileno es baja. De modo opuesto, en el craqueo de penteno se comporta razonablemente similar a las otras zeolitas, pero con un TOF incluso superior. Por último, el rendimiento a butenos en el craqueo de hexeno vemos que describe una curva mucho más convexa que aquella sobre CBV-3024E o CBV-8020. Esta curvatura al aumentar el tiempo de contacto estaría motivada por la termodinámica. Los resultados sugieren que las muestras ZSM-5 pueden poseer distribuciones de Al diferente. Así, el craqueo de olefinas C₅ podría estar favorecido en las intersecciones entre canales, las cuales

son más espaciosas para acomodar la oligomerización en el caso de alimentar C_5 . En los canales la oligomerización estaría impedida, lo que explicaría un mayor rendimiento a C_2 por craqueo monomolecular y una menor selectividad a C_4 en el caso de la zeolita CBV-3024E. La zeolita CBV-28014 podría poseer una mayor proporción de aluminio en las intersecciones (149), lo que llevaría a un mayor TOF en el craqueo de penteno.

En contraste, el craqueo monomolecular de hexeno podría estar favorecido en los canales de la zeolita ZSM-5 debido a la buena solvatación que ofrecen a los carbocationes hexilo (43, 136). Así, la zeolita CBV-3024E presentaría el mayor TOF. Por otro lado, la selectividad a etileno y butenos en el craqueo monomolecular podría ser menor en los centros localizados en las cavidades por la menor estabilización que ofrecen sobre estos carbocationes de mayor energía.

Para apreciar mejor estos efectos, en la Figura 91 se han representado las relaciones propileno/etileno y butenos/etileno obtenidas sobre los diferentes catalizadores ZSM-5 comerciales, así como las que corresponderían al equilibrio para cada una de las presiones parciales de etileno a la salida del reactor. Adviértase que en el eje de abscisas se ha representado la presión parcial de etileno, no la conversión. Esto se debe a que las relaciones P/E y B/E de equilibrio dependen de la presión parcial de etileno (o de propileno y butenos, respectivamente). Se ha escogido hacer la representación en función de la presión parcial de etileno puesto que, al ser un producto estable, evoluciona de forma monótona con la conversión de penteno o hexeno, lo que facilita la interpretación. Observamos, como ya se ha venido haciendo hincapié, que las relaciones P/E y B/E obtenidas experimentalmente son superiores a las del equilibrio. Esto se debe a motivos cinéticos, dado que la formación de etileno a través de un mecanismo de catálisis ácida mediado por carbocationes desfavorece su formación. En general, al aumentar la conversión (el tiempo de contacto) suficientemente, las relaciones P/E y B/E tienden a disminuir a favor de la tendencia termodinámica. Por otro lado, vemos que las relaciones P/E y B/E obtenidas en el craqueo de hexeno son superiores a las alcanzadas en el craqueo de penteno. Esto es coherente con los menores tiempos de contacto empleados en el craqueo de hexeno y con la mayor contribución del mecanismo de oligomerización-craqueo en el caso del penteno, el cual desfavorecerá la formación de etileno a favor de butenos y propileno. La mayor diferencia se observa entre las relaciones P/E en el craqueo de hexeno y pentenos sobre CBV-28014. Aquí parece que, por motivos de fuerza ácida y/o de distribución del Al (entropía de activación) el craqueo en posición central está más favorecido para formar propileno. Esta ventaja desaparece en el caso de craquear penteno, pues el craqueo monomolecular sólo puede formar etileno y propileno.

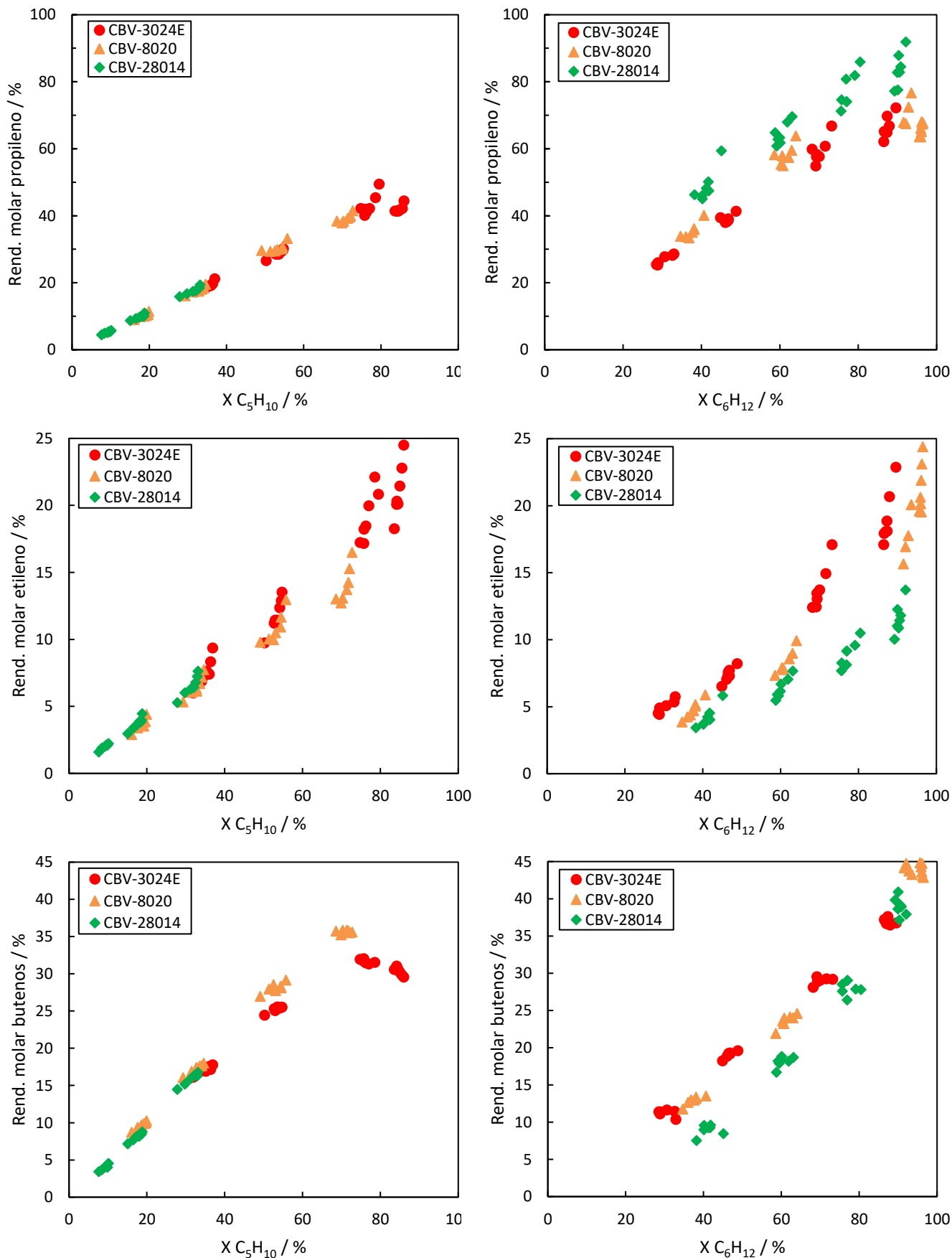


Figura 90. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha) sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.

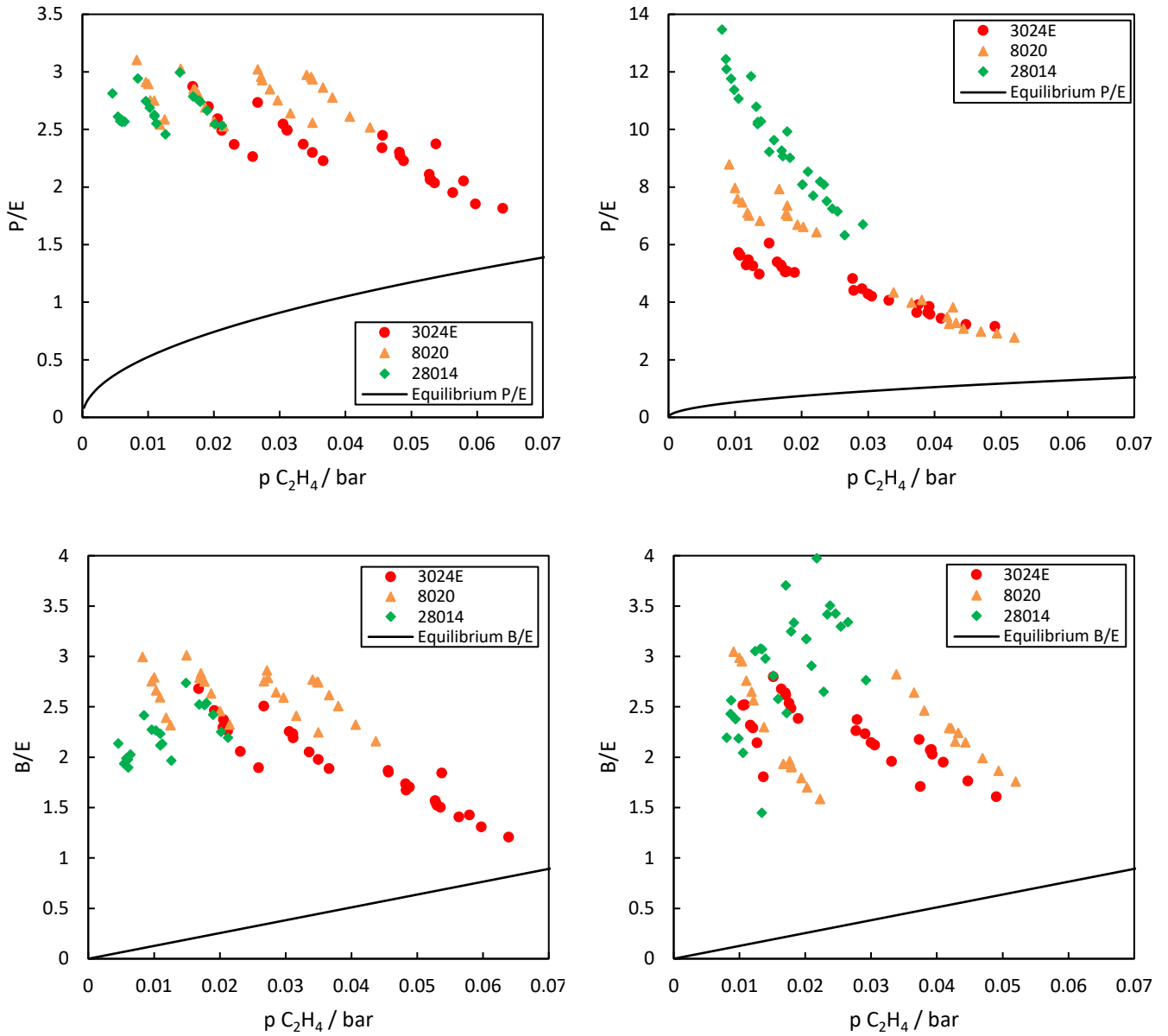


Figura 91. Relaciones P/E y B/E en el craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha) sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.

De acuerdo con esta discusión, en la Figura 93a podemos ver como el rendimiento a productos de transferencia de hidrógeno, en este caso tolueno, es mayor a un nivel de conversión dado al craquear 2-penteno. Esto es razonable dado que el tiempo de contacto necesario para alcanzar una misma conversión es mayor en el craqueo de 2-penteno (v. arriba) y el craqueo de penteno depende en mayor medida de la formación de oligómeros de mayor tamaño, los cuales pueden ser más susceptibles para transferir hidrógeno, ciclar y aromatizar. En particular, llama la atención la elevada selectividad inicial a benceno en el craqueo de penteno, el cual aparece como un producto primario de acuerdo con las curvas de rendimiento-conversión (Figura 76). Esto sugiere que dos moléculas de penteno podrían formar un oligómero C₁₀, el cual podría transferir hidrógeno y aromatizar para formar un benceno alquilado. Un grupo alquilo largo es poco estable y craquearía fácilmente para formar benceno y buteno (Figura 92). Por otro lado, tolueno y xilenos aparecen como productos secundarios, y su velocidad de formación aumenta marcadamente con el nivel de conversión de penteno (Figura 76). Esto ha de deberse a que aumenta la disponibilidad de olefinas a partir de las cuales se pueden formar (buteno, propileno). Resulta interesante que la selectividad a xilenos sea superior a la de tolueno, pues cabría pensar que este último puede formarse más fácilmente por reacción de buteno y propileno, mientras que la reacción directa de dos moléculas de buteno sería menor probable. Así, los resultados sugieren más bien que una parte importante de los BTX se forma a través de intermedios C₉₊ que sufren dealquilaciones posteriores.

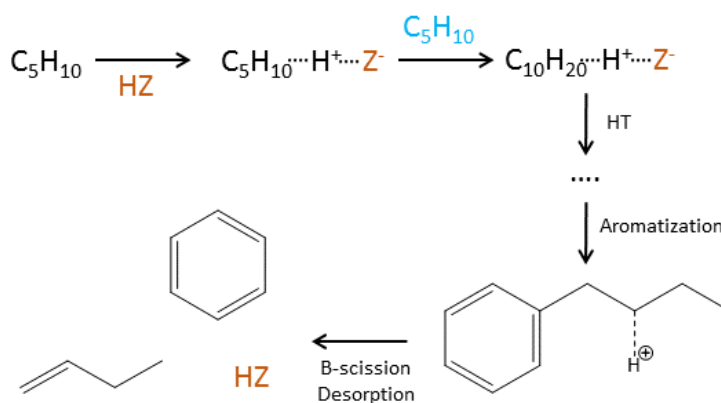


Figura 92. Posible mecanismo de formación de benceno en el craqueo de 2-penteno.

En la Figura 93b-c se muestra la proporción de benceno, tolueno y xilenos (BTX) obtenidos en función del nivel de conversión, contenido en Al del catalizador y alimento. Comprobamos como, efectivamente, la selectividad a benceno es mayor al partir de hexeno para un catalizador y nivel de conversión dados (pues el propio alimento es susceptible de transferir hidrógeno y

aromatizar). Por el contrario, la termodinámica favorece la formación de xilenos, de modo que al aumentar la conversión o el contenido en aluminio del catalizador (y con ello la extensión de reacciones bimoleculares a un nivel de conversión del alimento dado) la proporción de bencenos disminuye a favor de la de xilenos. Así, la distribución BTX sobre la CBV-3024E (Figura 93c) es más cercana a la del que sobre la zeolita CBV-8020 a un mismo nivel de conversión (Figura 93b).

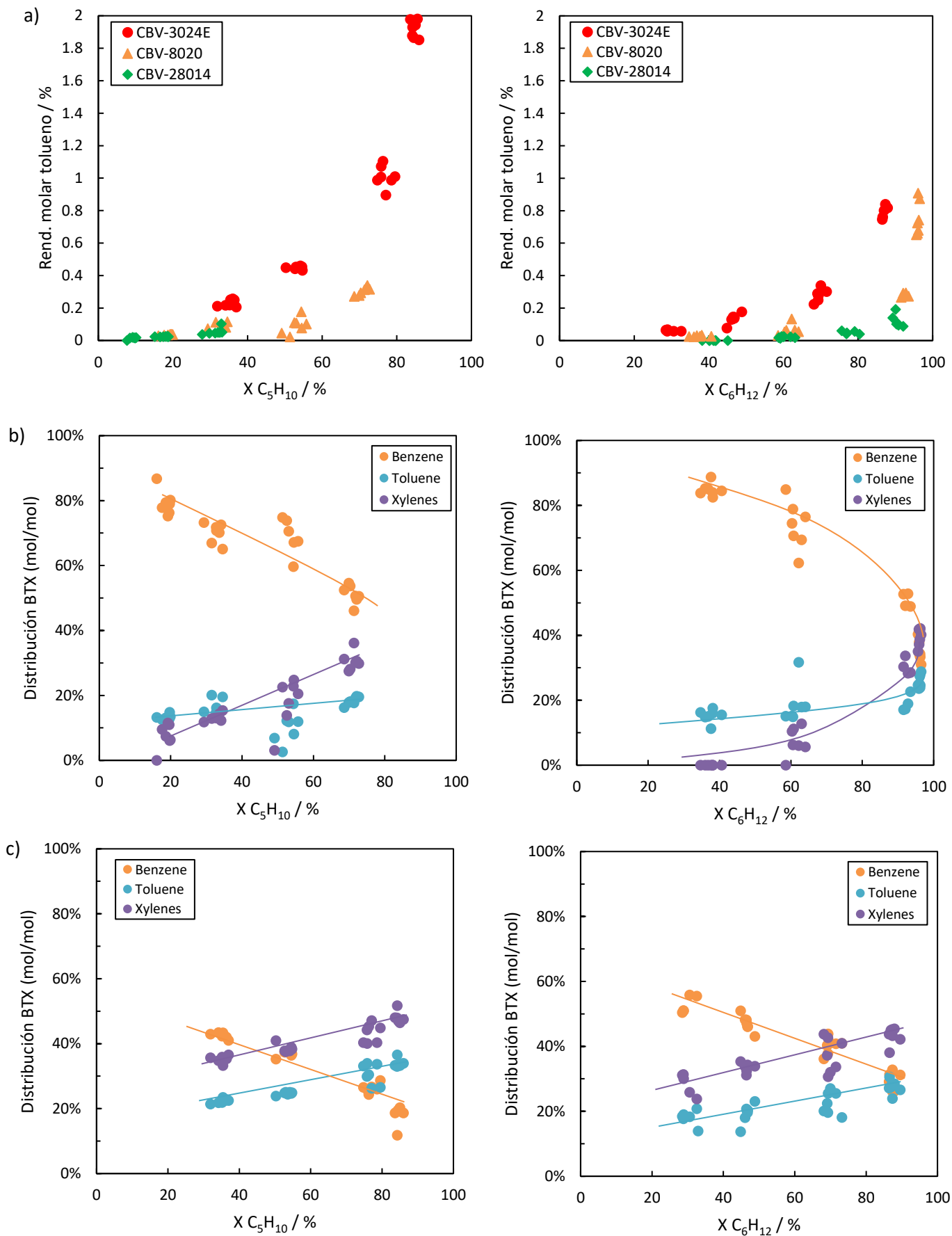


Figura 93. a) Rendimientos a tolueno sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. Distribuciones de BTX sobre b) CBV-8020 y c) CBV-3024E. Craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha). $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.

8.5. Localización del Al en posiciones de red específicas

La localización del aluminio y por consiguiente de los centros ácidos en posiciones cristalográficas específicas en la red de la zeolita es un problema difícil al que se han destinado y se siguen dedicando esfuerzos investigadores importantes. Y no es para menos, este nivel de control encierra el potencial de mejorar todavía más la selectividad y estabilidad de estos materiales, yendo un paso más allá en la preparación de materiales personalizados según la reacción que se desee catalizar. Hasta el momento no existe una metodología generalizada para afectar a esta localización, si bien sí se han reportado materiales con distribuciones diferentes para algunas zeolitas muy importantes como la ZSM-5, MCM-22 y FER, tal como discutimos más abajo.

Tradicionalmente, estas distribuciones se habían podido ver afectadas por las condiciones de síntesis de manera no intencionada (171, 172). Posteriormente, se trataron de realizar los primeros tratamientos postsíntesis destinados a retirar aluminio preferencialmente de posiciones cristalográficas o regiones del cristal (shell) mediante ácidos voluminosos. No obstante, la metodología más sofisticada actualmente hace uso de los agentes directores de estructura (SDA). En función de la composición del gel de síntesis (por ejemplo, presencia o ausencia de Na^+) y del SDA empleado (recordemos que es frecuente que una misma zeolita pueda ser cristalizada a partir de varios SDA diferentes) parece posible conseguir una disposición del Al más cercana a la posición que ocupa el SDA en la red al cristalizar, o una disposición más uniforme (al incorporar Na^+). Los distintos SDA utilizables para una misma síntesis pueden ocupar posiciones cristalográficas diferentes y parece que pueden exhibir distintas tendencias para coordinarse de Al u otros iones del medio de síntesis (como fluoruros). Este hecho, unido a la posibilidad de introducir conjuntamente varios SDA en el mismo gel de síntesis, abre el camino a nuevas posibilidades para ajustar la distribución del Al según las necesidades.

Más concretamente, Pinar *et al.* demostraron que la introducción de un segundo SDA, TMA (tetrametilamonio), en la síntesis de la Ferrierita afectaba a la localización del otro SDA, y por tanto, a la distribución del aluminio en la red (173). La Ferrierita (FER) es una zeolita de poro medio, 10-MR intersectados por canales de 8-MR. Entre las intersecciones con los canales 10-MR se forman cajas accesibles sólo por aperturas de 8-MR. La síntesis de FER se puede lograr empleando solo pirrolidina como SDA, la cual se situaría tanto en las cajas como en los canales rectos de 10-MR. Alternativamente se puede introducir también TMA, el cual ocuparía un 20 % de las cajas accesibles por 8-MR y afectaría también a la posición de la pirrolidina en el 80 % de cajas restantes respecto a la síntesis sin TMA y, por tanto, a la distribución de Al. La localización

de los SDA en la estructura se consiguió refinando la estructura combinando el método de Rietveld con mapas de diferencias de Fourier. Para conseguir la introducción de Al en posiciones de red específicas es necesario un SDA capaz de formar enlaces de H fuertes con los átomos de oxígeno de la red, lo cual sí consigue la pirrolidina, pero no el TMA. La accesibilidad de los protones con el aluminio en posición T1 (localización preferida en FER-PYRR-TMA) es significativamente mayor que con el aluminio en T3 (localización preferida en sistema FER-PYRR), lo cual concuerda con trabajos previos de piridina-FTIR y catálisis.

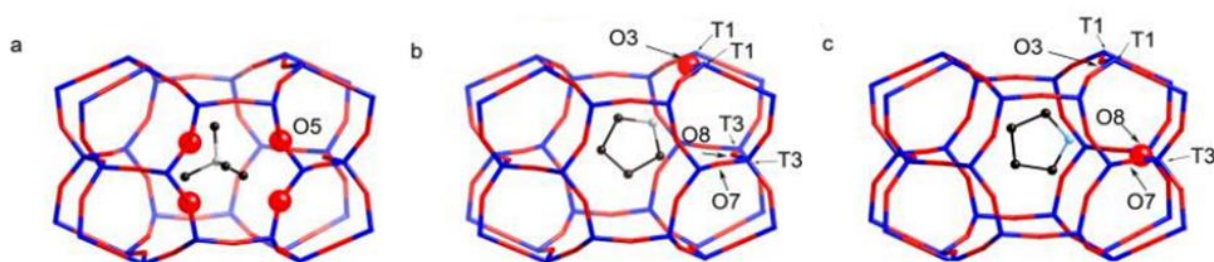


Figura 94. Detalle de a) la cavidad Ferrierita ($[5^86^82]$) en el material FER-pirr-TMA con la molécula de TMA, b) material FER-pirr-TMA con pirrolidina, y c) FER-pirr con pirrolidina. Los átomos de oxígeno más cercanos al OSDA se han destacado como esferas rojas. *Reprinted with permission from (173). Copyright 2013 American Chemical Society.*

Por otro lado, en (174) los autores preparan 4 muestras de FER ($\text{Si/Al} = 15$) con distintos SDA (pirrolidina en medio alcalino, y TMA+bmp, pirrolidina+TMA y pirrolidina, en medio fluoruro). La caracterización demuestra grandes cambios en el % de centros ácidos accesibles a la piridina a 150 °C: FER-alcalino > FER-bmp-TMA > FER-pirr-TMA > FER-pirr. Cálculos previos de dinámica molecular revelan que el TMA se localiza preferentemente en la caja Ferrierita, mientras que el bmp (1-bencil-1-metilpirrolidinio) sólo puede situarse en los canales de 10MR. Así, el bmp lleva los aluminios a posiciones más accesibles a la piridina. Por el contrario, para explicar la accesibilidad FER-pirr-TMA > FER-pirr parece ser que la pirrolidina tendría mayor tendencia por atraer el Al que el TMA, lo que, como se apuntaba anteriormente, se debería a la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno fuertes con los oxígenos de la red.

Los materiales muestran grandes diferencias en la isomerización de *m*-xileno (350 °C) y 1-buteno (400 °C). La muestra más accesible a la piridina sintetizada en medio alcalino exhibe alta actividad y una ratio *p/o*- típica de una zeolita 10-MR monodireccional. Por el contrario, las muestras sintetizadas en medio fluoruro son menos activas y más selectivas hacia desproporción, lo que indica un entorno más abierto, fruto de una mayor contribución de la

superficie del cristal. Por otro lado, observan una buena correlación entre la conversión de 1-buteno y el % de centros ácidos accesibles a la piridina a 150 °C.

Una estrategia similar se aplicó más tarde a la zeolita ZSM-5. Yokoi *et al.* sintetizaron varias zeolitas con relación Si/Al = 50 introduciendo diferentes cationes en el gel de síntesis (Na^+ , TPA^+ , dipropilamina, ciclohexilamina, hexametilamina) (175). Mediante ^{27}Al MQMAS NMR identificaron al menos 5 especies de Al cristalográficamente diferentes, cuyas proporciones relativas variaba sustancialmente entre las muestras. También observaron diferencias catalíticas entre las zeolitas en el craqueo de 3-metilpentano. En concreto, la muestra más activa exhibía una menor selectividad a metano + etano + hidrógeno característicos del craqueo monomolecular, así como una menor energía de activación. Esta muestra poseería una mayor proporción de aluminio en las intersecciones de los canales. Estos resultados también concuerdan con los de desproporción de tolueno, la cual ocurre a través de intermedios difenilmetano voluminosos. Adicionalmente, se postuló que la ZSM-5 sintetizada sin OSDA (OSDA-free) podría llevar a un mayor contenido de aluminio en los canales rectos y sinusoidales, lo que afectaría a su resistencia a la desaluminación con ácido (176). No obstante, diversas síntesis de ZSM-5 con TPA^+ como OSDA en presencia y ausencia de iones Na^+ (152) demostró que los átomos de Al se sitúan de forma predominante en las intersecciones de los canales en la zeolita ZSM-5. Aunque este tipo de resultados se están empezando a explorar ahora en el craqueo catalítico, ya se ha visto que los TOFs del craqueo monomolecular de alcanos ligeros sobre distintas zeolitas ZSM-5 pueden diferir considerablemente. Estas diferencias son atribuibles debido a cambios en el factor preexponencial de la constante cinética intrínseca (entropía de activación), la cual puede depender precisamente de la localización de los grupos -OH dentro de la zeolita (177). Notablemente, Janda y Bell observaron una disminución en el TOF al aumentar la relación Si/Al, en contra de las expectativas habituales en craqueo catalítico, y la atribuyeron a una proporción creciente de centros ácidos en las intersecciones de los canales (149).

En la línea de estas investigaciones, en la sección 8.5.1 presentamos resultados del craqueo de 1-hexeno sobre zeolitas que, debido a las condiciones de síntesis, poseerían una distribución de Al diferente. La caracterización requeriría de métodos muy sofisticados, aunque la espectroscopia de muestras intercambiadas con cobalto se presenta, en nuestra opinión, como un método potente y más accesible. La idea es que, si las distribuciones y localización de átomos de Al presenta diferencias suficientemente importantes entre las zeolitas, esperaríamos observar cambios en la cesta de productos, que es al final lo que dará el interés comercial.

Para terminar esta revisión, resulta interesante comentar un par de ejemplos que ilustran como otras estrategias son posibles, incluyendo el hecho que los tratamientos postsíntesis también tienen el potencial de afectar la distribución y localización del Al en la red de la zeolita.

Una posibilidad explorada recientemente en la literatura con la zeolita MCM-22 consiste en sintetizar materiales conteniendo diferentes metales, por ejemplo, aluminio y boro, empleando simultáneamente varias especies que ejerzan como SDA, por ejemplo, Na^+ y TPA. La idea es que, de acuerdo con la teoría ácido-base duro-blando (HSAB) de Pearson (178-181), un metal podría mostrar preferencia por coordinarse sobre uno de los SDA respecto al otro, y viceversa, resultando en una distribución de los metales diferente respecto al caso con un metal o un SDA. Además, si uno de estos metales se puede remover de la red fácilmente por tratamiento térmico, como es el caso del boro, se podría llegar a un material con el metal con una mayor ocupación en determinadas posiciones de red, y con un número de centros ácidos reducido en las posiciones que habían sido ocupadas preferentemente por el boro.

Esta estrategia ha sido empleada por Chen *et al.*, quienes prepararon zeolitas MCM-22 con una relación Si/Al constante, pero diferentes contenidos de boro (182). Observaron que la incorporación de boro en la red es difícil comparada con la del aluminio y que los catalizadores se deboronan en gran extensión tras calcinar a 560 °C (dejando tras de sí defectos Si-O⁻). Sin embargo, dado que la interacción del OSDA con las distintas posiciones de red es diferente, el boro puede competir con el aluminio por estas posiciones con diferentes eficacias durante la síntesis (183). Al envenenar de manera selectiva los centros ácidos en las supercavidades y en la superficie del cristal, los autores observaron que la introducción de una cantidad apropiada de boro (*e.g.* B/Al = 3 en el gel de síntesis) llevaba a una concentración de los centros Brønsted en los canales sinusoidales. Esto favorecía un mayor tiempo de vida del catalizador en la reacción de MTO y una mayor selectividad a propileno a través del ciclo de reacción basado en olefinas (182).

En cuanto al potencial de los tratamientos postsíntesis, la zeolita tipo CON se venía sintetizando tradicionalmente como un borosilicato (CIT-1). El aluminio se podía introducir postsíntesis tras la deboronación, aunque dichos materiales contenían mucha acidez Lewis. El grupo de Tatsumi observó que el boro era crítico para conseguir la cristalización de la fase CON, pero consiguieron introducir aluminio junto con el boro por síntesis directa ($\text{Si/B} \approx 30$, $\text{Si/Al} \geq 100$) (184). Como cabía esperar, la fuerza ácida de este material es inferior a la de las zeolitas Beta o ZSM-5. Los autores proponían que esto es favorable para suprimir la aromatización de olefinas en la reacción de MTO, lo que lleva a mayor selectividad a butenos y propileno, y menor formación

de etileno (el cual está ligado al ciclo de los aromáticos en la reacción de MTO). Los investigadores lograron reducir el tiempo de cristalización de la CON al realizar la síntesis bajo agitación. Además de un menor tamaño de cristal, los autores defienden que este material posee una distribución de aluminio en la red diferente al material sintetizado bajo condiciones estáticas en base a sus espectros de ^{27}Al MQMAS NMR. Notablemente, los materiales en que el aluminio se introdujo postsíntesis sólo presentaban una *cross-section* en el espectro de ^{27}Al MQMAS NMR (184). Zones hubo demostrado que la reinserción de Al en zeolitas borosilicato de 10- y 12-MR ocurría preferentemente en los poros de 12-MR debido al tamaño de las especies $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (185, 186). Los distintos materiales de Tatsumi y su grupo llevaron a resultados catalíticos diferentes: un menor tamaño de partícula y una distribución de Al diferente permitían una vida más larga del catalizador [Al,B]-CON sintetizado bajo agitación. Por el contrario, la vida del catalizador en que el aluminio se introducía postsíntesis era la más corta entre las zeolitas CON (184). Se ha reportado que los defectos en la red (grupos Si-OH) y los centros ácidos Lewis afectan a la actividad en la reacción de MTO y, en particular, a la formación de aromáticos (187).

Otro ejemplo importante de tratamiento postsíntesis capaz de afectar a la distribución de aluminio, en este caso a lo largo del cristal, ha sido reportado por Inagaki *et al.* En este caso, el interés es introducir gradientes de concentración de aluminio a lo largo del cristal (zoning). Los autores propusieron un tratamiento basado en HNO_3 capaz de desaluminar de manera preferente la superficie externa del cristal (176, 188). Esta estrategia sería aplicable a zeolitas ZSM-5 OSDA-free, debido posiblemente a un menor contenido de defectos dentro del cristal y/o a una distribución de Al diferente en las posiciones de red. La desaluminación con un ácido voluminoso como el tricloroacético también ha sido reportada como selectiva hacia la superficie del cristal (189). Incluso, el tratamiento con SiCl_4 , el cual efectúa la sustitución isomórfica del aluminio de red por silicio, puede llevar a un shell enriquecido en aluminio, debido a que el SiCl_4 puede encontrar limitaciones difusionales durante el tratamiento. Recientemente, también se han propuesto tratamientos mecanoquímicos para introducir cierto zoning en los cristales (190), aunque las estrategias basadas en la deposición de sílice siguen siendo seguramente las más selectivas para pasivar la superficie de los cristales de zeolita (191-194).

8.5.1. Modificación de la distribución de aluminio durante la síntesis

Dada la elevada dificultad para caracterizar la posición del aluminio en posiciones concretas de la red (debido a la proximidad de los factores de dispersión atómicos de Al y Si, en el caso de DRX, y de la complejidad y solapamiento de bandas en el caso del RMN monodimensional, o de la misma asignación de las bandas en el caso de RMN multicuanto) es natural tratar de buscar las diferencias en la catálisis, las cuales sí han sido observadas notoriamente en el caso de las Ferrieritas con distintas distribuciones de Al. Recordemos que, además del enorme interés que suscita este problema a nivel de investigación fundamental, el atractivo económico reside en última instancia en la posibilidad de conseguir mejoras tangibles en la distribución de productos de nuestro proceso industrial. Con todo, la caracterización para la que nos basamos en estos materiales emplea un método muy ingenioso, la espectroscopia UV-Vis de las muestras intercambiadas con cobalto, la cual apunta a claras diferencias entre los materiales a ensayar.

Además de la localización (*siting*) de los átomos de Al en las diferentes posiciones de red, las distancias entre aluminios de red es un parámetro que afecta la distribución de carga negativa en la red. La estrategia preferida para caracterizar las distancias entre átomos de Al en zeolitas es la espectroscopia en el visible de zeolitas intercambiadas por Co(II), desarrollada por Dedecek y Wichterlova (162, 195, 196). Este método se puede aplicar a zeolitas en las que no se dan secuencias Al-O-Si-O-Al, lo cual es cierto para relaciones Si/Al > 12 según evidencian los resultados de ²⁹Si NMR (regla de Takaishi). Este método permite cuantificar átomos de Al aislados y pares de Al formando secuencias Al-O-(Si-O)₂-Al.

Una condición necesaria para el análisis correcto de la distribución de distancias entre los átomos de aluminio es llevar a cabo el intercambio sólo con iones [Co(II)(H₂O)₆]²⁺ restringiendo la formación de cualquier producto de hidrólisis. Las secuencias Al-O-(Si-O)₂-Al son capaces de balancear la carga del hexaquocomplejo de Co(II). Tras deshidratar, el complejo resulta en un ion desnudo Co(II) acomodado por el par de Al en el anillo. Los iones de Co(II) desnudos se pueden cuantificar por espectroscopia en el visible (incluyendo su localización en los canales rectos, sinusoidales y intersecciones, en el caso de ZSM-5) empleando los coeficientes de absorción adecuados (para coeficientes de absorción en diferentes zeolitas véase (162)). Por otro lado, el hexaquocomplejo de Co(II) en las zeolitas hidratadas no puede compensar átomos aislados de Al, los cuales permanecen compensados por Na⁺ o protones. Así pues, su concentración viene dada por la diferencia entre la concentración total de Al en red y dos veces la capacidad de intercambio por Co(II) ($[Al_{single}] = [Al_{FR}] - 2[Co_{max}]$). Finalmente, el hexaquocomplejo de Co(II) también puede compensar átomos de Al en diferentes anillos si

están suficientemente cerca. Tras deshidratar, estos átomos de Al “ceranos” compensan la carga de especies oxo-Co (Co(II)-O or Co(II)-O_x-Co(II)). Aunque estas especies oxo-Co no son susceptibles de cuantificación directa, sus concentraciones se estimaron sólo un 1 % de la capacidad de intercambio con Co.

La distribución de distancias entre átomos de Al en diferentes estructuras y el efecto del procedimiento de síntesis –el cual, al igual que en los trabajos citados arriba, puede haber afectado también al *siting* de Al– se describe en (196-201).

Al analizar la literatura, nos damos cuenta de que la espectroscopia en el visible de zeolitas intercambiadas con Co(II) está adquiriendo una popularidad merecida, aunque hay que ser consciente de sus cualidades y limitaciones. Con este método, se está midiendo la distribución de átomos de aluminio entre anillos en la red, lo cual puede no ser la causa de las diferencias observadas en la catálisis. Por ejemplo, la catálisis puede involucrar un centro activo que no comprenda únicamente un anillo de la red, o el método puede no distinguir entre centros activos que realmente son diferentes con vistas a la catálisis. Además, nos podemos encontrar con materiales poco ideales, los cuales pueden presentar cambios en las propiedades difusionales o presentar gradientes de aluminio en el cristal. Además, rara vez se realizan estudios de propagación de errores en estos análisis espectrales (*e.g.* considerando los coeficientes de adsorción o la deconvolución de los espectros). Finalmente, hemos de tener presente que las zeolitas en craqueo catalítico generalmente presentan múltiples centros activos diferentes catalizando reacciones a diferentes velocidades (202-204). Así, hay que ser especialmente cauto a la hora de asignar o interpretar TOFs en craqueo.

La caracterización descrita se aplicó a dos zeolitas ZSM-5 sintetizadas de manera diferente. Esta metodología evidenció que los materiales poseían unas distribuciones de distancias entre sus átomos de aluminio sensiblemente diferentes, tal como se indica en la Tabla 14. Curiosamente, a pesar del contenido en aluminio similar de estos materiales, la cantidad de piridina adsorbible sobre la muestra 3889 era mucho menor. Estos resultados sugieren que, debido a impedimentos estéricos, la piridina no es capaz de titrar todos los centros Brønsted del material. Cuanto más próximos entre sí estén situados, mayor será la fracción de centros Brønsted en el material que quedará sin titrar, lo cual concuerda con los resultados de espectroscopia en el visible de las muestras intercambiadas con Co(II).

Gounder y Iglesia también observaron que la relación H^+/Al_{red} era sistemáticamente inferior a la unidad (117), por ejemplo, sólo 0.66 moles de piridina por cada mol de Al_{total} eran adsorbidos tras saturar su material CD-HUSY. El material, no obstante, seguía mostrando en torno a un 20

% de actividad residual en la reacción de MTO, demostrando la existencia de centros accesibles a metanol, pero no a titrantes de mayor tamaño. Además, advierten que a relaciones Si/Al baja algunos protones estarían confinados dentro de las cajas sodalitas en el caso de la zeolita Y, lo que impide que sean titulados incluso tras admitir piridina a saturación (205) e igualmente les impide participar en el ciclo catalítico.

Tabla 14. Resumen de caracterizar dos zeolitas sintetizadas con diferentes métodos mediante intercambio con Co(II) y espectroscopia en el visible.

Zeolita	Si/Al (XRF)	Si/Al (ICP)	Al _{PAIR} ^b	Al _{SINGLE} ^c	No. átomos Al ^d / $\mu\text{mol g}^{-1}$	B150 (Pyr-IR)	L150 (Pyr-IR)	No. centros ácidos (Pyr-IR) / $\mu\text{mol g}^{-1}$
3546	12.8	12.3	22 %	78 %	1179	484	32	516
3889	14.3 ^a	14.3	72 %	28 %	1052	173	86	259

^aNo se realizó un intercambio iónico, la parte orgánica se eliminó mediante calcinación.

^bAl in Al-O-(Si-O)₂-Al en un anillo 6-MR.

^cÁtomos de Al distantes.

^dMedido por ICP-AES.

En la Figura 95b-d se presentan los espectros IR de las zeolitas 3546 y 3889 en la región de los OH, respectivamente. Además de la banda a 3600 cm^{-1} atribuida a los grupos OH ácidos, observamos bandas a 3740 cm^{-1} , debidas a OH en grupos silanol (en este caso silanoles externos principalmente) y a 3675 cm^{-1} (grupos OH asociados con especies de aluminio extrared (150, 206). Sin embargo, la banda a 3600 cm^{-1} en el material prístino es mucho menos intensa en la zeolita 3889 y desaparece totalmente al saturar con piridina, al igual que en la zeolita 3546. Estos resultados nos llevaron a sospechar acerca de la relación Si/Al en los materiales realmente ensayados, por lo que también se comprobó por XRF. No obstante, los resultados coinciden perfectamente con los de ICP-AES. Así pues, los resultados sugieren que la proximidad entre átomos de aluminio afectará a la cantidad de centros ácidos Brønsted accesibles a un titrante relativamente voluminoso como es la piridina, y también afectará a la intensidad de la banda debida al *stretching* del enlace de los grupos -OH ácidos (*bridging OH*) debido a interacciones entre ellos dada su proximidad. Estos resultados podrían ser continuados en estudios posteriores que permitiesen una caracterización más precisa de las propiedades ácido-base de estos materiales.

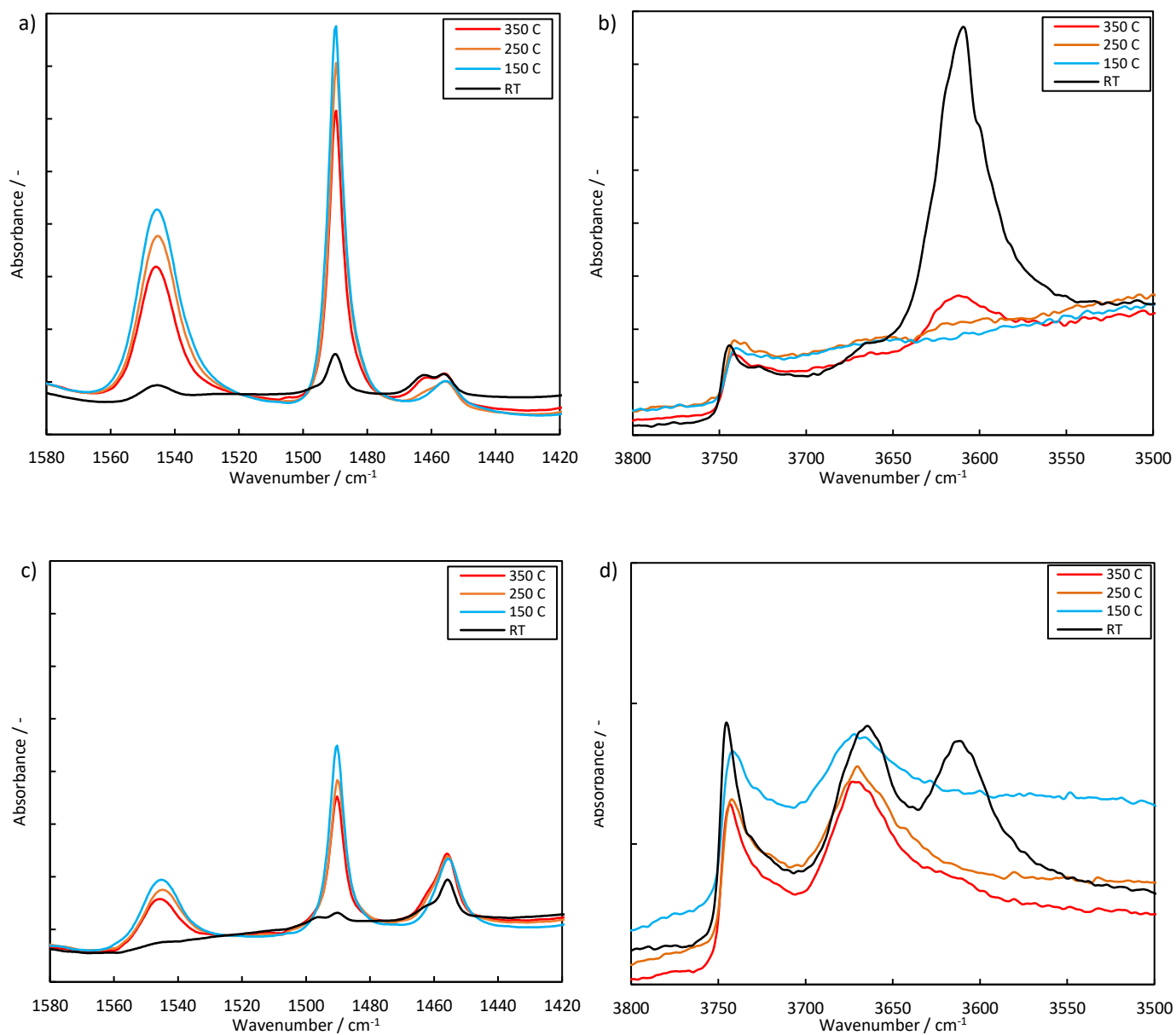


Figura 95. Espectros IR de las zeolitas 3546 (a, b) y 3889 (c, d) tras evacuar a 400 °C, y tras saturar con piridina y desorber a 150, 250 y 350 °C, en las regiones del ion piridonio (a,c) y de los hidroxilos (b, d). La distancia entre marcas del eje Y es de 0.2 unidades de absorbancia.

Seguidamente los materiales se ensayaron en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C. Los resultados más importantes se muestran en las Figuras 96 a 98. En contra de lo que se esperaba, los materiales presentan un comportamiento bastante similar. Esto podría deberse a que, a pesar de haber localizado átomos de aluminio de forma diferente, siguen estando preferentemente en las intersecciones de los canales (152), de modo que la solvatación y el volumen de reacción se mantienen comparable entre ambos materiales. Asimismo, tal como ocurría en los experimentos de piridina-IR, no todos los centros ácidos podrían actuar como centros catalíticamente activos de forma simultánea, en gran medida por los impedimentos estéricos discutidos arriba, de modo que la actividad específica de los materiales es también relativamente similar a pesar de las diferencias en su contenido y distribución de aluminio. Las diferencias más notables se observan en la selectividad a tolueno, la cual puede estar relacionada más bien con la elevada densidad de centros ácidos en la zeolita 3546 favoreciendo reacciones bimoleculares de aromatización (Tabla 8).

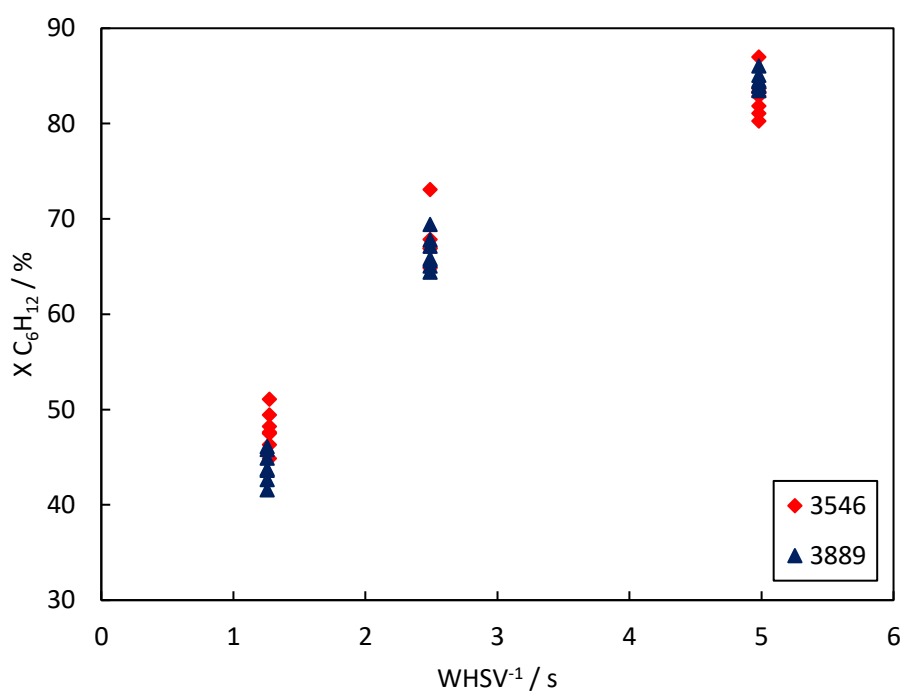


Figura 96. Actividad en el craqueo de 1-hexeno de zeolitas ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

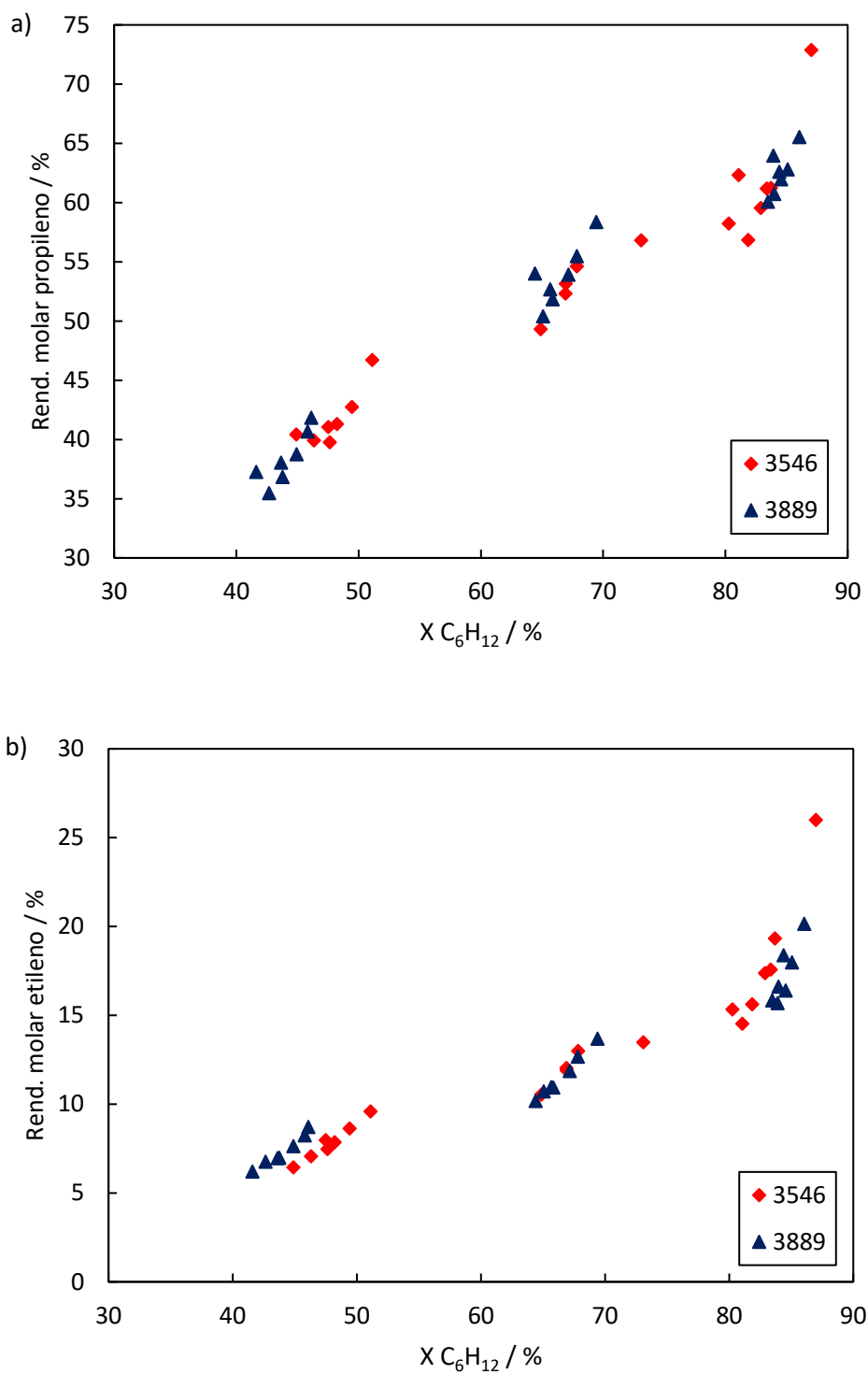


Figura 97. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

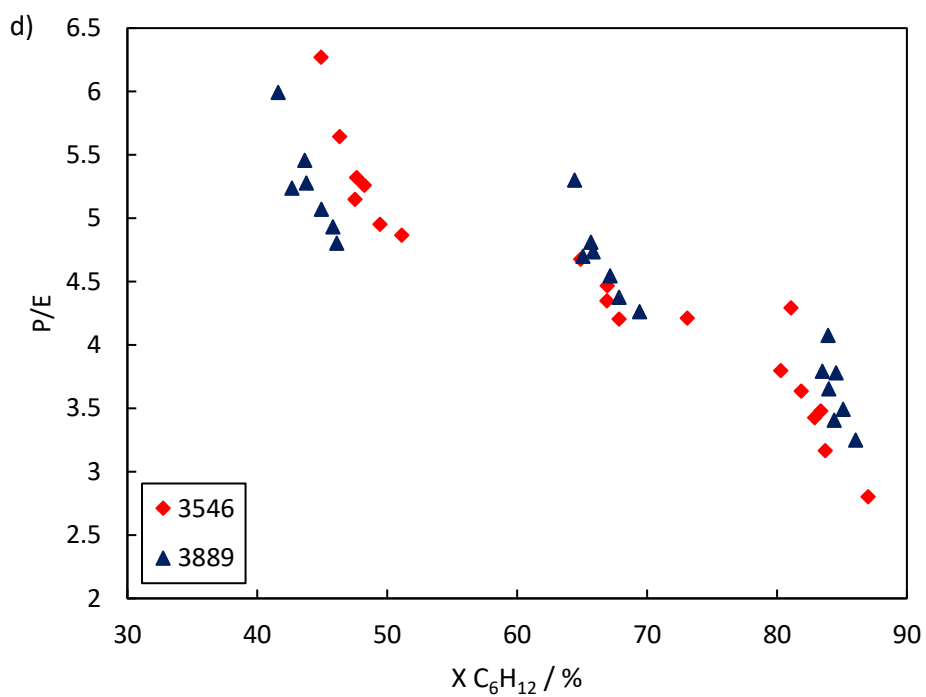
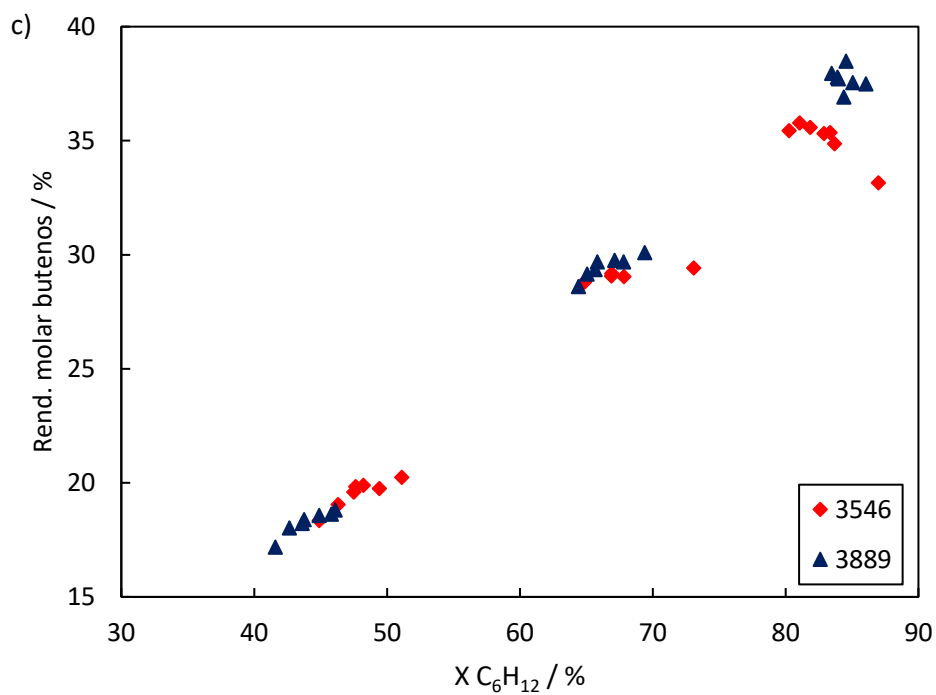


Figura 97. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar (cont.)}$.

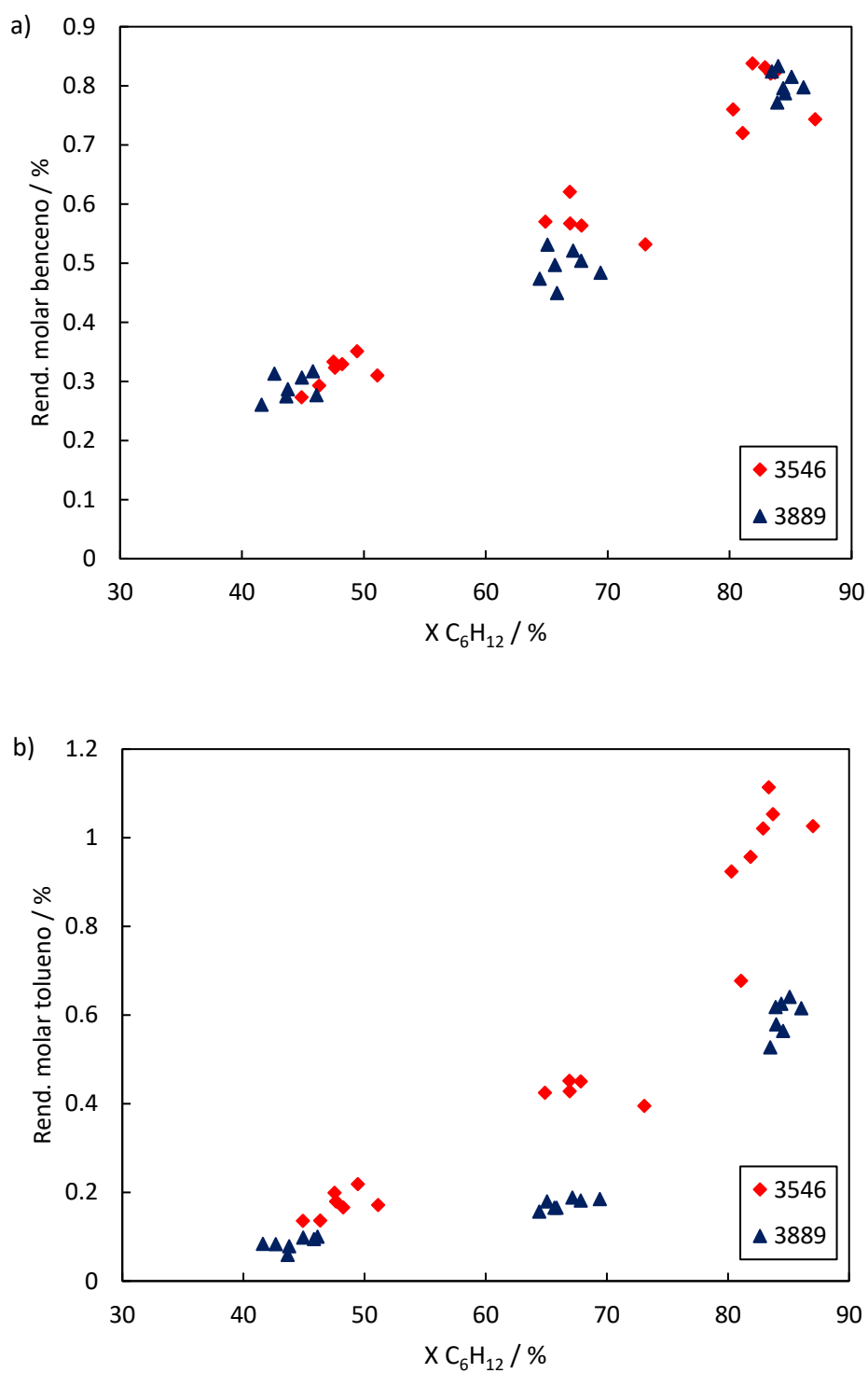


Figura 98. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

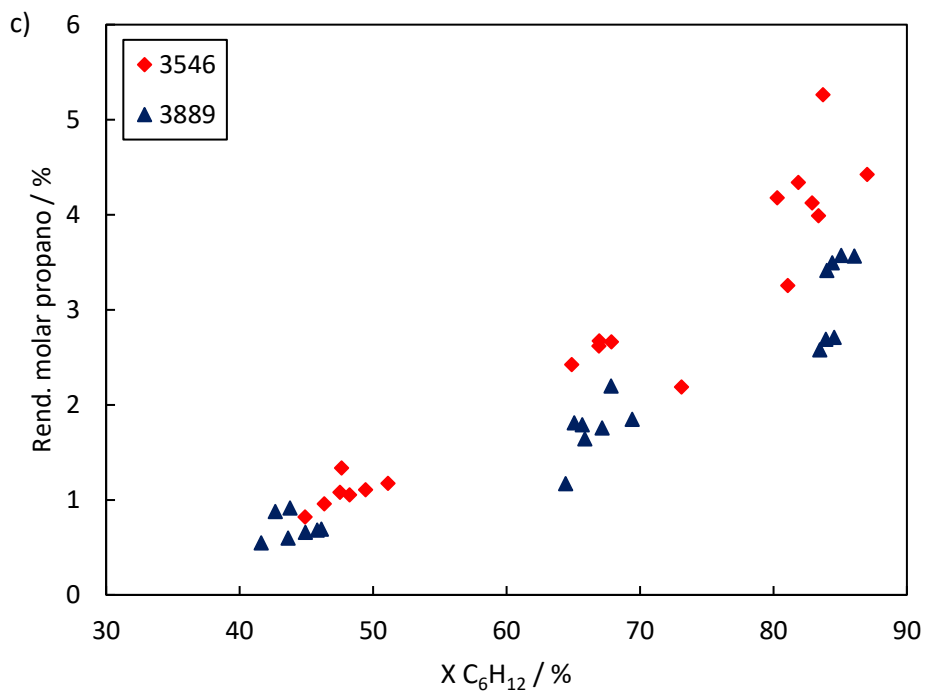


Figura 98. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar (cont.).

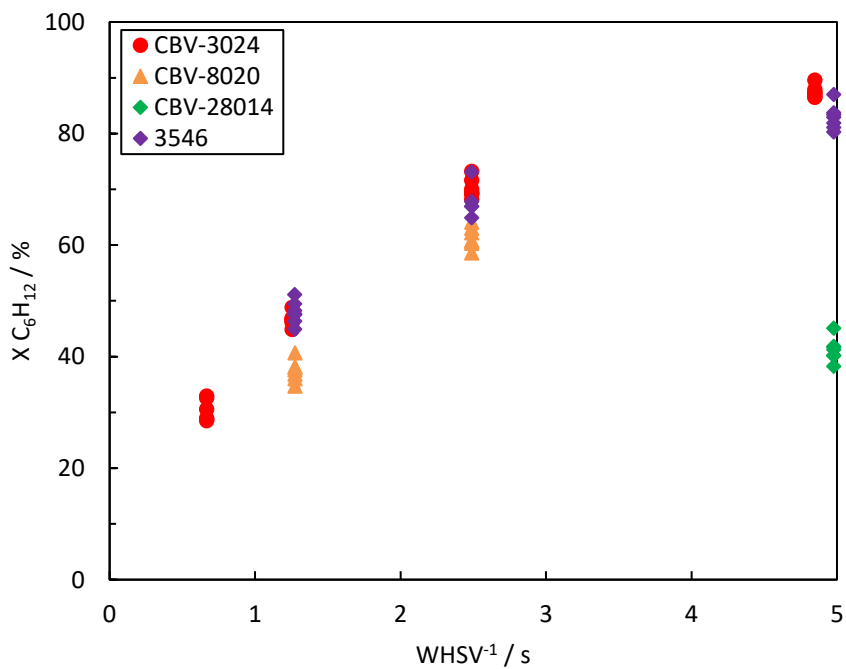


Figura 99. Actividad de la zeolita 3546 comparada con las zeolitas ZSM-5 comerciales en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

8. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-5

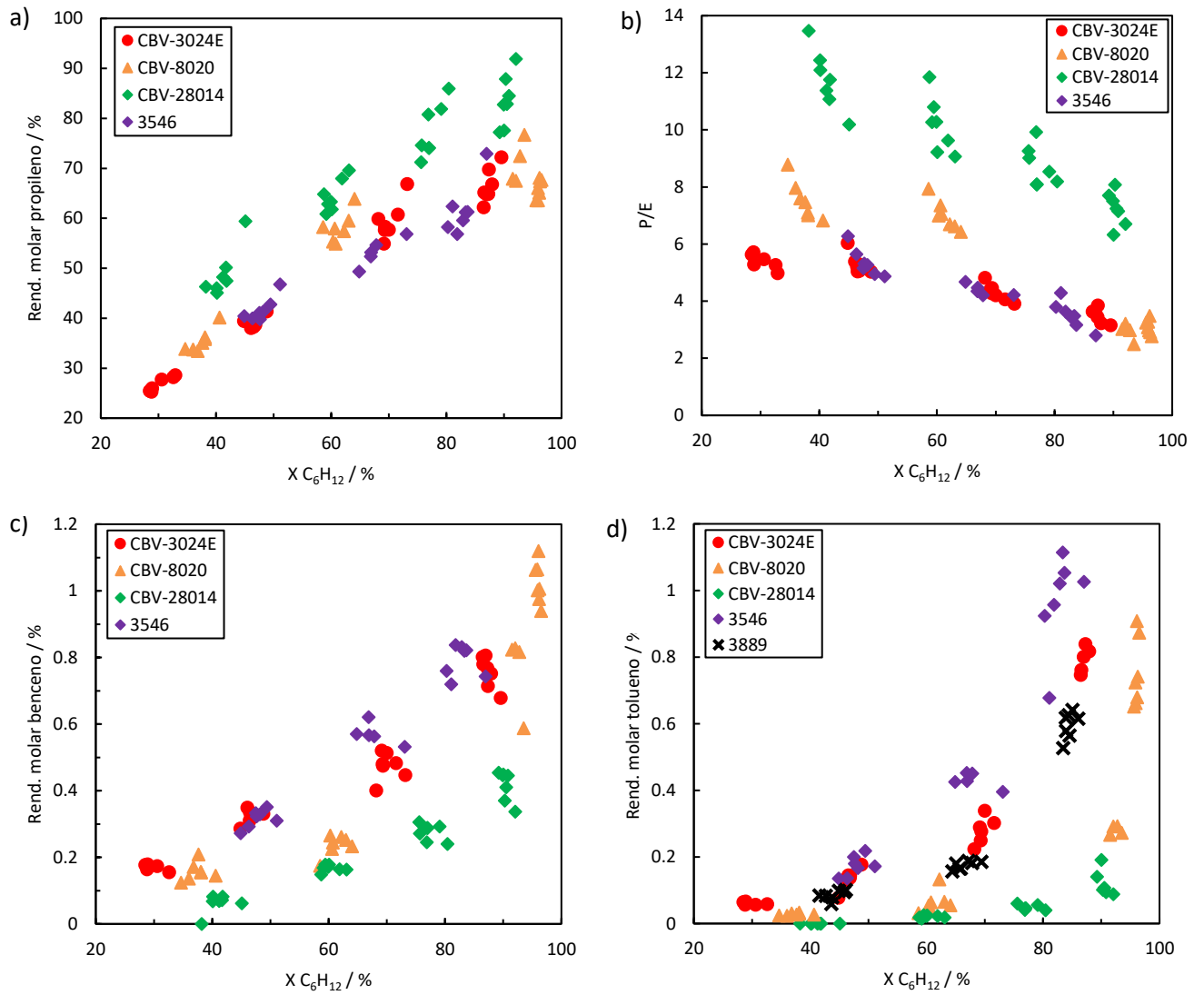


Figura 100. Actividad de la zeolita 3546 comparada con las zeolitas ZSM-5 comerciales en el craqueo de 1-hexeno.
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

8.6. Efecto del tamaño de cristal: ZSM-5 nanocrystalina

El tamaño del cristal de la zeolita puede ser uno de los parámetros más influyentes sobre el comportamiento de estos materiales en catálisis. A continuación, mencionamos brevemente algunos resultados recientes reportados en la bibliografía y que demuestran el efecto que puede tener esta variable al catalizar reacciones de interés en refino y petroquímica. Se presentarán algunos resultados obtenidos en esta tesis con una zeolita ZSM-5 nanocrystalina sintetizada en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En las figuras y tablas, esta zeolita se referencia como nano-ZSM-5 o n-ZSM-5 indistintamente.

Konno *et al.* estudiaron la influencia del tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 (Si/Al = 150) sobre el factor de eficacia y la estabilidad en el craqueo de *n*-hexano (207). Sintetizaron la zeolita con propiedades ácidas similares y distintos tamaños mediante un método de síntesis convencional (2300 nm) y mediante emulsión (120 y 90 nm). Estimaron la difusividad efectiva del *n*-hexano ($1.30 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) aplicando el método volumétrico a una silicalita-1 por debajo de 573 K (para evitar el craqueo térmico y catalítico). Con ello, dedujeron que tamaños de cristal por debajo de 170 nm no presentaban limitaciones difusionales (Thiele < 0.1). También observaron que con tamaños de cristal pequeños la deposición de coque era menor, y que la disminución de actividad era mucho menor. Ello apunta a que la deposición de coque en esta reacción debe de ocurrir preferentemente en la superficie del catalizador, y que la desactivación involucra el bloqueo de poros.

Javaid *et al.* han propuesto un mecanismo para la desactivación de zeolita ZSM-5 en el craqueo de nafta (208). Los autores observan que la cantidad de coque acumulada en la zeolita aumenta proporcionalmente con el rendimiento acumulado a BTX, y esta relación coque/BTX no parece depender del alimento que se craquee. Los autores investigan la relación coque/BTX obtenida con otros catalizadores ZSM-5. En contra de lo que proponen otros investigadores, no observan una correlación clara entre la selectividad a coque (relación coque/BTX) y la acidez del material (modificada por síntesis o por intercambio con Na o P). Por contra, sí observan una fuerte correlación con el tamaño del cristal de la zeolita. Como curiosidad, resulta llamativa la aplicación de gravimetrías en sus trabajos, tanto para la determinación de coque, de acidez (peso de dietilamina quimisorbida), de volumen de microporo (adsorción de *n*-hexano), como de tamaño de cristal (velocidad de adsorción inicial de 2,3-dimetilbutano).

Lakiss *et al.* estudiaron la desactivación de zeolitas ZSM-5 en la reacción de ETH (209). Compararon zeolitas con tamaños de cristal micro- y nanométrico, y tras someterlas a desilicación con NaOH y a tratamiento ácido en medio fluoruro, consiguieron una extracción

uniforme de Si y Al. El leaching básico introduce mesoporosidad adicional, mayor superficie externa, mayor número de centros Lewis y una menor relación Si/Al, mientras que las propiedades del material tratado en medio fluoruro son similares al material de partida, pero con macroporosidad adicional.

Los investigadores emplearon la metodología del grupo de Poitiers (210, 211) para determinar la composición del coque: extracción del coque externo con CH_2Cl_2 y posterior mineralización de la zeolita con HF (51 %), de la cual se extrae el coque interno con CH_2Cl_2 para su análisis por GC-MS. El coque interno en la ZSM-5 son alquilbencenos, alquilnaftalenos, alquilfenantrenos o antracenos, y alquilpirenos. El coque externo sólo se obtuvo en las zeolitas nanocristalinas, siendo precursores de coque (naftenos, alquilbencenos, indenos, etc.). La coquización es mayor en las zeolitas de tamaño micro, especialmente sobre la sometida a leaching básico por su mayor contenido de silanoles y centros Lewis que pueden atrapar productos desorbidos.

Asumiendo una densidad del coque interno de 1.1 g cm^{-3} , los autores deducen que sólo un 40 % del volumen de la zeolita micro llega a ocuparse por coque. Considerando este valor en el resto de muestras, deducen el wt.% de coque interno a partir de la disminución en el volumen de microporo medido mediante adsorción de N_2 . Similarmente, considerando una densidad de 0.8 g cm^{-3} para el coque externo, los autores deducen el wt.% de coque externo a partir de la disminución en el volumen de mesoporo. Por otro lado, con el peso molar del coque interno (determinado con el procedimiento desarrollado en Poitiers) los autores concluyen que hay menos moléculas de coque que centros ácidos habían sido desactivados, lo que evidencia un bloqueo del acceso a centros ácidos que no estaban envenenados en las zeolitas micro.

Es destacable que el tiempo de vida de los catalizadores no está correlacionado directamente con la deposición de coque. Aun cuando todos sus centros Brønsted han sido desactivados, las muestras nanométricas continúan mostrando actividad catalítica, lo que los autores atribuyen a un efecto catalítico del coque en la boca de los poros mediante carbocationes inmovilizados. La combustión del coque también se beneficia de la mayor accesibilidad de las muestras nanométricas y jerarquizadas, permitiendo una reducción considerable de la temperatura de regeneración.

Finalmente, merece la pena comentar como para la zeolita ZSM-5 se conoce una ventana de condiciones de síntesis suficientemente grande como para poder modificar el tamaño de cristal con relativa independencia de otros parámetros. En (212) los investigadores evaluaron la influencia de la temperatura, pH (TPAOH) y presencia de Na^+ en la síntesis de zeolita ZSM-5 sobre sus características (cristalinidad, tamaño de cristal, acidez). Observaron que si el pH no es

suficientemente bajo (*viz.* concentración de TPAOH suficientemente alta) la cristalización de ZSM-5 no es posible, debido a la difícil hidrólisis del TEOS. También observaron que a concentraciones de TPAOH elevadas el material es menos cristalino. La cristalinidad en las muestras la estudiaron mediante XRD e IR, con resultados coherentes con ambas técnicas. Al aumentar la temperatura de 100 C a 170 °C (siendo este último el valor empleado habitualmente en la síntesis de ZSM-5) el material resultante es algo menos cristalino, debido a un aumento de la solubilidad del aluminosilicato con la temperatura –incluso se pueden formar agregados con cierta mesoporosidad por condensación de nanopartículas. La presencia de Na⁺ acelera el proceso de cristalización y conduce a cristales más grandes, uniformes y definidos a 170 °C por su elevada actividad como agente director de estructura en estas condiciones. Asimismo, en ausencia de Na⁺ observan especies de aluminio extrarred mediante espectroscopia IR (3700 cm⁻¹).

A pesar de los notables efectos descritos arriba, nosotros no hemos observado un gran efecto del tamaño de cristal en el craqueo de 1-hexeno a tiempos de reacción cortos. En la Figura 101a se presenta la conversión de hexeno frente al tiempo de contacto de esta zeolita junto con otras ZSM-5 comerciales de diferente relación Si/Al que ya hemos analizado en detalle en el apartado 8.3. Vemos que la zeolita posee una actividad específica próxima a la de la CBV-28014, a pesar de que su contenido en aluminio es más bien similar al de la CBV-8020. En la Figura 101b se presenta la evolución de la conversión con el tiempo de reacción. Se podría esperar que debido a que esta zeolita poseería una mayor superficie externa y una menor longitud de sus canales una misma cantidad de coque depositado debería tener un efecto menos tóxico sobre el catalizador. Sin embargo, lo cierto es que a los TOS estudiados no se observa un cambio significativo entre los diferentes materiales. Quizá sí podría haberlo a TOS mucho más largos si, tal como se comentaba arriba, hubiese una actividad residual del catalizador totalmente coquizado debido a la catálisis en boca de poros.

En la Figura 102 se presentan los rendimientos a olefinas ligeras empleando estos catalizadores. A pesar de que la zeolita nanocristalina ofrece una selectividad a propileno mayor que la de las zeolitas CBV-5020 y CBV-8020, la actividad específica de la zeolita nanocristalina es menor. Además, la zeolita CBV-28014 sigue siendo más selectiva a propileno, aunque algo menos activa. Algo similar ocurre con los resultados de la Figura 124: la selectividad a aromáticos de la zeolita nanocristalina a conversiones elevadas es intermedia entre la de los materiales CBV-8020 y CBV-28014, al igual que su actividad específica. Más todavía, a conversiones bajas parece tener una mayor selectividad a aromáticos que la zeolita CBV-8020. Esto puede ser debido a la progresión de reacciones sobre la superficie de los cristales, las cuales no cuentan con la selectividad de

forma del interior del cristal. Esta interpretación sería coherente con el trabajo de Lakiss y Gilson citado arriba (209).

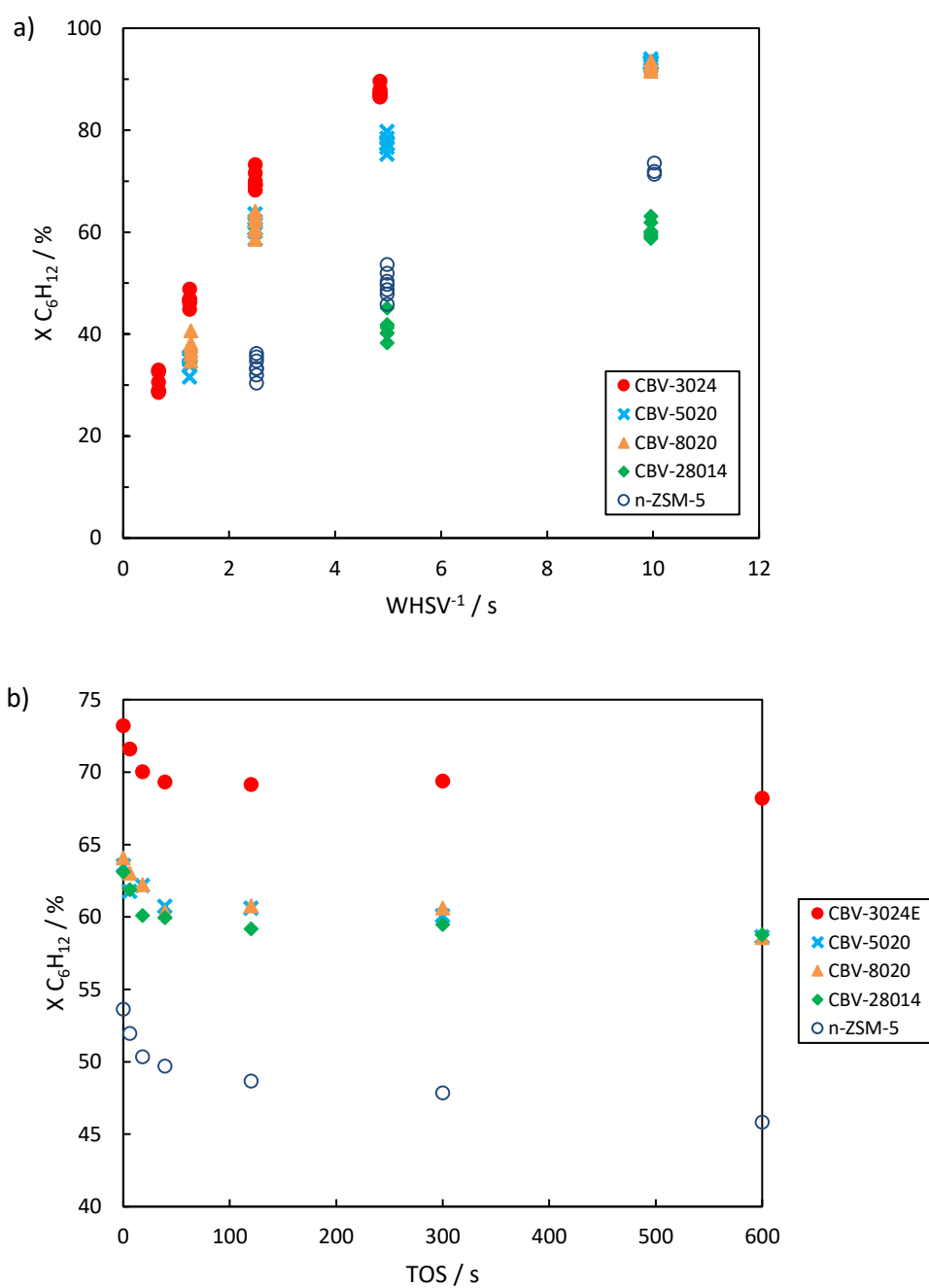


Figura 101. a) Actividad y b) estabilidad de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

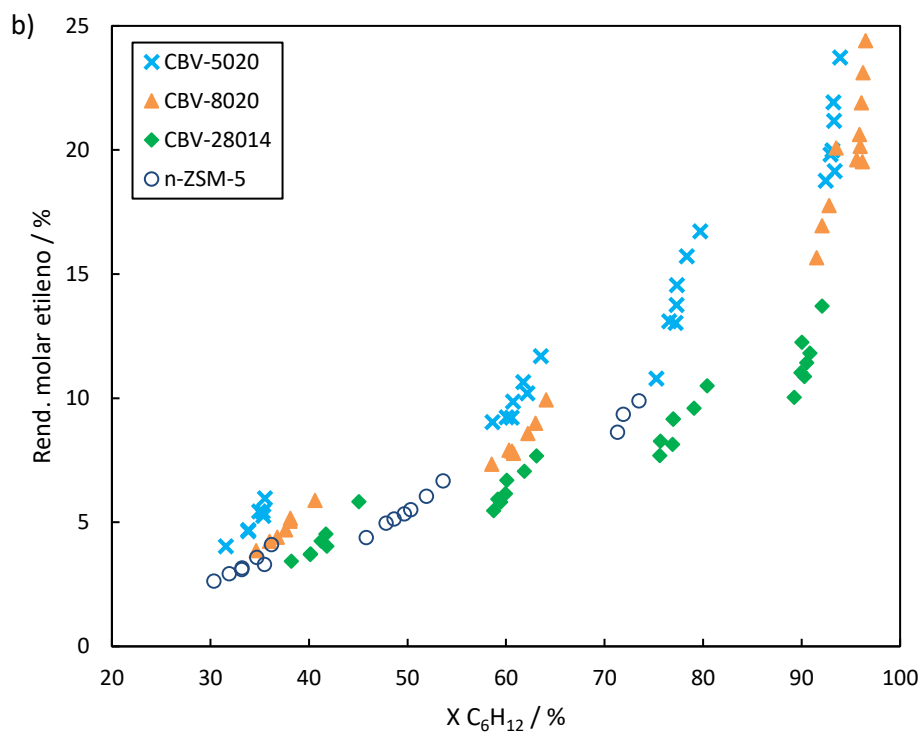
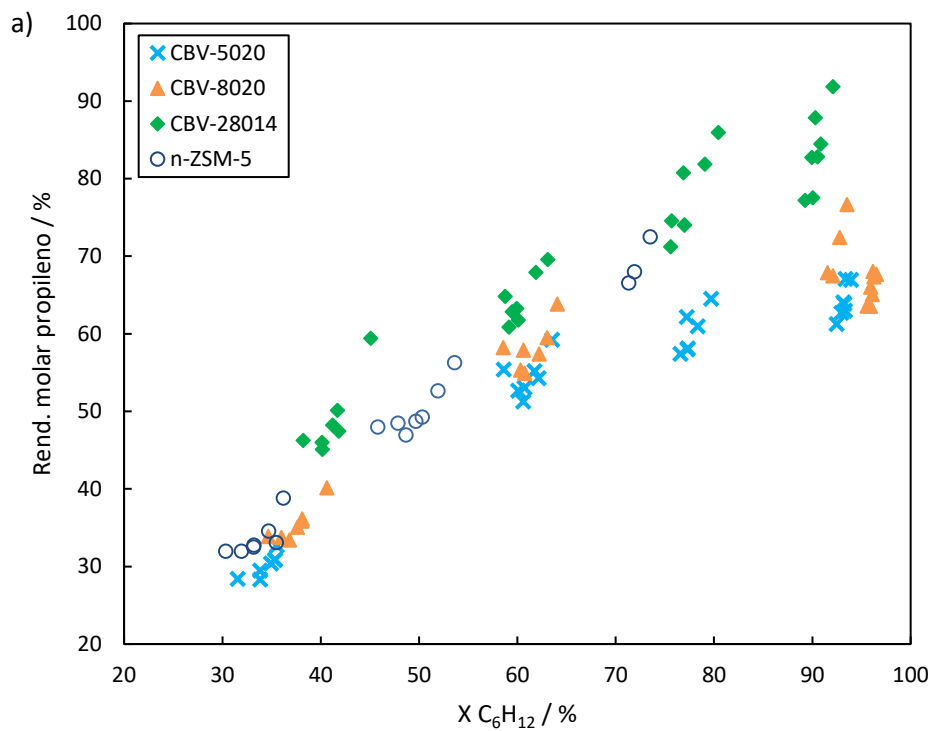


Figura 102. Rendimientos a olefinas ligeras de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

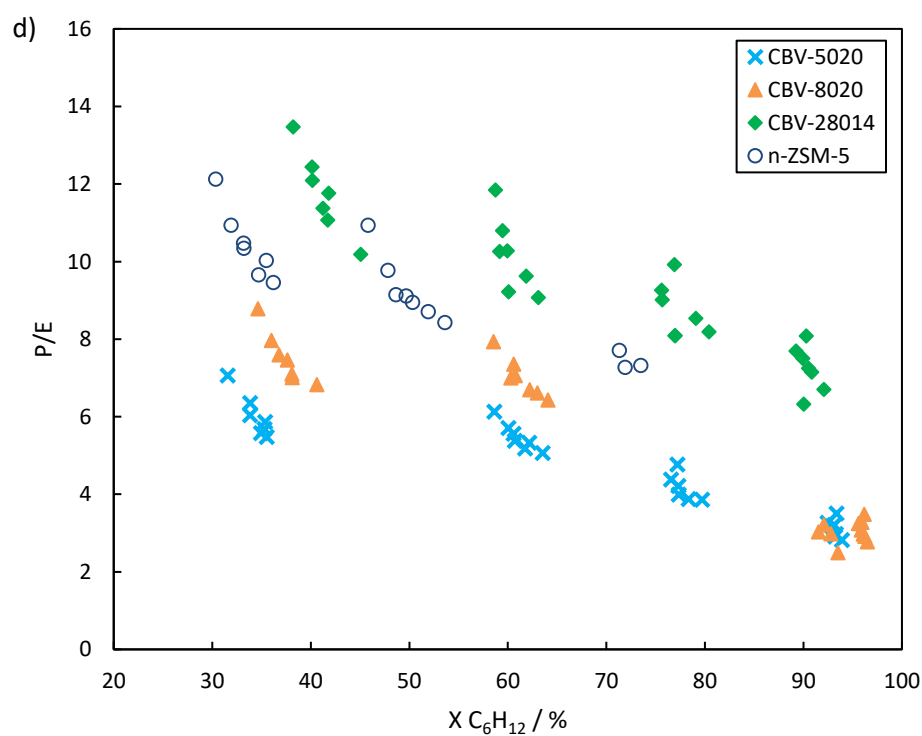
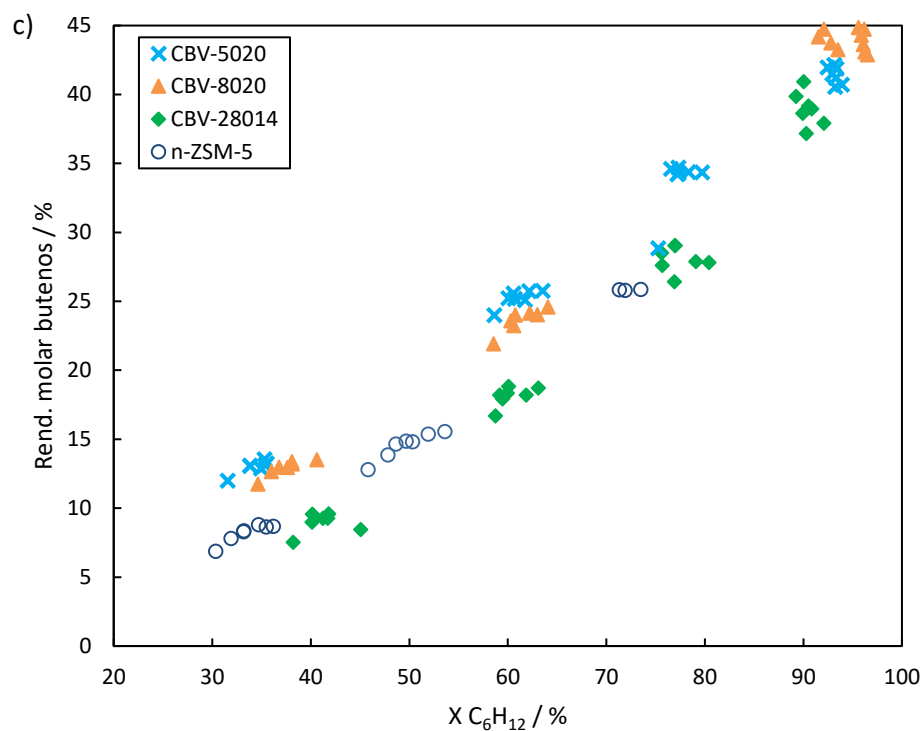


Figura 102. Rendimientos a olefinas ligeras de la zeolita ZSM-5 nanocristalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$ (cont.).

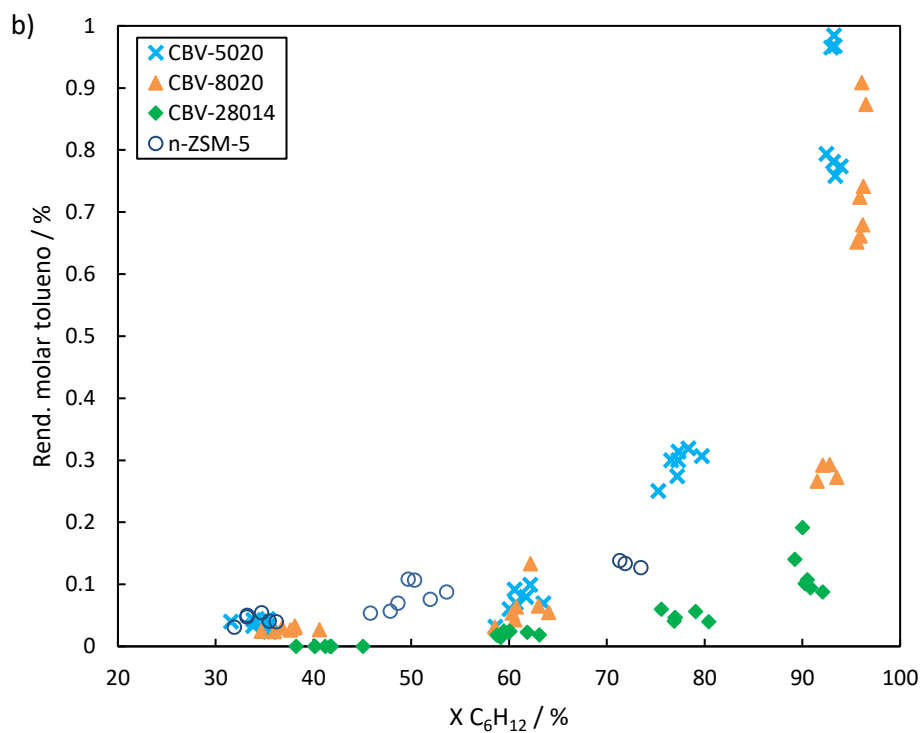
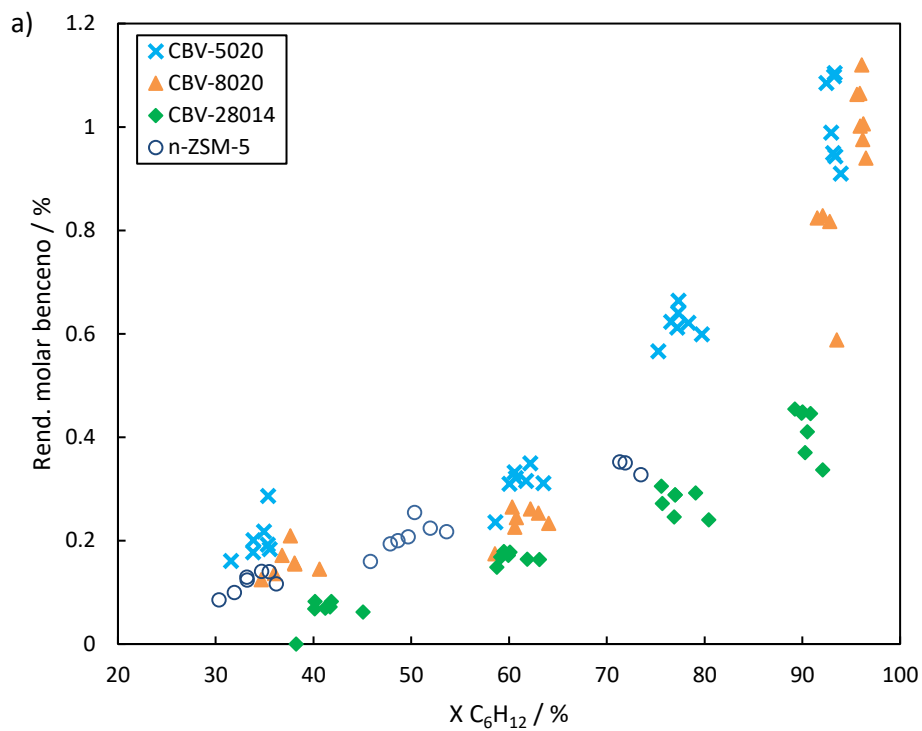


Figura 103. Rendimientos a aromáticos de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

Según estos resultados el tamaño de cristal es un parámetro con un efecto similar al de la relación Si/Al. Alternativamente, las observaciones anteriores sugieren que la zeolita nanocrystalina puede poseer un contenido en aluminio en red apreciablemente inferior al de la zeolita CBV-8020. Si nos remitimos a los experimentos de piridina-FTIRS Tabla 8 observamos que esta zeolita posee una proporción de centros ácidos Lewis muy elevada: B350/L350 = 2.0 en la nano-ZSM-5 frente a 8.9 en la CBV-8020. Sin embargo, la acidez Brønsted medida por piridina es similar en ambos materiales (lo cual podría sugerir que en los experimentos con la CBV-8020 tenía restricciones difusionales, o que las especies EFAI son diferentes en el caso de la nano-ZSM-5). Estos resultados concordarían con el difractograma de rayos X de polvo de nano-ZSM-5 (Figura 104). Los picos más anchos y menos intensos de esta muestra evidencian que la cristalinidad de esta muestra es menor y que podría contener un mayor número de defectos. No obstante, el ensanchamiento de los picos no sólo puede deberse a la presencia de defectos y microtensiones en material (consecuencia de vacantes, relajaciones, etc.) sino también, para estos tamaños de cristal tan pequeños (por debajo de 1500 Å), al propio tamaño de cristal. En este caso, la condición de difracción de Bragg se relaja a ángulos cercanos al de la difracción de modo que la interferencia no constructiva de los haces difractados no llega a ser totalmente destructiva (213). Uno de los modelos más sencillos de este fenómeno lo expresa la ecuación de Scherrer (214):

$$d_{\text{Scherrer}} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

donde K es un factor de forma adimensional (al que se le suele asignar un valor de 0.9), λ es la longitud de onda de la radiación, β es la anchura de pico (típicamente la anchura a media altura, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg de la reflexión. Si aplicamos esta ecuación a la reflexión a 8° , el tamaño de cristalito de la zeolita nano-ZSM-5 estimado serían de unos 12 nm, mientras que el de la zeolita CBV-3024 sería de unos 40 nm. Estos valores concuerdan bien con las observaciones de microscopía electrónica (capítulo 6).

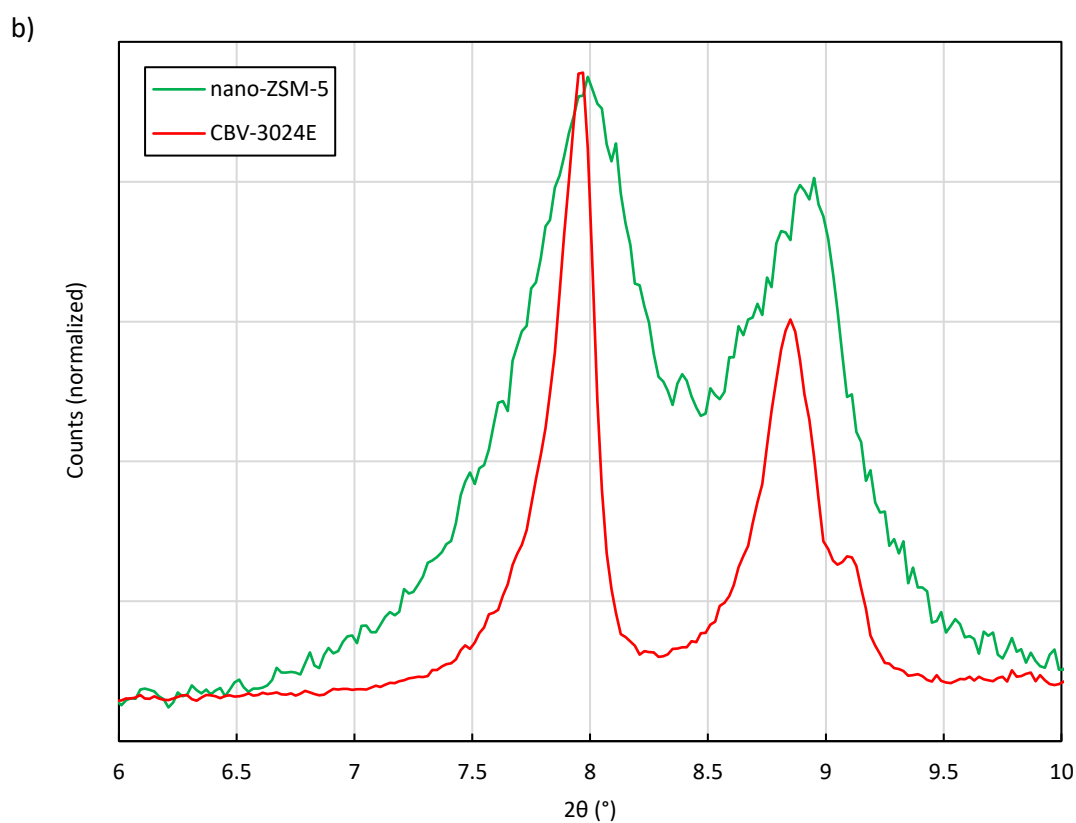
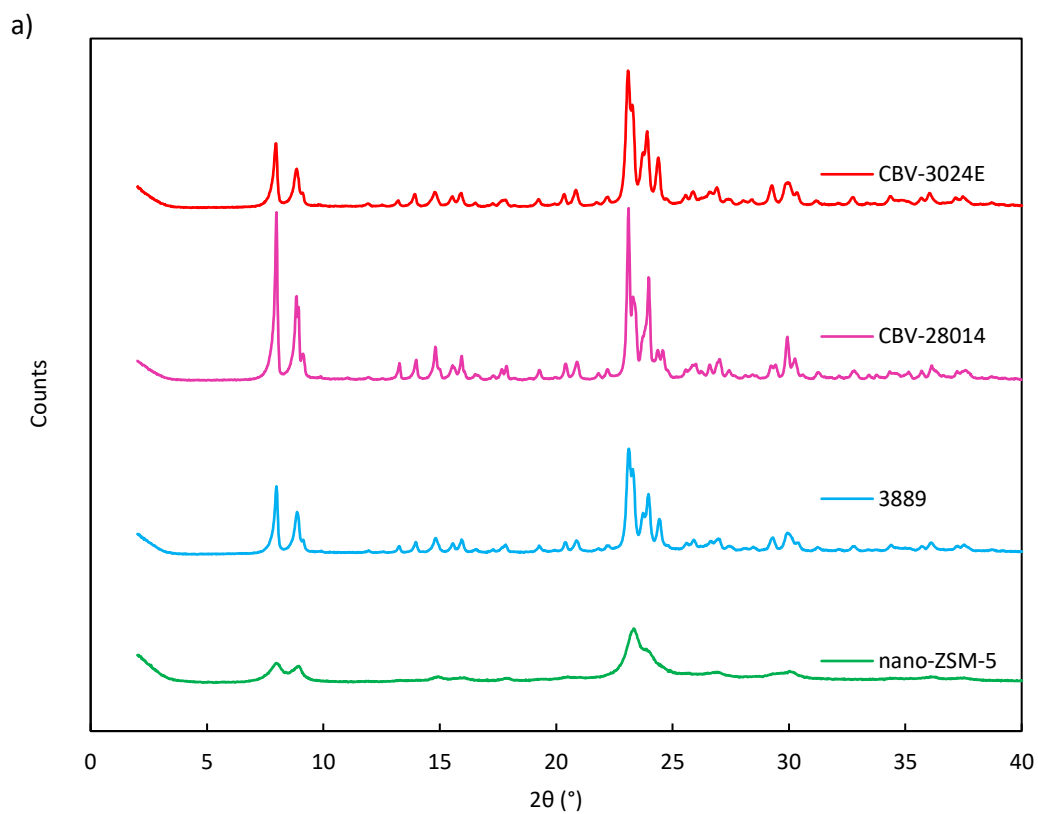


Figura 104. a) Difractogramas de polvo de algunas de las zeolitas tipo MFI estudiadas.
 b) Ensanchamiento de pico en la zeolita nano-ZSM-5.

9. Craqueo catalítico sobre Theta-1

9. Craqueo catalítico sobre Theta-1

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar el impacto de la topología y dimensiones de los canales de la zeolita sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno. Con dicho fin se propuso el estudio de la zeolita Theta-1, una zeolita monodireccional con canales rectos definidos por 10 átomos T (*10-membered rings*).

9.1. Actividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de 2-penteno

Tal como se hizo con la zeolita ZSM-5, se ensayó el craqueo de 2-penteno sobre este material. En la Tabla 15 se presenta la conversión y selectividades del craqueo sobre este material en diferentes condiciones y se comparan con algunos resultados sobre ZSM-5. Desafortunadamente la actividad de la zeolita Theta-1 es muy baja en el craqueo de 2-penteno. Como vemos en la tabla, se redujo la presión parcial con el fin de poder aumentar el tiempo de contacto. Incluso, se aumentó la temperatura hasta los 600 °C para poder lograr conversiones que permitiesen una comparación a conversiones intermedias. Adviértase que los tiempos de contacto sobre la Theta-1 son así unas 10 veces superiores a los que requiere la ZSM-5 a 100 °C menos.

Por otro lado, en cuanto a selectividades, resulta interesante que la zeolita Theta-1 es poco selectiva a butenos, produciendo etileno y propileno en una relación próxima a 1:1. Al aumentar la temperatura la selectividad a butenos es todavía menor, como también se observó con la zeolita ZSM-5 (apartado 7.1), lo que se justifica por una mayor contribución del craqueo monomolecular e incluso la posibilidad de craquear butenos. Así pues, parece que las rutas de craqueo bimolecular están impedidas sobre la zeolita Theta-1, lo cual es atribuible en gran medida a su sistema de poros 10-MR monodimensional. Por el contrario, vemos que las zeolitas ZSM-5 producen grandes cantidades de buteno, superando la producción de etileno. Ello evidencia que, además del penteno se convierte mediante craqueo monomolecular, una parte importante forma oligómeros de mayor longitud de cadena, los cuales pueden craquear mediante reacciones de menor energía de activación. Adicionalmente, también generan cierta cantidad de aromáticos, especialmente a medida que se aumenta el tiempo de contacto, los cuales están ausentes en el craqueo sobre Theta-1.

Con estos resultados parece improbable que la zeolita Theta-1 despierte interés como aditivo o catalizador para el craqueo de pentenos. La zeolita ZSM-5 es mucho más activa y la selectividad a etileno/propileno/butenos puede ser afectada convenientemente con la temperatura y/o la

relación Si/Al, como se ha demostrado anteriormente, pudiéndose lograr una cesta de productos comparable a la obtenida con la zeolita Theta-1, a tiempos de contacto mucho más cortos.

Tabla 15. Resultados del craqueo de 2-penteno sobre Theta-1 y comparación con resultados seleccionados con otras zeolitas.

Zeolita	WHSV ⁻¹ /s	T / °C	x ₀	X ₀ / %	Sel. C ₃ ⁼ / %	Sel. C ₂ ⁼ / %	Sel. C ₄ ⁼ / %	Sel. CH ₄ / %	Sel. C ₂ / %	Sel. C ₃ / %	Sel. C ₄ / %	Sel. ArC ₆ / %	Sel. ArC ₇ / %	Sel. ArC ₈ / %
Theta-1	5.8	500	0.290	6.5	79.6	65.4	12.8	0.6	0.2	0.3	0.4	0.4	0.0	0.0
Theta-1	92.4	500	0.065	15.7	102.5	94.8	2.3	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Theta-1	19.9	600	0.065	17.8	95.4	94.2	4.5	7.7	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Theta-1	79.7	600	0.065	53.5	97.3	115.8	0.0	2.9	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CBV-3024E	2.6	500	0.290	54.7	55.1	24.7	46.6	0.3	0.2	3.2	4.4	0.2	0.8	1.2
CBV-8020	1.3	500	0.290	19.9	57.3	22.2	51.4	0.0	0.0	0.6	1.4	1.1	0.2	0.1
CBV-8020	5.8	500	0.290	55.7	59.5	23.3	52.3	0.2	0.1	1.3	2.4	1.0	0.2	0.3
CBV-28014	10.3	500	0.290	18.8	58.3	23.7	46.6	0.0	0.0	0.2	0.4	0.0	0.1	0.0

9.2. Actividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de hexeno

En la Figura 105 se muestra la conversión sobre este catalizador en función del tiempo de contacto. Se han incluido en las representaciones los resultados con dos zeolitas ZSM-5 de baja y alta relación Si/Al (CBV-3024E y CBV-28014, respectivamente). Observamos, por un lado, que la actividad de este material es inferior a la de las zeolitas ZSM-5 para un tiempo de contacto dado, a pesar que tiene un contenido en aluminio superior al de la zeolita CBV-28014. Esto lo atribuimos, principalmente, a que la topología de la zeolita Theta-1 es monodimensional, lo que ralentiza la difusión intracrystalina respecto a la velocidad de difusión en la estructura tridimensional de la zeolita ZSM-5 (Figura 106). Más interesante, no obstante, es que, al tratarse de canales rectos, las reacciones de transferencia de hidrógeno sobre este material están dificultadas, lo que afecta a la selectividad, como comentamos más adelante. En cualquier caso, queda claro que la actividad específica es muy superior a la que observamos en el craqueo de 2-penteno.

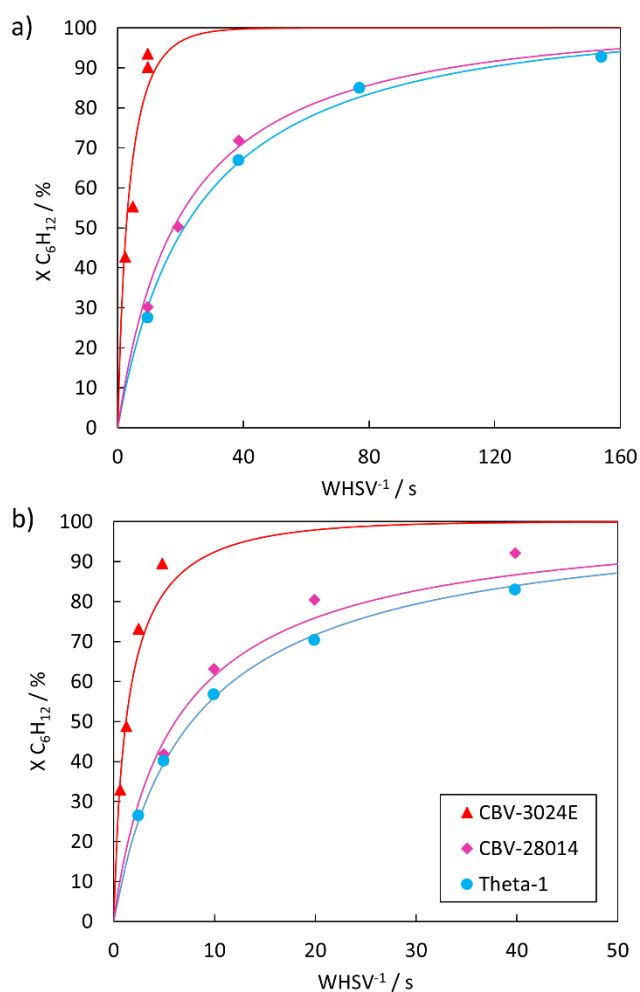


Figura 105. Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de 1-hexeno a distinta presión parcial en el alimento: a) $x_0 = 0.065$, b) $x_0 = 0.251$. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.

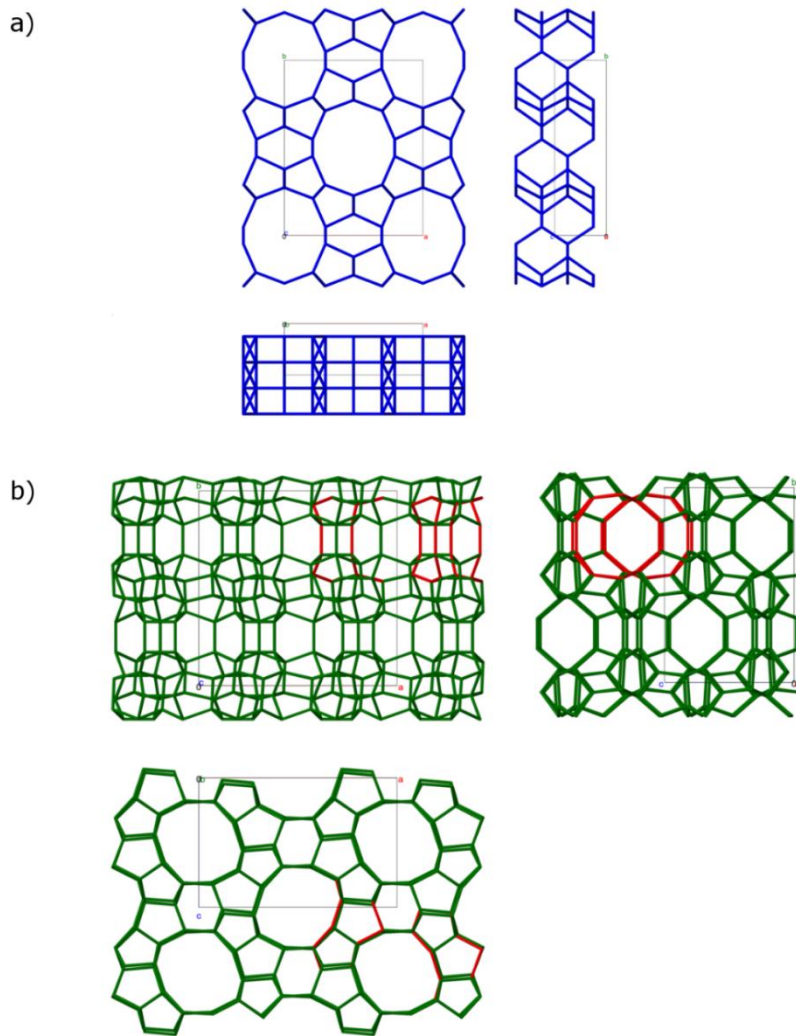


Figura 106. Esquema de las estructuras idealizadas a) TON y b) MFI. La estructura TON presenta un sistema de canales rectos monodireccional, mientras que la MFI posee canales rectos y en zig-zag interconectados, resultando en un sistema tridimensional.

Asimismo, en la Figura 105 observamos que la presión parcial ejerce un efecto positivo sobre la velocidad de reacción a un $WHSV^{-1}$ dado. Hemos observado que esta influencia es ligeramente diferente sobre las diferentes zeolitas, lo que puede sugerir que la reacción transcurre de forma diferente a nivel mecanístico, incluso para la producción de un mismo producto. Sin embargo, si la comparación se realiza a una masa de catalizador dada o τ_w dados, lo que se observa realmente es que el nivel de conversión es ligeramente inferior al aumentar la presión parcial de 1-hexeno. Este comportamiento ha sido reportado también para la zeolita CBV-3024 (apartados 7.2 y 8.1). En el capítulo 10 se discutirá con más detalle este comportamiento. Veremos que en realidad los órdenes de reacción parcial aparentes son próximos a la unidad, aunque con pequeñas desviaciones, cuya explicación es compleja.

9.3. Selectividad de la zeolita Theta-1 en el craqueo de hexeno

En la Figura 107 se presentan los rendimientos a olefinas ligeras obtenidos en el craqueo de hexeno sobre Theta-1, así como los rendimientos que se obtuvieron en el craqueo sobre dos zeolitas ZSM-5. Resulta muy interesante que la selectividad a propileno sobre Theta-1 sobrepasa ampliamente la obtenida sobre las ZSM-5. Esto no se puede deber únicamente a diferencias a nivel estérico y topológico de la zeolita porque 1) *n*-buteno y etileno tienen diámetros cinéticos muy próximos al del propileno, 2) ambos se podrían formar a partir de carbocationes del mismo volumen que los conducentes a propileno, y 3) desde el punto de vista termodinámico, tiempos de difusión mayores sobre los canales monodireccionales de la Theta-1 deberían favorecer la producción de butenos y etileno, los cuales se encuentran en proporción inferior a la del equilibrio. Debe de haber, por tanto, una diferencia adicional a nivel fisicoquímico que explique estas diferencias, como discutimos en el apartado siguiente.

Sin embargo, donde sí se dejan sentir claramente los efectos estéricos o de selectividad de forma de las diferentes zeolitas es sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno y ciclación-aromatización. En la Figura 108 se presentan los rendimientos iniciales a BTX y el HTI en el craqueo de hexeno sobre los diferentes catalizadores. Adviértase como, a pesar del contenido en aluminio importante de la zeolita Theta-1, la transferencia de hidrógeno se ve reducida hasta valores comparables a los de la zeolita CBV-28014, en la cual estadísticamente los centros se encontrarán aislados y sería más difícil la catálisis de reacciones bimoleculares.

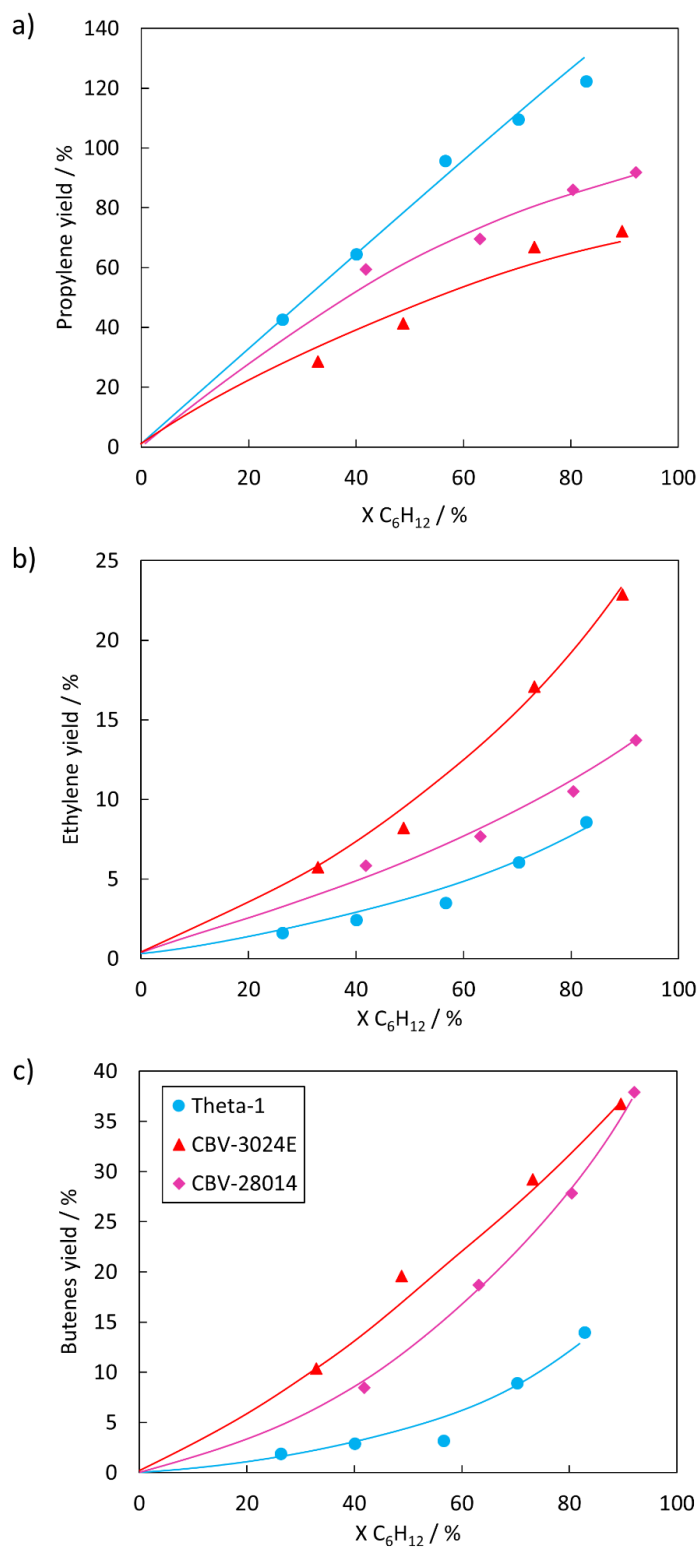


Figura 107. Rendimientos molares iniciales en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas a presión parcial de alimento intermedia. $x_0 = 0.251$, $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C.

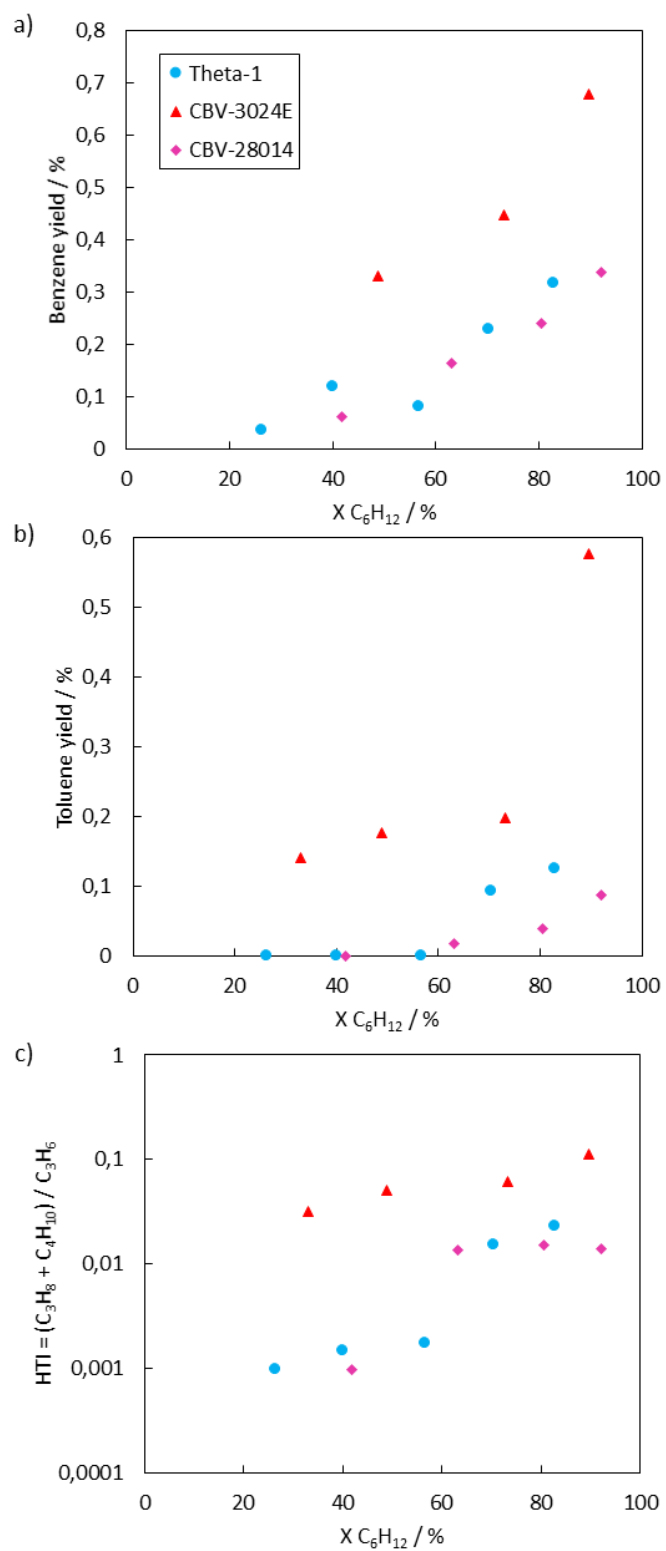


Figura 108. Rendimientos molares iniciales (a,b) e índice de transferencia de hidrógeno (c) en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas a presión parcial de alimento intermedia. $x_0 = 0.251$, $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C.

9.4. Posible interpretación mecanística del craqueo de hexeno

En la Tabla 16 se resumen algunas observaciones interesantes al comparar los resultados de craqueo catalítico sobre estos materiales con propiedades diferentes. En concreto, vemos que existen diferencias en cuanto a las propiedades ácidas de los materiales, como ya discutimos anteriormente, y en cuanto a su selectividad, por lo que parece razonable intentar plantear una correlación con el mecanismo de craqueo.

Nuestros resultados estarían de acuerdo con que la presencia de centros ácidos fuertes es capaz de catalizar el craqueo monomolecular de hexeno para formar propileno y buteno + etileno. Estos centros ácidos serían más abundantes sobre las zeolitas ZSM-5, especialmente CBV-3024E de acuerdo con los resultados cinéticos.

Asimismo, encontramos una fracción de centros ácidos de fuerza menor, los cuales serían relativamente menos abundantes sobre CBV-3024E y bastante frecuentes en Theta-1, en los que el craqueo ha de involucrar al menos un carbocatión secundario y uno secundario en el producto. Carbocationes más inestables serían poco probables sobre estos centros. En base a su fuerza ácida, estos centros podrían catalizar la alquilación/oligomerización para formar especies C_7^+ antes del craqueo. No obstante, dadas la topología de la zeolita Theta-1, la oligomerización resulta más lenta que el craqueo protolítico a propileno. Dada la menor fuerza ácida de los centros en este material, el craqueo protolítico a etileno + buteno está dificultado, con lo que la actividad específica de conversión de hexeno es menor que una zeolita ZSM-5 de relación Si/Al similar. No obstante, debido a la mayor concentración de hexeno disponible sobre los centros ácidos resultado del confinamiento más intenso, el STY (*standard time yield*, $g C_3^- g cat^{-1} h^{-1}$) a propileno sobre la zeolita Theta-1 está favorecido.

Esta explicación estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en el craqueo de 2-penteno sobre Theta-1. En este caso la conversión alcanzada sobre Theta-1 es muy baja en comparación con el craqueo de 1-hexeno. A modo de ejemplo, para un $WHSV^{-1}$ de 92.4 s, la conversión inicial es únicamente del 15.7 % (500 °C, $x_0 = 0.065$) –compárese este punto en relación a la Figura 105–. Interpretamos que la fuerza ácida de esta zeolita es demasiado baja para el craqueo protolítico directo del 2-penteno a 500 °C, lo que concuerda con la baja selectividad a etileno y butenos en el craqueo de 1-hexeno.

Finalmente, sobre los materiales también debe de haber una proporción de centros ácidos muy débiles (incluyendo grupos silanol (215-217)), los cuales podrían catalizar reacciones de

isomerización del hexeno y otras olefinas formadas en el proceso. Como vimos anteriormente, la isomerización de posición del doble enlace sería más fácil que la isomerización de cadena.

Respecto a las reacciones de transferencia de hidrógeno, tendríamos por un lado efectos de selectividad de forma que limitarían la formación de parafinas de cadena intermedia o BTX sobre la zeolita Theta-1, mientras que la formación de parafinas cortas C₂-C₄ requeriría centros con una fuerza ácida suficiente. A su vez, la formación de metano es muy baja en todos los materiales, pues la formación de carbenio metilo requeriría de centros de muy elevada fuerza ácida y poco estables, proveniente en la práctica de la pequeña contribución del craqueo térmico, fundamentalmente.

Tabla 16. Algunas características del craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas estudiadas.

	CBV-3024E	CBV-28014	Theta-1
Fuerza ácida	<i>Muy alta</i>	<i>Alta</i>	<i>Media</i>
Densidad centros ácidos	<i>Alta</i>	<i>Baja</i>	<i>Media</i>
Intersección entre canales	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
Carbocationes	<i>Primario, secundarios, terciarios</i>	<i>Primario, secundario, terciario</i>	<i>Secundario, terciario</i>
Reacciones bimoleculares	<i>Transf. hidrógeno, algo de oligomerización</i>	<i>Transf. hidrógeno, oligomerización</i>	<i>Oligomerización</i>
Sel. a propileno	<i>Limitada por etileno y butenos</i>	<i>Limitada por etileno y butenos</i>	<i>Principal producto de craqueo</i>
Sel. a etileno	<i>Alta, posibilidad de craqueo monomolecular del hexeno</i>	<i>Alta, posibilidad de craqueo monomolecular del hexeno</i>	<i>Baja, requiere oligomerización previa y carbocationes inestables.</i>
Sel. a butenos	<i>Alta, posibilidad de craqueo monomolecular del hexeno</i>	<i>Alta, posibilidad de craqueo monomolecular del hexeno</i>	<i>Baja, requiere oligomerización previa (carbocationes más grandes que el propileno) y limitada por la difusión del i-buteno</i>
Transferencia de hidrógeno	<i>Importante en las intersecciones de canales</i>	<i>Importante en las intersecciones de canales</i>	<i>Baja, limitada por las restricciones espaciales de la red</i>

9.5. Craqueo de 1-hexeno sobre Theta-1 tratada

Aunque la zeolita ZSM-5 demostró una buena estabilidad en los ensayos en estas condiciones, la zeolita monodireccional θ -1 muestra una estabilidad claramente insuficiente con vistas a su aplicación en tecnologías de lecho fijo, lo cual, no obstante, también podría suponer un valor añadido importante a los procesos de craqueo actuales. Se abordó un intento para mejorar la estabilidad del material mediante introducción de cierta mesoporosidad. Así, a una cantidad de la zeolita Theta-1 se le realizó un tratamiento postsíntesis con una disolución de NaOH 0.5 M (relación solución/sólido = 22 wt./wt.) a 85 °C durante 30 minutos bajo agitación vigorosa, seguido por un enfriamiento brusco en un baño de hielo (quenching). La muestra se filtró, lavó y secó durante la noche en una estufa a 100 °C. Posteriormente se la sometió a un intercambio iónico en una solución de ácido oxálico 2.0 M (relación solución/sólido = 10 wt./wt.) a 70 °C durante 2 horas. Nos referiremos al material resultante como Treated Theta-1.

El espectro de difracción de rayos X de polvo reveló que el material preservaba la estructura TON con una elevada cristalinidad (Figura 110). Mediante microscopía FE-SEM se observó que los cristales de zeolita Treated Theta-1 poseen diferencias morfológicas interesantes con respecto a la zeolita Theta-1 causadas por el tratamiento básico de esta última. Las imágenes muestran que el tratamiento lleva a un material jerarquizado, provocando grandes zonas atacadas en la sección media de los cristales en forma de mesoporos. El ataque también puede provocar la fragmentación de los cristales. Por otro lado, el tratamiento también lleva a un *etching* o disolución a lo largo de las estriaciones en la superficie de los cristales y también provoca algunos puntos de picadura o *pitting* en la superficie de los cristales. Como resultado, el volumen de mesoporo medido por adsorción de N₂ crece en más de un 300 % (Tabla 7). El tratamiento ácido final es capaz de remover la debris de los cristales, con lo que el área específica de microporo se mantiene.

En la Figura 109a se presentan las isotermas de adsorción de N₂ de la zeolita Theta-1 antes y después del tratamiento (Treated Theta-1). Observamos cómo antes del tratamiento aparece un ciclo de histéresis que se cierra a presiones relativas en torno a 0.45, lo cual se debería principalmente a mesoporos intercristalinos en torno a 3 nm, principalmente. Tras el tratamiento, el material es capaz de admitir mucho más nitrógeno a presiones relativas elevadas (superiores a 0.8 aproximadamente) y presenta un ciclo de histéresis mucho más vertical, lo que corresponde a un gran incremento en el volumen de mesoporo entre 10 y 30 nm según el análisis BJH (Figura 109b).

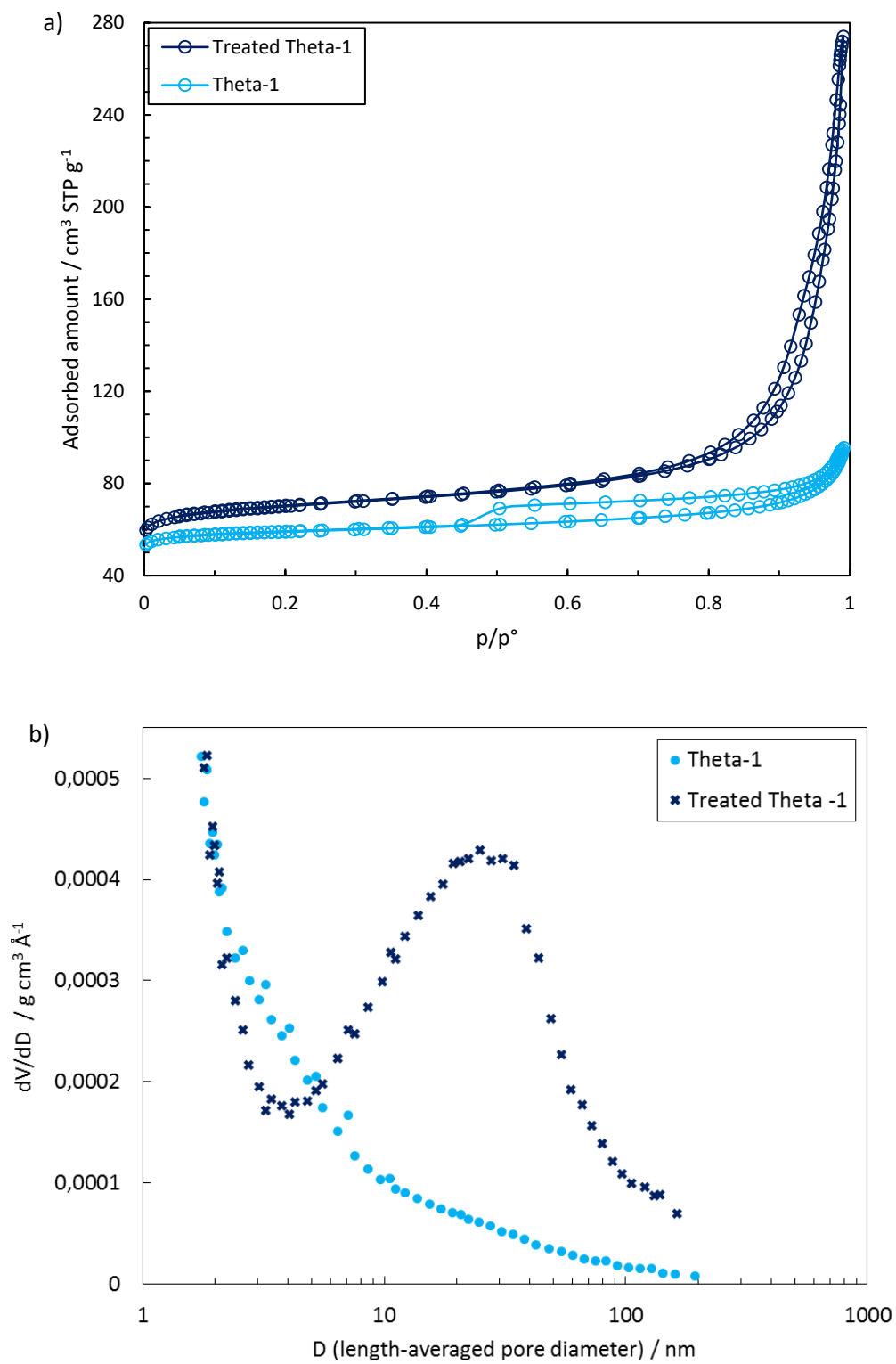


Figura 109. a) Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K sobre las zeolitas Theta-1 y Treated Theta-1. b) Análisis BJH de los resultados en a).

Además, como se recoge en la Tabla 8, el tratamiento preserva la relación Si/Al y la acidez del material. No obstante, como es natural, lleva a un aumento en el número de defectos del material, lo cual se refleja en una mayor concentración de silanoles externos en el material. Estos presentan una banda de absorción en el IR alrededor de 3740 cm^{-1} la cual se vuelve más intensa y estrecha a raíz del tratamiento básico y ácido de la zeolita Theta-1 (Figura 111). El estrechamiento puede deberse a una menor intensidad de componentes a números de onda más bajos, *ca.* $3700\text{-}3730\text{ cm}^{-1}$, los cuales se han atribuido en MFI a silanoles en el interior de los cristales que interactúan con las paredes de la zeolita (216). Pudiera ser que la disolución y fragmentación de los cristales empezase a partir de defectos internos de modo que una parte de los mismos es retirada o expuesta al exterior.

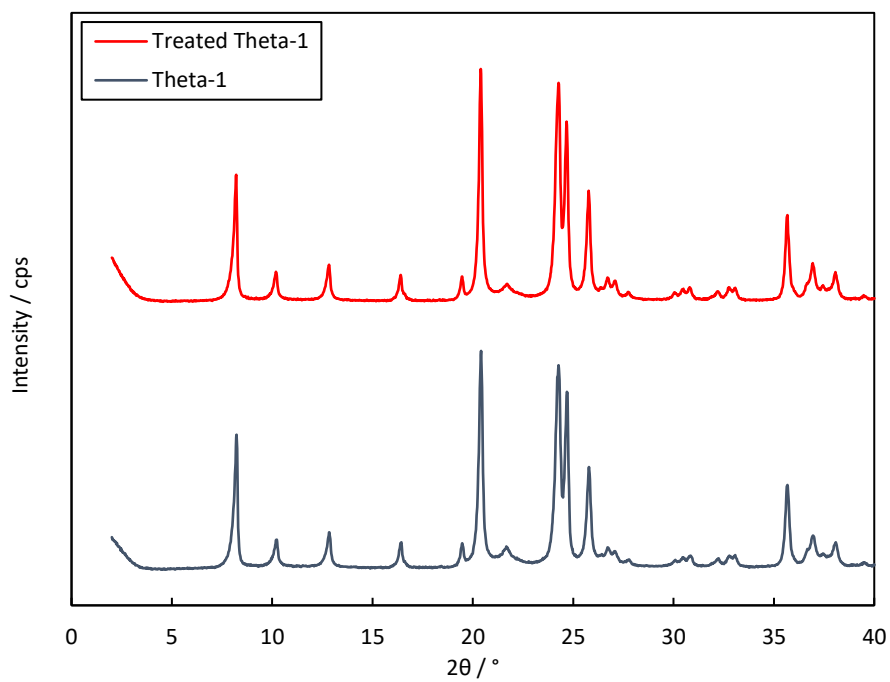


Figura 110. Difractogramas de polvo de las zeolitas Theta y Treated Theta-1.

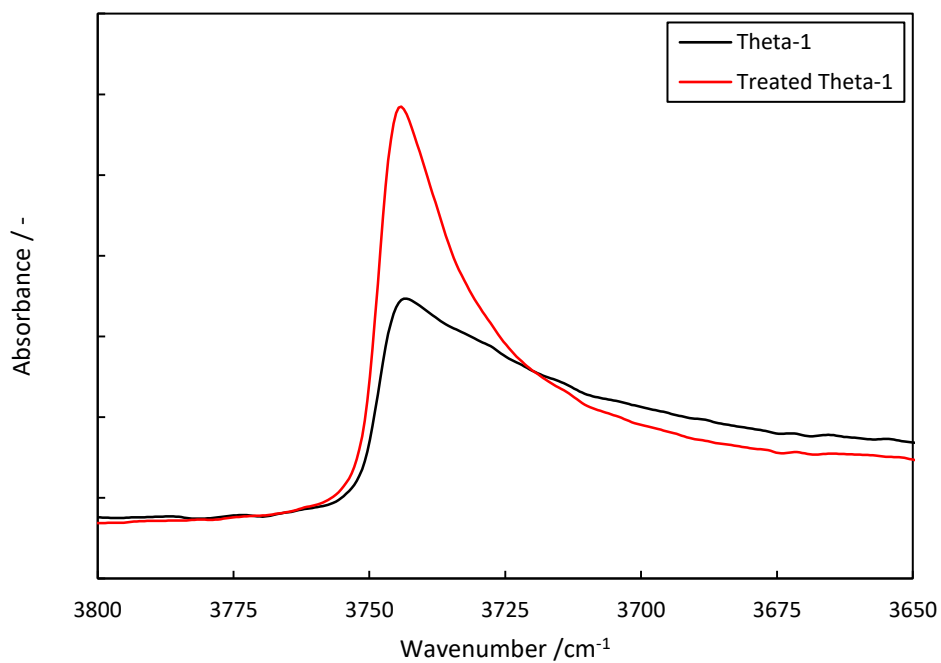
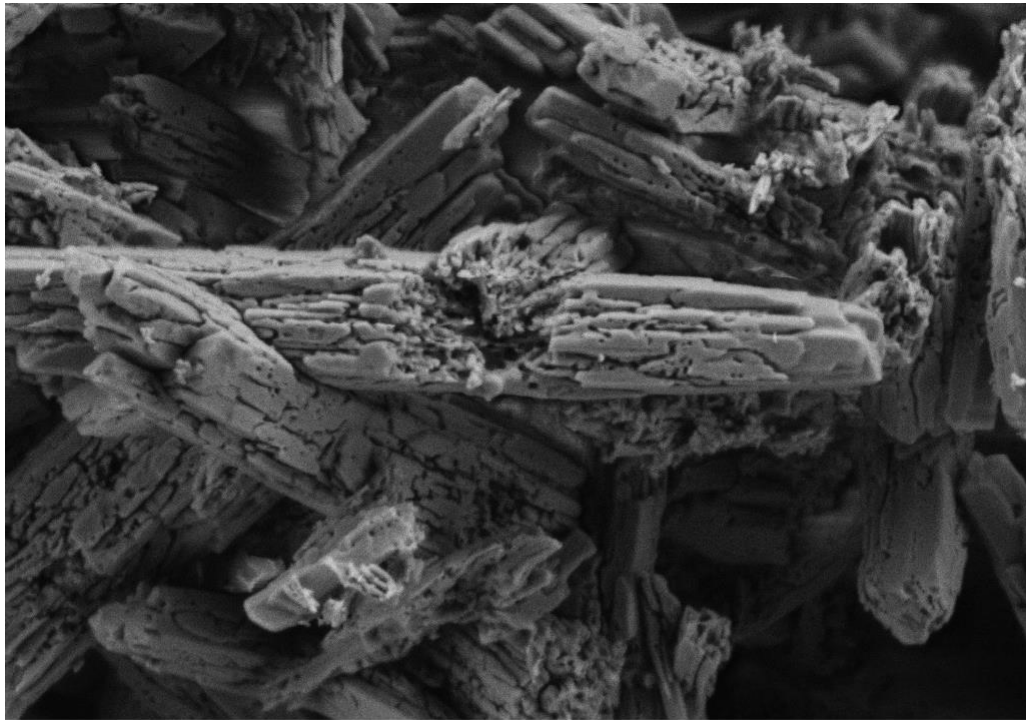
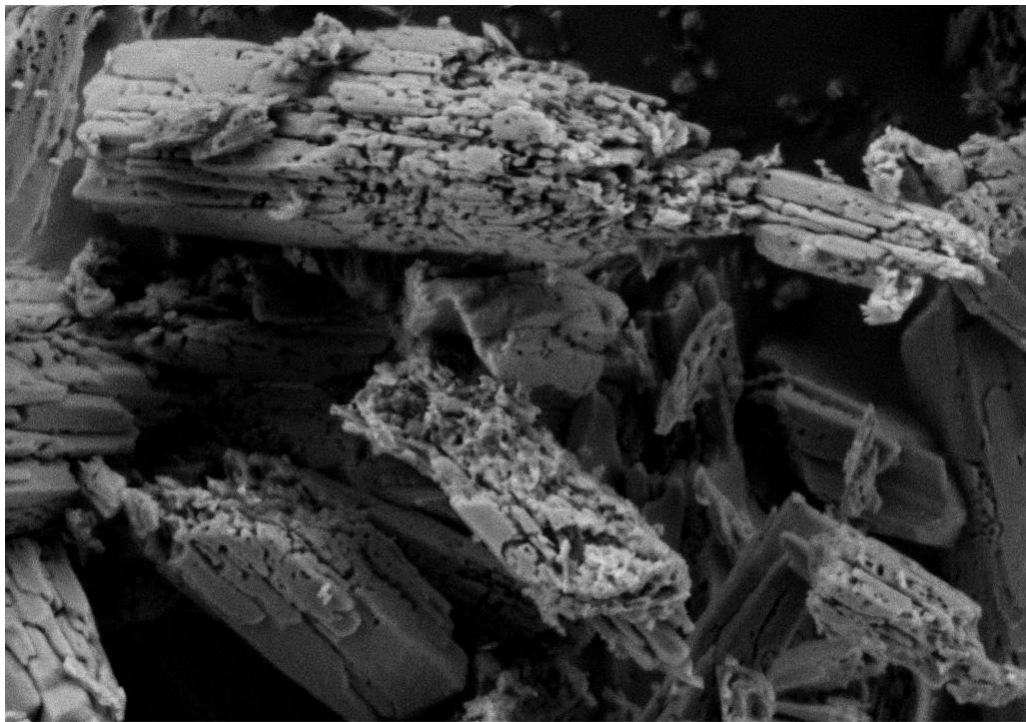


Figura 111. Banda de absorción IR de los silanos en las zeolitas Theta-1 y Treated Theta-1 tras calcinarlas a 400 °C.



1μm



1μm

Figura 112. Imágenes FE-SEM de la zeolita Treated Theta-1.

En las Figuras 113 y 114 se presentan algunos resultados catalíticos representativos sobre la estabilidad y rendimientos en el craqueo de 1-hexeno sobre estos materiales. Resulta muy interesante comprobar que:

- a) La actividad específica de la zeolita tratada para introducir mesoporosidad es apreciablemente superior a la de la zeolita original.
- b) La estabilidad de la zeolita tratada es ligeramente mejor que la de la zeolita original.
- c) La zeolita tratada preserva la selectividad de la zeolita original.
- d) Otro resultado que puede parecer sorprendente es que, en ambos materiales, un aumento de la presión parcial del alimento parece alargar el tiempo de vida del catalizador.

Este resultado podría parecer contraintuitivo, dado que al aumentar la presión parcial es más probable que se formen especies aromáticas más pesadas que podrían ser causa de desactivación, como suele ocurrir en el craqueo de alcanos.

Se puede pensar en varias explicaciones para este fenómeno, no necesariamente excluyentes:

- Una posibilidad, por ejemplo, es que dadas las restricciones difusionales intracrystalinas, la presión parcial ejerza un efecto positivo sobre la difusividad intracrystalina. Un menor tiempo de residencia de cualquier especie en el cristal sería favorable a un mayor tiempo de vida. En las zeolitas ZSM-5 3D, dado que la estructura y el modo de difusión es diferente (tridimensional) este efecto podría ser menos importante o incluso opuesto (218-220).
- Catálisis en superficie y en boca de poro. La extensión de reacciones indeseadas en la superficie de los cristales podría verse favorecida al aumentar la presión parcial. Esto se debería a la ausencia de reacciones difusionales, lo que les haría mostrar un orden de reacción aparente ligeramente superior al de las reacciones en el interior del cristal. Ello explicaría una mayor selectividad a productos indeseados que difícilmente pueden formarse en el interior del cristal. Además, dada la menor probabilidad de que se desactiven los centros en superficie, a medida que la superficie cobra más relevancia en la catálisis observada (esto es, al aumentar la presión parcial), disminuiría la velocidad de desactivación aparente.
- Efectos térmicos. Al alimentar la olefina, la endotermicidad del craqueo provoca que la temperatura de la zeolita decaiga por debajo del valor de consigna. A nivel macroscópico del reactor hemos observado diferencias en algún caso superior a 10 °C según las condiciones. Sin embargo, los resultados de la figura corresponden a

niveles de conversión bajos. Además, cabría esperar que la disminución de temperatura fuese mayor a mayor presión parcial, causando una caída de actividad más importante, lo cual no concuerda con las observaciones.

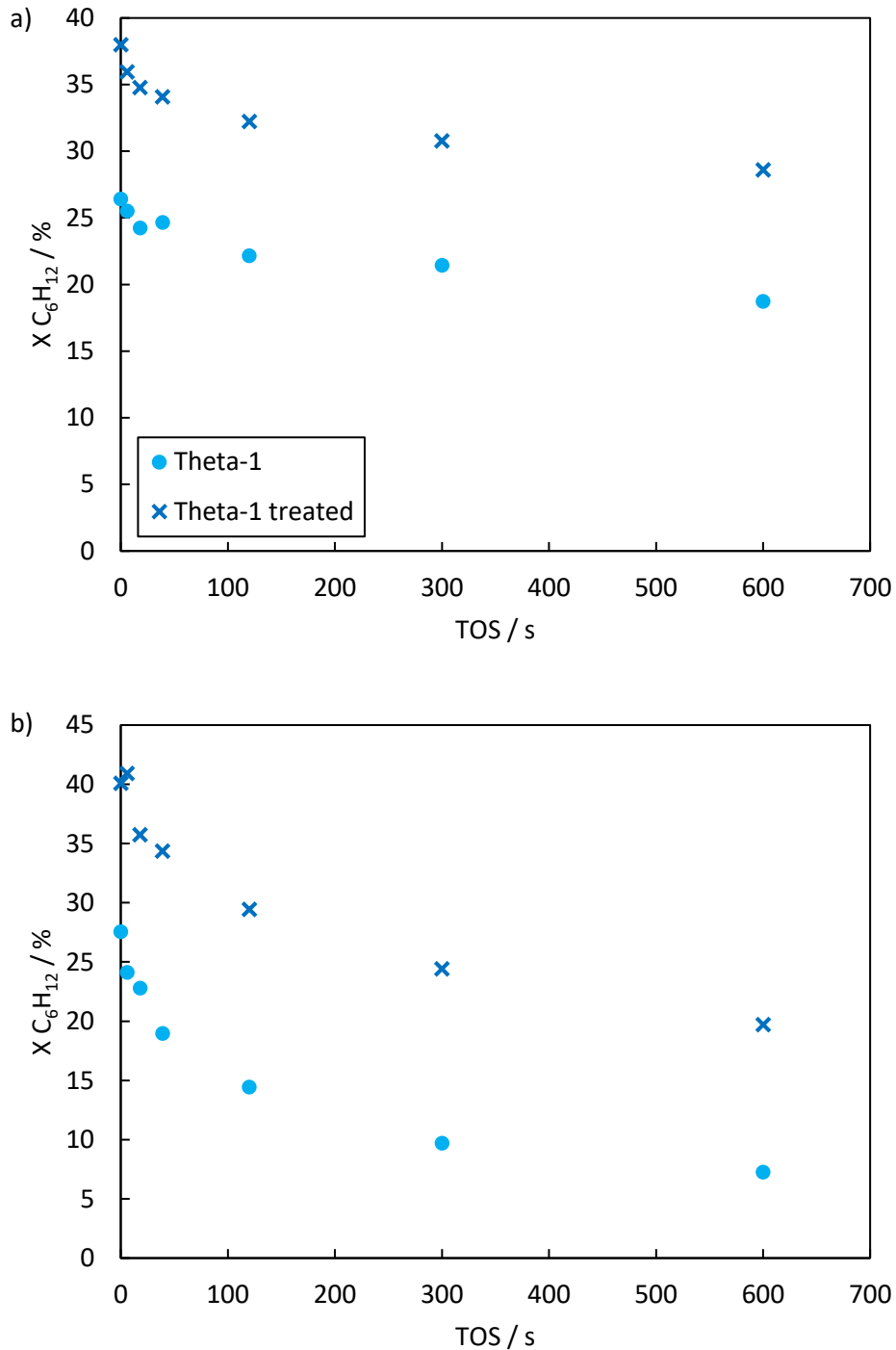


Figura 113. Desactivación de las zeolitas Theta-1 y Theta-1 tratada en función del TOS a a) presión parcial media, $x_0 = 0.251$, y b) baja, $x_0 = 0.065$.

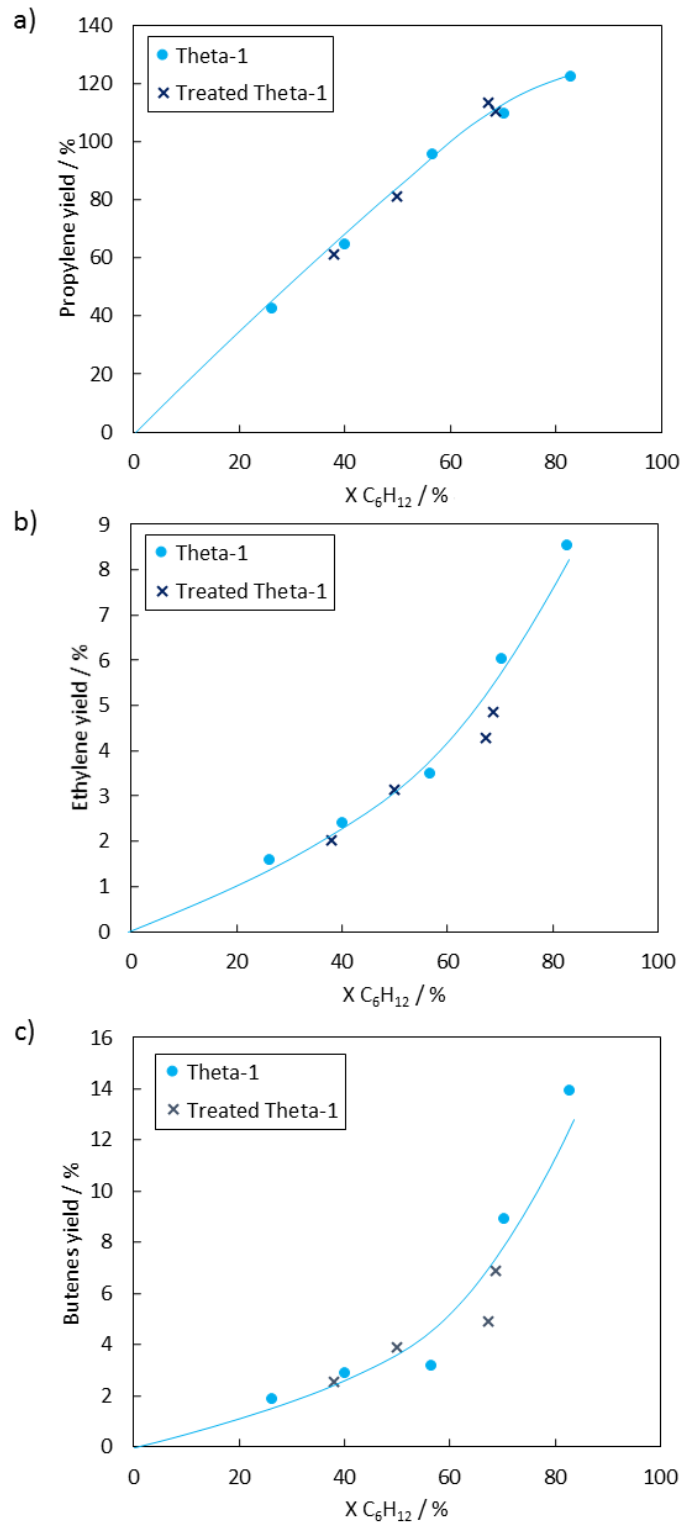


Figura 114. Rendimientos molares iniciales en el craqueo de 1-hexeno sobre Theta-1 y Treated Theta-1 ($x_0 = 0.251$, $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar).

10. Modelado del craqueo de olefinas

10. Modelado del craqueo de olefinas

10.1. Recapitulación del mecanismo de craqueo observado

Tal como se ha ido discutiendo a lo largo de la tesis, las contribuciones al craqueo del mecanismo de reacción monomolecular y del de oligomerización-craqueo (bimolecular) pueden afectar significativamente a las selectividades observadas, especialmente en el caso del 2-penteno, como ya vimos. Sin embargo, aunque en la conversión de hexeno predomine el craqueo monomolecular, ello no impide que esta molécula y/o moléculas más cortas resultado del craqueo primario reaccionen bimolecularmente. Estas rutas se ilustran en la Figura 115. La importancia de cada una de estas rutas depende del material y de las condiciones de operación (temperatura y presión parcial de alimento). Además, un mismo producto puede formarse a partir de ambas rutas. Así, experimentalmente, en la Figura 116 podemos ver cómo la relación B/E partiría de un valor de 1 a conversiones muy bajas, fruto de un craqueo monomolecular. Al aumentar el tiempo de contacto y la conversión, no obstante, la relación B/E puede aumentar por encima de 1, especialmente a presión parcial intermedia, como resultado de una contribución del mecanismo de oligomerización-craqueo. Al generar oligómeros (en el rango $C_6^=$ - $C_{12}^=$ fundamentalmente), nuevas rutas de craqueo que sólo involucran carbenios secundarios y terciarios están disponibles para formar butenos. Además, dado que la relación B/P es inferior a la de equilibrio, se podrán formar más butenos. Estas rutas de dimerización-craqueo son más fáciles sobre la zeolita ZSM-5, donde su estructura tridimensional y las intersecciones de sus canales harían más fácil los procesos de oligomerización. Por el contrario, con la zeolita Theta-1 la relación B/E no excede significativamente la unidad, posiblemente debido a las restricciones estéricas más intensas en este material. Además, como sus centros ácidos son menos fuertes que los de la ZSM-5, la producción de etileno por craqueo monomolecular de hexeno es menor que en la ZSM-5, formándose principalmente como producto secundario al aumentar el tiempo de contacto. Además, las reacciones de oligomerización sobre este material estarían dificultadas comparado con la estructura más abierta de la ZSM-5.

En efecto, si el tiempo de contacto se aumenta más, la relación B/E tenderá finalmente a disminuir de acuerdo con el equilibrio buteno-etileno. Esto es cinéticamente más difícil, pues la formación de etileno involucra carbenios primarios. A medida que la relación butenos/propileno aumenta hacia el valor de equilibrio, la formación de etileno a partir del craqueo de oligómeros será más relevante. Además, a estos tiempos de contacto elevados, la interconversión de

olefinas ligeras por oligomerización-craqueo ganará relevancia para formar etileno a expensas de propileno, que sigue estando en exceso termodinámico y, eventualmente, también a partir de butenos. Incluso, sobre centros ácidos fuertes, podría formarse algo de etileno a partir del craqueo monomolecular de buteno, aunque ya vimos que esto sería más relevante a temperaturas mayores.

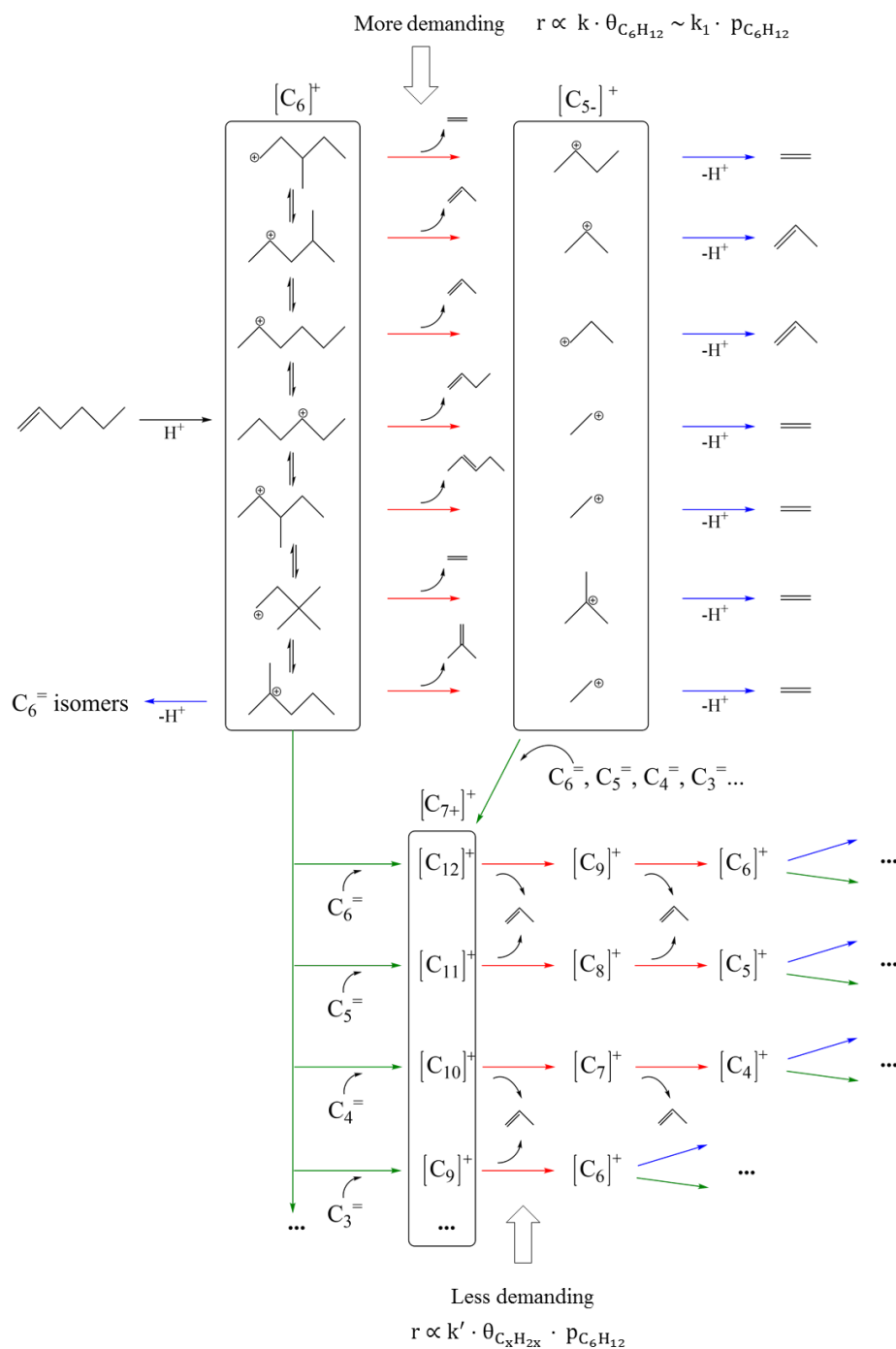


Figura 115. Esquema de craqueo monomolecular y de oligomerización-craqueo de 1-hexeno sobre centros ácidos de la zeolita, ilustrando las reacciones de β -escisión (rojo), β -eliminación (azul) y alquilación/dimerización (verde).

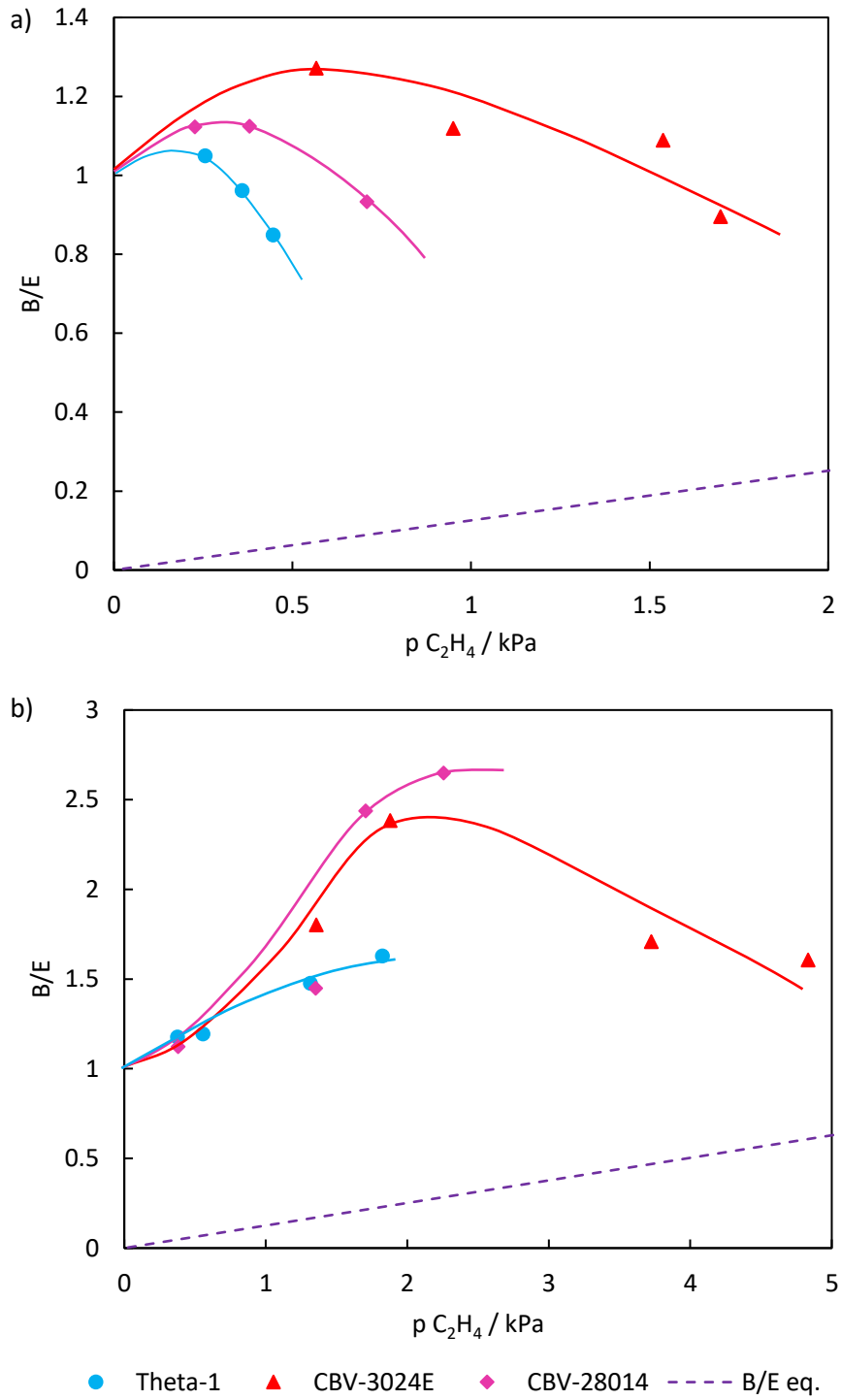


Figura 116. Relación molar butenos/etileno sobre materiales seleccionados a presión parcial a) baja ($x_0 = 0.065$) y b) intermedia ($x_0 = 0.251$) de 1-hexeno en el alimento.

Estos resultados concuerdan con algunas investigaciones recientes (221,222), en las que se estudiaron la conversión de olefinas C_2^- - C_7^- en el rango 400-490 °C sobre zeolitas comerciales ZSM-5 (Si/Al = 100, 200). Dichos resultados corroboran que:

- El etileno apenas se convierte a los tiempos de contacto empleados.
- El propileno forma C_6^- y C_9^- , generando C_2^- , C_4^- y C_5^- en reacciones secundarias.
- El craqueo directo de butenos apenas tiene lugar: se forma C_8^- que craquea inmediatamente a C_5^- y C_3^- . El C_5^- reacciona con más butenos para formar propileno y hexeno.
- El craqueo de penteno forma un poco de etileno y propileno por craqueo monomolecular, aunque la mayoría dimeriza para formar butenos y hexeno (el cual craquea rápidamente a propileno).
- El hexeno forma propileno por β -escisión, así como butenos y etileno en baja proporción. Se forman butenos adicionales acompañado por pentenos después de que los hexenos se alquilen con propileno.
- El hepteno forma propileno y butenos en proporción 1:1 a tiempos de contacto suficientemente cortos.

En cuanto a la temperatura, observan que tiene un efecto negativo sobre la conversión de C_3^- - C_5^- en el rango 400-490 °C, mientras que el efecto es positivo para C_6^- y C_7^- . Los autores atribuyen este efecto, al igual que Borges *et al.* (223), a una menor constante adsorción al aumentar la temperatura. En el craqueo de penteno, la selectividad a propileno apenas se ve afectada por la temperatura, pues es un producto del craqueo primario del penteno y del craqueo secundario de olefinas más largas. Por el contrario, en el craqueo de hexeno la selectividad a propileno aumenta con la temperatura, ya que el propileno es el producto primario del hexeno. Una menor temperatura favorece la formación de penteno, pues es un producto de oligomerización-craqueo.

10.2. Ajuste de modelos cinéticos sencillos

Las selectividades obtenidas con los diferentes catalizadores pueden ser explicadas por el mecanismo de craqueo. Sería pues muy interesante explorar si las cinéticas del proceso se ajustan también a los casos ideales de craqueo mono- y bimolecular (oligomerización-craqueo). Puesto que no podemos asumir un reactor diferencial al trabajar a conversiones medias y altas, el balance de masa se integró a lo largo de la longitud del reactor, tal como se expuso en el apartado 7.1:

$$WHSV^{-1} = \frac{1}{M_r} \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (5)$$

Para la ley de velocidad, en primera aproximación proponemos un modelo de primer orden:

$$r = k_1 \cdot p_R = k_1 \cdot \left(p_{R0} \frac{1-X}{1+\varepsilon \cdot X} \right) \quad (7)$$

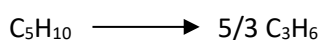
También exploramos un modelo de ley potencial más flexible:

$$r = k_n \cdot p_R^n = k_n \cdot \left(p_{R0} \frac{1-X}{1+\varepsilon \cdot X} \right)^n \quad (20)$$

Estas expresiones, no obstante, son simplificaciones, pues no consideran que antes de reaccionar las moléculas han de adsorberse sobre los centros ácidos. Asimismo, las moléculas de reactivo pueden reaccionar bimolecularmente no sólo con sí mismas, sino también con otras moléculas de producto formadas previamente. En el apartado 10.6 se discuten estos aspectos.

Factor de expansión

En la Figura 117 se representa el factor δ obtenido mediante balances de cantidad de sustancia aplicado al reactor en el craqueo de 2-penteno y 1-hexeno. Por un lado, vemos que el factor se mantiene relativamente constante para un catalizador y alimento dados, lo que justifica que se pueda tomar como constante en la integración de la velocidad de reacción respecto de la conversión en las ecuaciones anteriores. Vemos, no obstante, que el valor concreto es difícil de asignar sin realizar experimentos previamente. Por un lado, en el craqueo de 2-penteno dicho parámetro se sitúa en torno a $\delta = 0,43$. A modo de comparación, si el catalizador fuese perfectamente selectivo a propileno:



δ tomaría el valor $\delta = (5/3-1) = 0,67$. El recraqueo de los productos primarios del craqueo, por ejemplo, a etileno y metano, incrementaría más todavía el valor de δ . No obstante, debido al transcurso de reacciones secundarias conducentes a la formación de moléculas igual o más voluminosas que el propio alimento (incluyendo pentanos, hexenos, BTX, etilbenceno, *etc.*), así como cantidades importantes de butenos, el aumento en el número de moles es más comedido, resultando en el valor observado.

Por otro lado, el craqueo de hexeno resulta en valores de δ sustancialmente mayores (Figura 117b). Esto es debido a una menor formación de butenos y productos secundarios y a una mayor contribución del craqueo monomolecular. En este caso, si el craqueo de hexeno fuese perfectamente selectivo a propileno tendríamos $\delta = 1$, mientras que en la práctica real sobre ZSM-5 obtenemos valores en torno a 0,72. Resulta interesante que δ sea relativamente independiente de la relación Si/Al del catalizador. Como vimos en el apartado 8.3, la zeolita CBV-28014 es la más selectiva a propileno, pero la menos selectiva a etileno y butenos de las ZSM-5 comerciales ensayadas. Por otro lado, las otras ZSM-5 producen más BTX, compensándose ambos efectos y resultando en una δ relativamente constante. Por otro lado, la zeolita Theta-1 resulta en un incremento estequiométrico δ claramente superior al obtenido con las zeolitas ZSM-5, en torno a 0,85, como consecuencia de su mayor selectividad a propileno y mayor rendimiento total a olefinas ligeras.

Por último, respecto al efecto de la presión parcial sobre δ , hemos visto que una menor presión parcial tiende a reducir la relación P/E, conduciendo a más etileno, menos butenos, y previniendo las reacciones secundarias de las olefinas ligeras. En consecuencia, δ aumenta al reducir la presión parcial, como se puede observar en la Figura 117a. Un efecto similar ocurre al

aumentar la temperatura, puesto que también se incrementa la contribución del craqueo monomolecular. En el caso del hexeno los efectos ocurren en el mismo sentido.

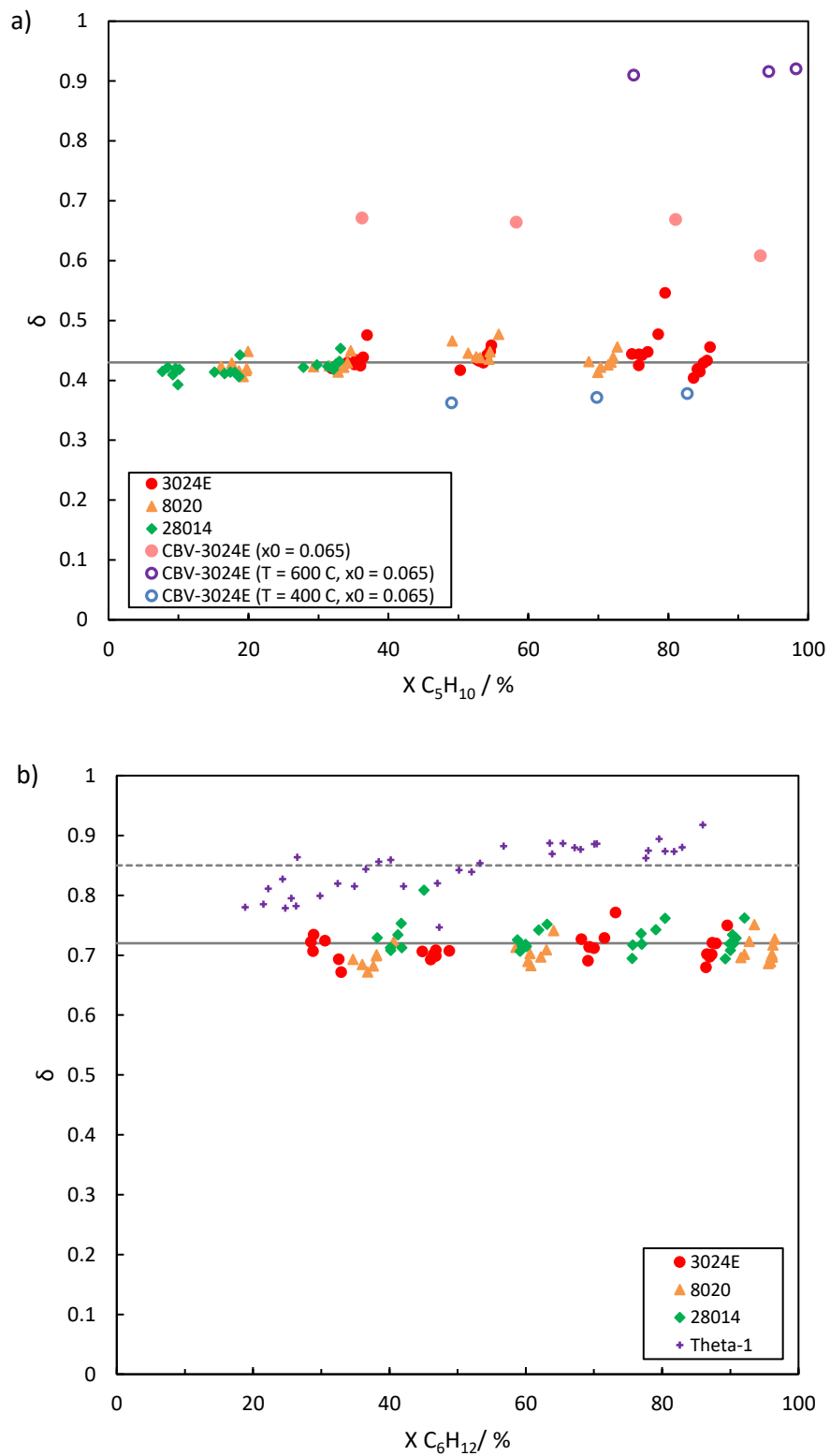


Figura 117. Incremento estequiométrico δ en la conversión de 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre diferentes zeolitas. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.

Craqueo de 1-hexeno

La Tabla 17 presenta los resultados de ajustar los diferentes modelos a los datos en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E, CBV-28014, Theta-1 y Treated Theta-1. Para no extender el documento con excesivas figuras, solo se representan los ajustes de los datos sobre Theta-1 a modo de ejemplo (Figura 118). El resto de materiales se han ajustado de manera análoga, con los resultados del ajuste apuntados en la Tabla 17. Se puede observar que considerar un término de segundo orden es contraproducente, pues predice un efecto demasiado fuerte de la presión parcial sobre la conversión de olefina. De hecho, las leyes potenciales convergen a órdenes de reacción parcial aparentes cercanos pero inferiores a la unidad.

Adviértase que en los experimentos se mantiene el caudal molar total en los experimentos y, por tanto, al modificar la concentración del alimento estamos modificando el $WHSV^{-1}$. Para una masa de catalizador dada, si la concentración del alimento aumenta, lo que se observa realmente es cierta disminución en la conversión, de acuerdo con órdenes de reacción parcial aparentes inferiores a 1. Estos resultados no tienen por qué ser contradictorios con que estén operando rutas de craqueo mono- y bimoleculares a nivel mecanístico. En concreto, las reacciones de craqueo están compuestas por una serie de pasos elementales (*e.g.* adsorción, β -escisión, desorción, *etc.* v. Figura 115) y podría ser que el paso limitante de la velocidad de reacción no fuese la β -escisión. Alternativamente, o adicionalmente, los órdenes aparentes inferiores a 1 sugieren que la cinética sigue una expresión más compleja.

En la Figura 118 podemos observar el ajuste de los datos de la Theta-1 a una cinética de primer orden, de manera análoga a como se hizo previamente con la zeolita CBV-3024E (sección 8.1). En este caso, se complicó el modelo considerando los efectos de la expansión a raíz del craqueo. Esto introduce una muy sutil dependencia del modelo con la presión parcial dado que x_0 y δ variarán. Para δ se han tomado unos valores promedio de los datos ajustados, diferentes a las dos presiones de alimentación, de acuerdo con el aparatado previo. Sin embargo, el impacto de introducir ϵ en el modelo es francamente pequeño dada la dilución empleada, incluso en el material Theta-1 que, recordemos, es el que el craqueo lleva a valores de δ mayores. En definitiva, considerar δ complica el modelo, no sólo por el hecho de tener que asignarle un valor a δ , sino también porque X ya no puede escribirse de forma explícita en función de τ_w , lo que obliga a un cálculo iterativo.

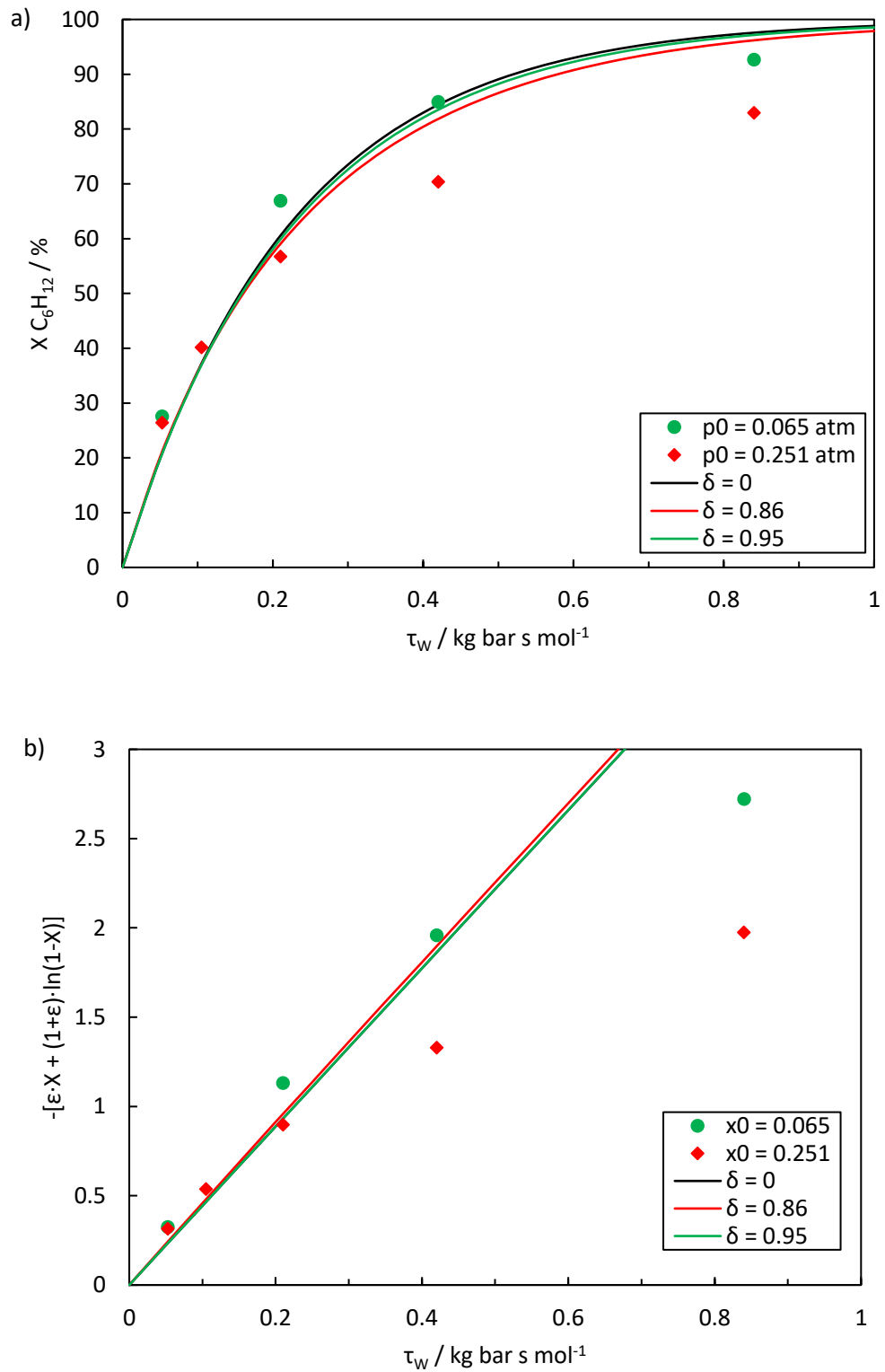


Figura 118. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre Theta-1 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

Tabla 17. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 1-hexeno a una cinética de primer orden empleando datos a dos presiones parciales de alimento. T = 500 °C, P = 1.013 bar. k_1 en mol kg⁻¹ bar⁻¹ s⁻¹.

CBV-3024E	CBV-28014	Theta-1	Treated Theta-1
$k_1 = 32.7 \pm 3.0$	$k_1 = 5.33 \pm 0.39$	$k_1 = 4.24 \pm 0.42$	$k_1 = 7.14 \pm 0.56$
RMSE = 0.0721 $R^2 = 0.8937$	RMSE = 0.0511 $R^2 = 0.9368$	RMSE = 0.0716 $R^2 = 0.9066$	RMSE = 0.0606 $R^2 = 0.8268$

En cualquier caso, observamos como un aumento en la presión parcial ejerce un efecto negativo sobre la conversión a un τ_w dado también sobre la Theta-1. Esto mismo ocurre también en el resto de materiales. Por ejemplo, en las Figuras 119 y 120 se presentan resultados con las zeolitas CBV-28014 y Treated Theta-1, respectivamente, con las que también se realizaron experimentos adicionales a presión parcial de alimento baja ($x_0 = 0.065$), pudiéndose observar este mismo efecto.

Se realizaron ajustes adicionales empleando un modelo potencial (ec. 20). Los resultados de dicho ajuste se recogen en la Tabla 18. Observamos cómo, efectivamente, los modelos convergen a ordenes parciales respecto del hexeno próximos a la unidad, pero ligeramente por debajo, apuntando al efecto ligeramente negativo de la presión parcial sobre la conversión a un tiempo de contacto τ_w dado. Como no podía ser de otro modo, el error cuadrático medio del modelo potencial ajustado es menor, dado que éste es capaz de reproducir un mayor abanico de dependencias, incluida la cinética de primer orden. Sin embargo, la inclusión de un segundo parámetro también lleva a una mayor incertidumbre en los parámetros estimados dado el limitado número de puntos disponibles. Por último, hay que recordar que el modelo potencial no responde a un mecanismo catalítico particular, más cuando se obtienen órdenes parciales que no corresponden a fracciones simples, lo que puede sugerir la existencia de diferentes procesos contribuyendo a la cinética observada. En la Figura 127 se representan los modelos ajustados. Al realizar estos ajustes, nos damos cuenta de que la ley potencial puede capturar el efecto de la presión parcial a conversiones bajas, pero realmente los datos se desvían más a conversiones elevadas (*e.g.* Figura 127 c). Esto puede sugerir que la cinética está regida por una ley de tipo hiperbólico y/o que está ligeramente afectada por limitaciones termodinámicas, aspectos estos que se discuten en apartados posteriores de este capítulo.

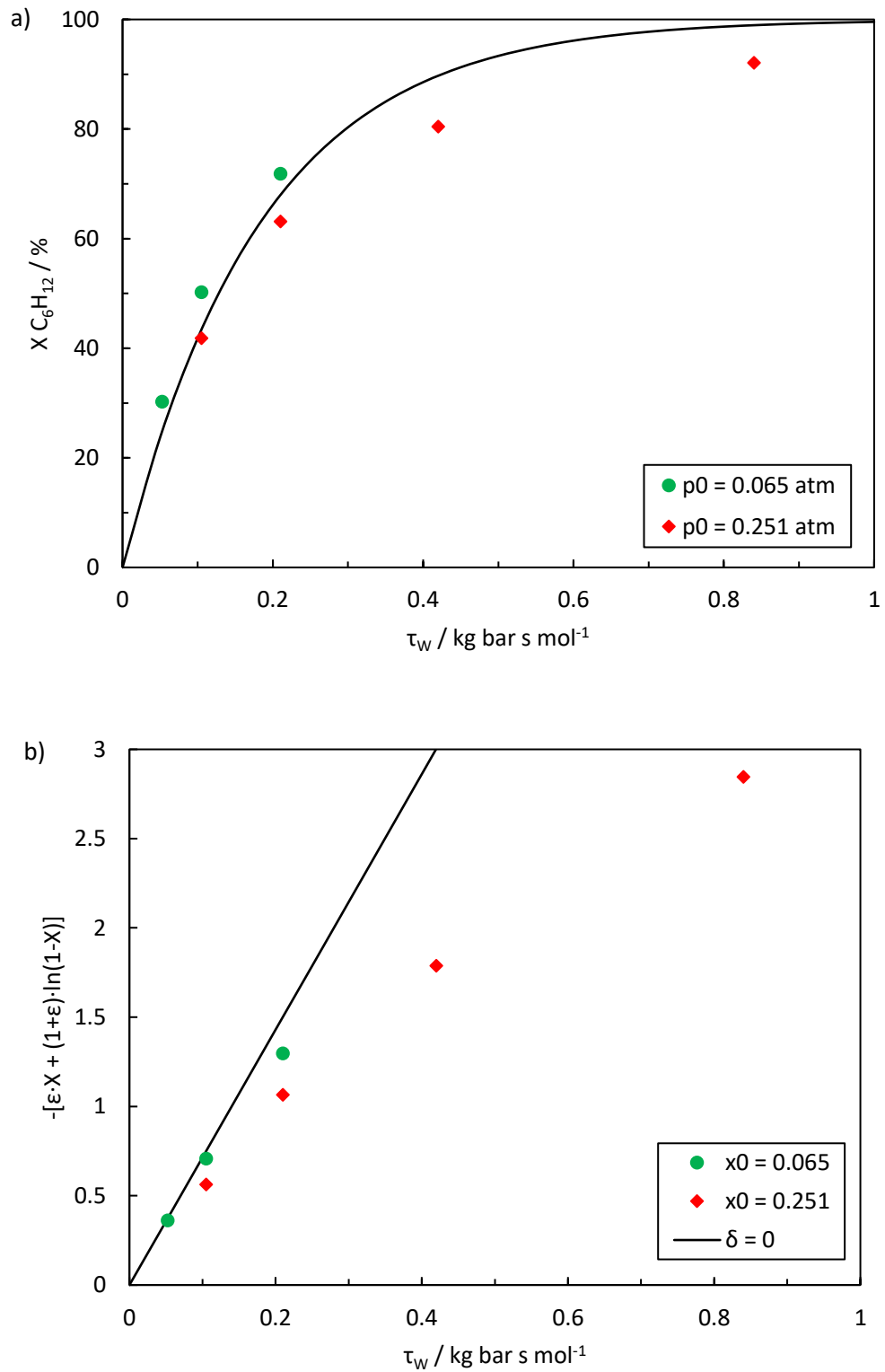


Figura 119. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre CBV-28014 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

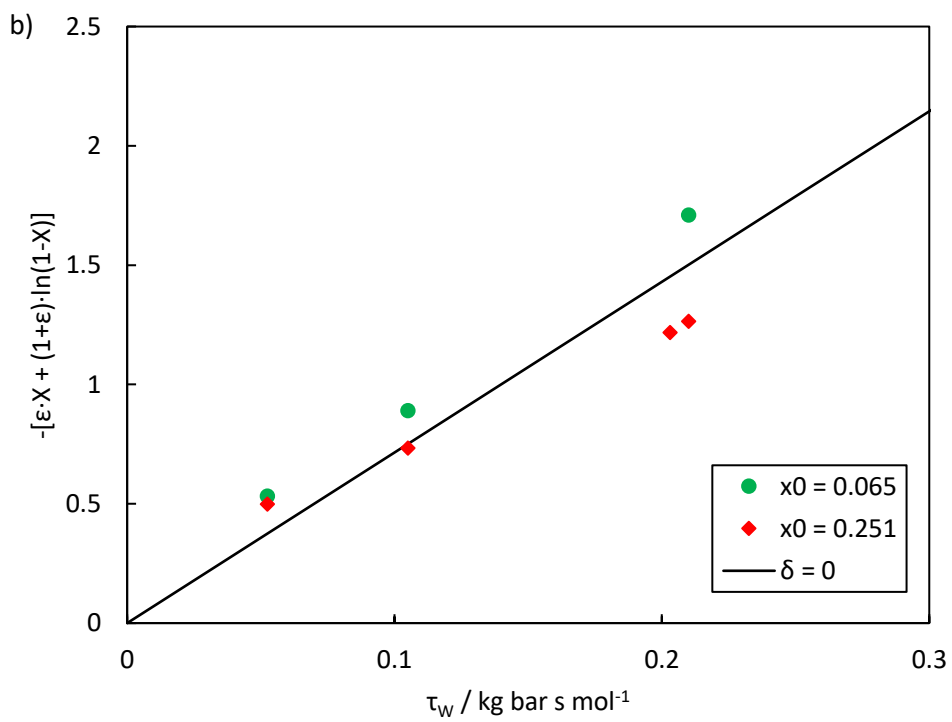
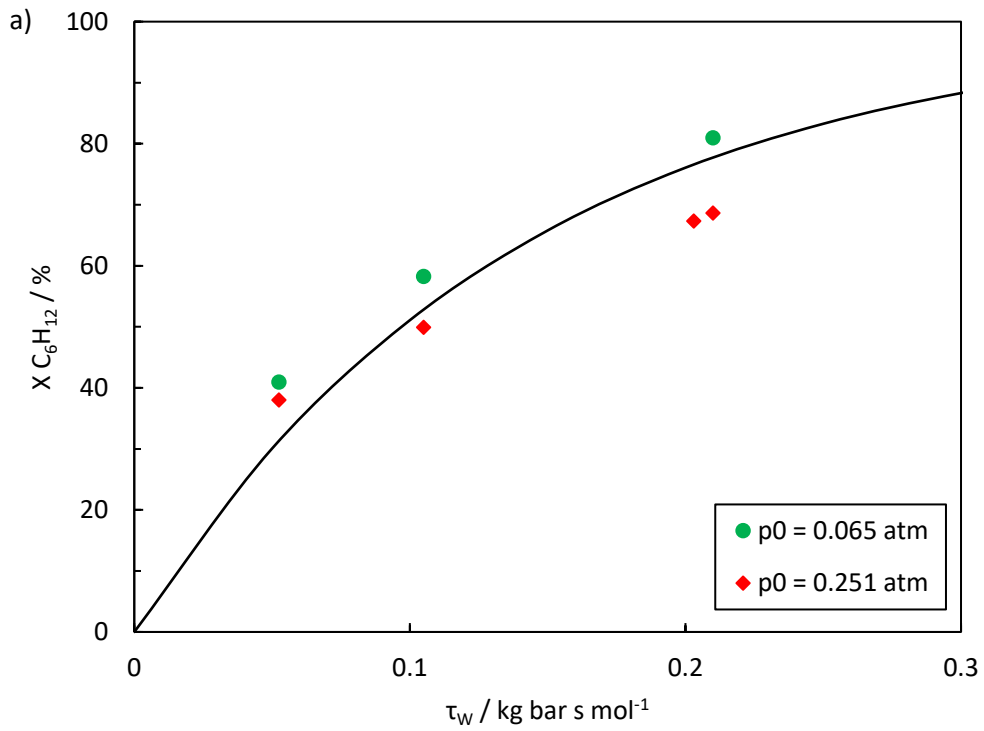


Figura 120. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre Treated Theta-1 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

Tabla 18. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 1-hexeno a una ley cinética potencial.
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$. k_n en $\text{mol kg}^{-1}\text{ bar}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

CBV-3024E	CBV-28014	Theta-1	Treated Theta-1
$k_n = 16.0 \pm 2.7$ $n = 0.74 \pm 0.06$	$k_n = 3.8 \pm 1.0$ $n = 0.87 \pm 0.10$	$k_n = 4.5 \pm 1.6$ $n = 1.02 \pm 0.14$	$k_n = 5.2 \pm 1.5$ $n = 0.88 \pm 0.11$
RMSE = 0.0385 $R^2 = 0.9696$	RMSE = 0.0453 $R^2 = 0.9504$	RMSE = 0.0715 $R^2 = 0.9069$	RMSE = 0.0552 $R^2 = 0.8562$

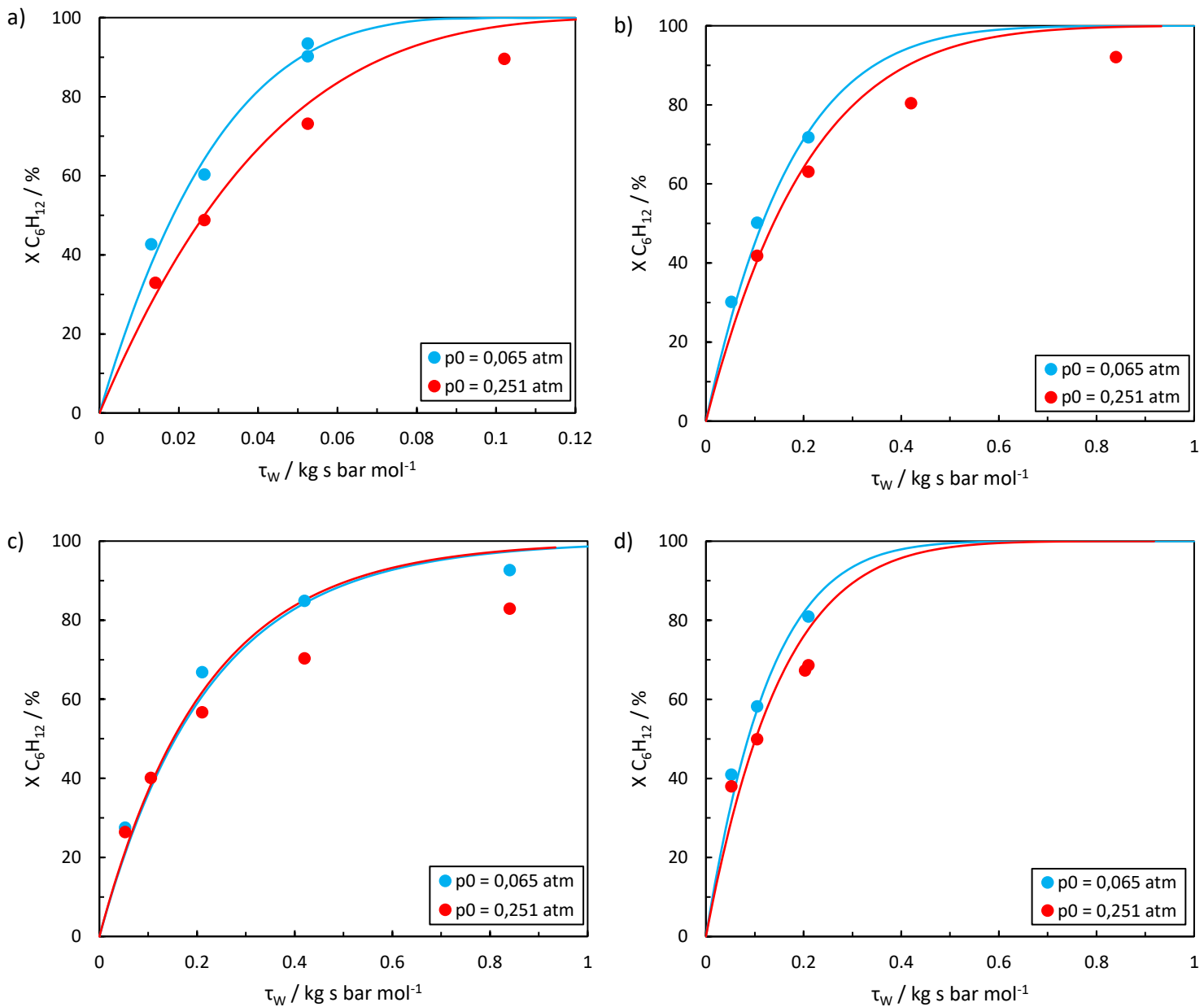


Figura 121. Regresión no lineal de una ley cinética potencial (ec. 21) a los resultados de conversión de 1-hexeno sobre a) CBV-3024E, b) CBV-28014, c) Theta-1 y d) Treated Theta-1. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$. Los parámetros de ajuste se recogen en la Tabla 18.

Craqueo de 2-penteno

Curiosamente, en contra de lo que se podría haber pensado, el craqueo de 2-penteno sobre los distintos catalizadores se ajusta muy bien a una cinética de primer orden (Figura 120). Los parámetros de ajuste se recogen en la Tabla 19. Esto es sorprendente, por un lado, porque el craqueo de 1-hexeno, aun cuando desde el punto de vista mecanístico estaría mucho más basado en el craqueo monomolecular, ya muestra desviaciones respecto de una cinética de primer orden, como acabamos de ver. Por otro lado, resulta claro que el craqueo de penteno ha de transcurrir en gran medida a través de un mecanismo de oligomerización-craqueo, el cual cabría esperar que tuviese una cinética más sensible a la presión parcial de alimento. Además, el 2-penteno estaría más afectado por las restricciones termodinámicas, de haberlas, que el 1-hexeno (v. apartado 10.7). No obstante, sólo la zeolita CBV-3024E fue ensayada a dos presiones parciales de alimento diferentes, y ya vimos en el apartado 7.2 que la descripción mediante un modelo de primer orden no es totalmente perfecta en este caso. Así, resulta claro que la presión del alimento tiene un efecto sutil sobre la conversión a un τ_w , efecto que pasará inadvertido fácilmente si sólo realizamos los experimentos de craqueo a una presión parcial de alimento dada. En el resto del capítulo se discuten posibles causas de este efecto negativo sutil de la presión parcial del alimento sobre la conversión a un τ_w dado.

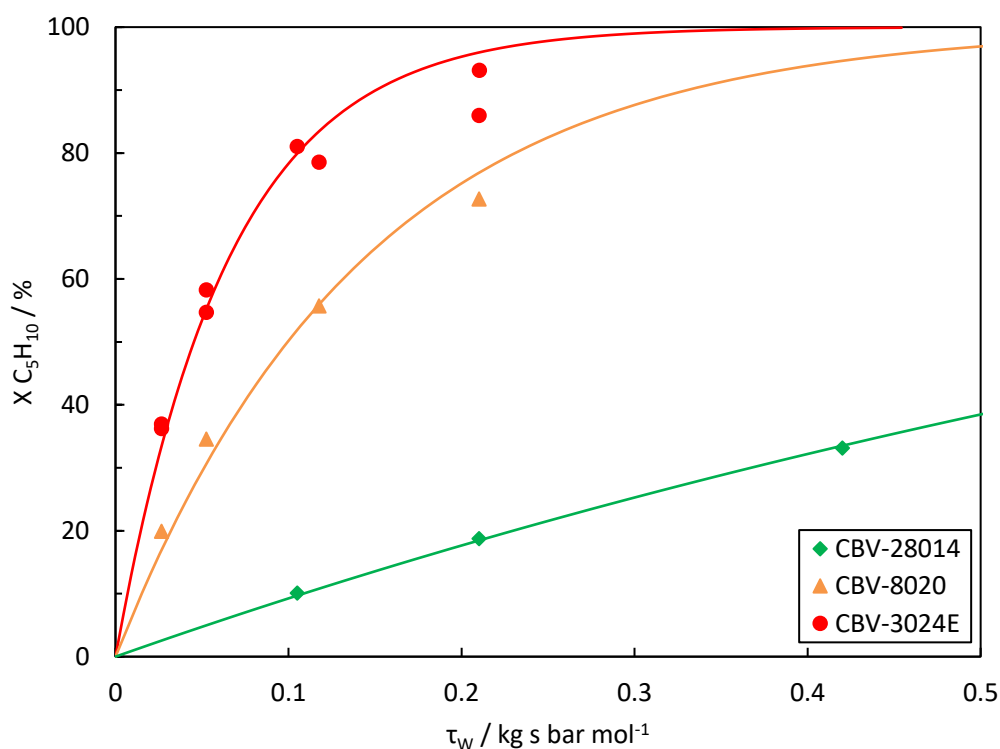


Figura 122. Ajuste de la conversión de 2-penteno sobre diferentes catalizadores a una cinética de primer orden.
T = 500 °C, P = 1.013 bar.

Tabla 19. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 2-penteno a modelos de primer orden.
T = 500 °C, P = 1.013 bar. k_1 en mol kg⁻¹ bar⁻¹ s⁻¹.

CBV-3024E	CBV-8020	CBV-28014
$k_1 = 15.3 \pm 0.9$	$k_1 = 6.97 \pm 0.45$	$k_1 = 0.971 \pm 0.013$
RMSE = 0.0454	RMSE = 0.0325	RMSE = 0.0037
$R^2 = 0.9519$	$R^2 = 0.9739$	$R^2 = 0.9985$

10.3. Difusión externa (pellet)

Para evaluar la presencia de limitaciones a la transferencia de materia externas en los resultados de craqueo catalítico, estimamos el coeficiente de materia externo, k_c , a partir de la correlación de Frössling (161):

$$Sh = 2 + 0.6 Sc^{0.6} Re^{0.66} \quad (21)$$

de donde

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{d_p} \quad (22)$$

Con el fin de ser conservativos en las estimaciones, consideramos la máxima resistencia posible ($Re = 0$, $Sh = 2$) y el mayor diámetro de pellet (d_p) posible de 0.5 mm. Estimaciones más precisas apuntan a valores de $Re = 2.6$ y Sh de 2.3-2.7, aunque al no tener en cuenta efectos de contradifusión parece más adecuado considerar un $Sh = 2$. Las difusividades del 1-hexeno en helio y del 2-penteno en helio se estimaron a partir de la correlación de Fuller, Schettler y Giddings (224):

$$D_{AB} = \frac{0.01 T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{P \left(\sum v_A^{1/3} + \sum v_B^{1/3} \right)^2} \quad (23)$$

donde v_A y v_B son parámetros del modelo, característicos de los volúmenes de difusión atómicos del 1-hexeno o 2-penteno y del helio, respectivamente.

A partir de un balance de material aplicado a la película de gas alrededor del pellet podemos estimar la diferencia en concentración de hexeno a través de dicha capa:

$$\Delta c_{\text{film}} = c_A - c_{AS} = \frac{r}{S_p k_c} \quad (24)$$

donde r es la velocidad de reacción de hexeno y c_{AS} es la concentración de hexeno en la superficie del pellet. Estimamos el máximo valor de r a partir de los resultados con el WHSV⁻¹ más corto.

$$r = \frac{-(\varepsilon \cdot X + (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X))}{W/F_{\text{olefina},0}} \approx \frac{-\ln(1 - X)}{W/F_{\text{olefina},0}} \approx \frac{X}{W/F_{\text{olefina},0}} \quad (25)$$

Los pellets se consideraron esferas, las cuales ofrecerían el menor valor de la relación superficie/volumen para una masa de catalizador dada. La densidad aparente del pellet, ρ_p , se consideró en 1000 kg m⁻³ dada la baja presión de pelletizado empleada, resultando en una superficie externa específica del pellet, S_p , de 12 m² kg⁻¹.

En la Tabla 3 se presentan los cálculos de la transferencia de materia externa en el craqueo de 1-hexeno. Se puede observar cómo, efectivamente, la difusión de materia externa podría estar limitando las velocidades de craqueo observadas en cierta extensión, especialmente para la zeolita más activa CBV-3024E. En tal caso, la concentración en la superficie del pellet podría ser en torno a un 20-30 % inferior a la que habría en un proceso controlado únicamente por la cinética de la reacción. Sobre las zeolitas menos activas CBV-28014 y Theta-1, dicha disminución sería menor, en torno a un 5 %. En el caso del 2-penteno, la menor velocidad de craqueo sobre un mismo material y velocidad de difusión comparable, haría que las restricciones difusionales fuesen menos relevantes al craquear este alimento (v. Tabla 21).

Tabla 20. Cálculo de las limitaciones difusionales externas e internas en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C. La difusividad se estimó en $D_{AB} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, resultando en un coeficiente de transporte $k_c = 0.57 \text{ m s}^{-1}$.

Catalyst	x_{A0}	$X / \%$	$r / \text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	$c_{A0} / \text{mol m}^{-3}$	$c_{AS} / \text{mol m}^{-3}$	$\Delta c_{\text{film}} / \text{mol m}^{-3}$	$\Delta c_{\text{film}}/C_0$	$D_{TA}^e / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	C_{WP}	$\text{TOF}_{ap} / \text{s}^{-1}$
CBV-3024E	0.251	32.9	5.87	3.95	3.73	0.86	22 %	6.80E-06	13.7	7.0
CBV-28014	0.251	45.1	1.08	3.95	3.91	0.15	4 %	6.80E-06	2.5	10.0
Theta-1	0.251	26.4	1.26	3.95	3.90	0.19	5 %	6.80E-06	2.9	4.2
Treated Theta-1	0.251	38.0	1.81	3.95	3.88	0.26	7 %	6.80E-06	4.2	6.8
CBV-3024E	0.065	42.7	2.13	1.02	0.72	0.31	31 %	6.80E-06	19.1	2.7
CBV-28014	0.065	30.2	0.37	1.02	0.97	0.05	5 %	6.80E-06	3.4	3.1
Theta-1	0.065	27.6	0.34	1.02	0.97	0.05	5 %	6.80E-06	3.1	1.1
Treated Theta-1	0.065	40.9	0.50	1.02	0.95	0.07	7 %	6.80E-06	4.5	1.9

Vistos los resultados, se realizaron experimentos modificando el caudal total en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E. En la Figura 123 se presentan resultados con el caudal total habitual (rojo) y reduciendo dicho caudal a la mitad (azul). Los resultados son similares en ambos casos sugiriendo que las limitaciones difusionales externas son poco relevantes en las condiciones de funcionamiento habituales. No obstante, este tipo de tests (225,226) han sido criticados porque a bajos caudales la dependencia del coeficiente de transferencia de materia con el caudal es débil. De hecho, si, tal como apuntábamos arriba, el número de Sherwood para el caudal habitual está en torno a 2.3-2.7, al reducir el caudal a la mitad el módulo sólo cambiaría a 2.2-2.4, menos de un 15 %. En términos de la Ec. 4, esto implica que el ΔC_{film} apenas habría aumentado un 5-12 %. Resulta así evidente que los tests experimentales requieren de una precaución especial a escala de laboratorio.

Con vistas a nuestros resultados, los valores de $\Delta C_{\text{film}}/C_0$ sugieren que, efectivamente, a los caudales habituales empleados, la conversión observada puede ser ligeramente inferior a la que debería ser en condiciones ideales. No obstante, los resultados de la Tabla 20 son un límite superior fruto de cálculos muy conservativos. Además, adviértase que la difusión externa debería de afectar de forma diferente los resultados a grados de conversión altos (velocidad de reacción baja y por tanto menos restricciones difusionales) y bajos (alta velocidad de reacción y más relevancia pueden tener las limitaciones difusionales, Tabla 20). En definitiva, estos resultados pueden estar contribuyendo en parte a los órdenes de reacción parcial aparentes observados por debajo de la unidad (Tabla 17). En concreto, al aumentar la presión parcial aumenta la velocidad de reacción (Tabla 20). En principio, este aumento debería ser proporcional a la presión parcial si la cinética es de primer orden, pero en presencia de limitaciones difusionales externas $\Delta C_{\text{film}}/C_0$ aumenta al aumentar C_0 (e.g. de 22 a 31 % en la Tabla 20), contribuyendo a que el orden parcial aparente sea menor que la unidad.

Tabla 21. Cálculo de las limitaciones difusionales externas e internas en el craqueo de 2-penteno a 500 °C. La difusividad se estimó en $D_{AB} = 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, resultando en un coeficiente de transporte $k_c = 0.63 \text{ m s}^{-1}$.

Catalyst	X_{A0}	X / %	$r / \text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	$C_{A0} / \text{mol m}^{-3}$	$C_{AS} / \text{mol m}^{-3}$	$\Delta C_{\text{film}} / \text{mol m}^{-3}$	$\Delta C_{\text{film}}/C_0$	$D_{TA}^e / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	C_{WP}	$\text{TOF}_{ap} / \text{s}^{-1}$
CBV-3024E	0.290	36.9	4.055	4.58	4.46	0.54	12 %	7,47E-06	7,4	5.0
CBV-3024E	0.065	36.2	0.888	1.02	0.91	0.12	12 %	7,47E-06	7,3	1.1
CBV-8020	0.290	19.9	2.186	4.58	4.51	0.29	6 %	7,47E-06	4,0	3.4
CBV-28014	0.290	10.1	0.280	4.58	4.57	0.04	0.8 %	7,47E-06	0,5	2.1

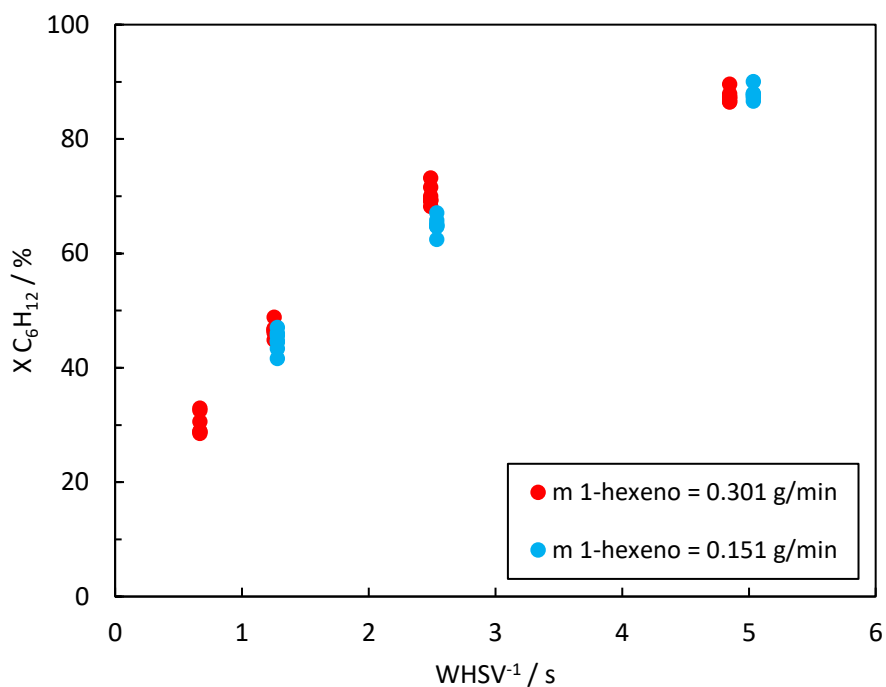


Figura 123. Efecto del caudal total sobre la conversión de 1-hexeno sobre CBV-3024E.
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

10.4. Difusión interna (pellet)

Además de las restricciones difusionales externas, el transporte de materia en los macro- y mesoporos del pellet también puede limitar la velocidad de reacción observada. La presencia de limitaciones de este tipo puede juzgarse empleando el criterio de Weisz-Prater:

$$C_{WP} = \frac{r \rho_p R_p^2}{D_{TA}^e C_{AS}} \quad (26)$$

donde D_{TA}^e es la difusividad efectiva de la olefina alimentada dentro del pellet. Así, vemos que el numerador es proporcional a la velocidad de reacción, mientras que el denominador es del orden de la velocidad de difusión, de modo que, en ausencia de limitaciones difusionales, $C_{WP} \ll 1$. Los pellets de zeolita prensada a menudo exhiben diámetros de poro en el rango de los cientos de nm (158). En dichas condiciones, la difusión Knudsen, además de la difusión molecular, adquiere relevancia (Figura 124). Asumiendo un radio de poro de 300 nm, la difusividad Knudsen se puede estimar de acuerdo con la teoría del gas ideal:

$$D_{KA} = 3.068 R_{\text{pore}} \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (27)$$

y la difusividad de transición en los poros se puede aproximar con la ecuación de Bosanquet (161):

$$\frac{1}{D_{TA}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (28)$$

Esta difusividad de transición necesita ser corregida por la porosidad, $\bar{\epsilon}$, y la tortuosidad, τ , del pellet, para la cual se emplearon estimaciones groseras de 0.5 y 4, respectivamente:

$$D_{TA}^e = \frac{\bar{\epsilon}}{\tau} D_{TA} \quad (29)$$

Las Tablas 20 y 21 también presentan los resultados del criterio de Weisz-Prater para la transferencia de materia interna. Observamos como dicho módulo toma valores alarmantemente altos, superiores a la unidad en muchos de los experimentos. Incluso en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-28014 y Theta-1 $C_{WP} \gg 1$. En el craqueo de 2-penteno sobre un catalizador dado, C_{WP} toma valores algo inferiores, puesto que la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador es inferior, pero en ningún caso $C_{WP} \ll 1$. Estos resultados apuntan a un uso poco eficiente de la masa de catalizador cargada para la reacción de craqueo. En consecuencia, se realizaron experimentos disminuyendo el tamaño de pellet y manteniendo la presión y tiempo de prensado. Los resultados se presentan en la Figura 125. Los resultados muestran que la velocidad de reacción aumenta apreciablemente al reducir el tamaño de partícula. Ello evidencia la presencia de importantes limitaciones de transferencia de materia intrapartícula. Más importante, la Figura 126 muestra que la selectividad no está afectada tras variar el tamaño de partícula a un nivel de conversión dado. Solamente se observa un mínimo descenso (<0.1 %) en los rendimientos a tolueno y xilenos, lo que podría sugerir que estos compuestos voluminosos se forman de manera más favorables en los mesoporos intercrystalinos, en los cuales los efectos de selectividad de forma de la zeolita son menores. En el craqueo de 2-penteno estas diferencias son todavía menores, y es que, como analizamos más abajo, el craqueo de penteno está comparativamente menos limitado por la transferencia de materia interna, aunque como evidencia la Figura 125, es también muy relevante.

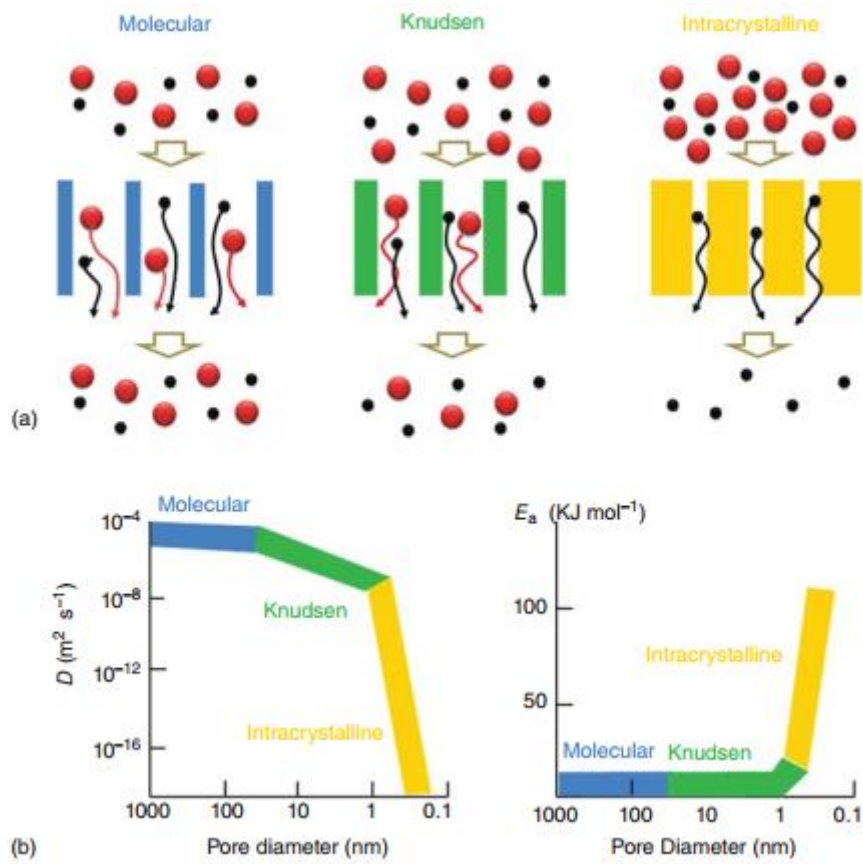


Figura 124. a) Ilustración del efecto del tamaño de poro sobre la difusión de moléculas de distinto tamaño. b) Efecto del diámetro de poro sobre la difusividad y la energía de activación de la difusión (103).

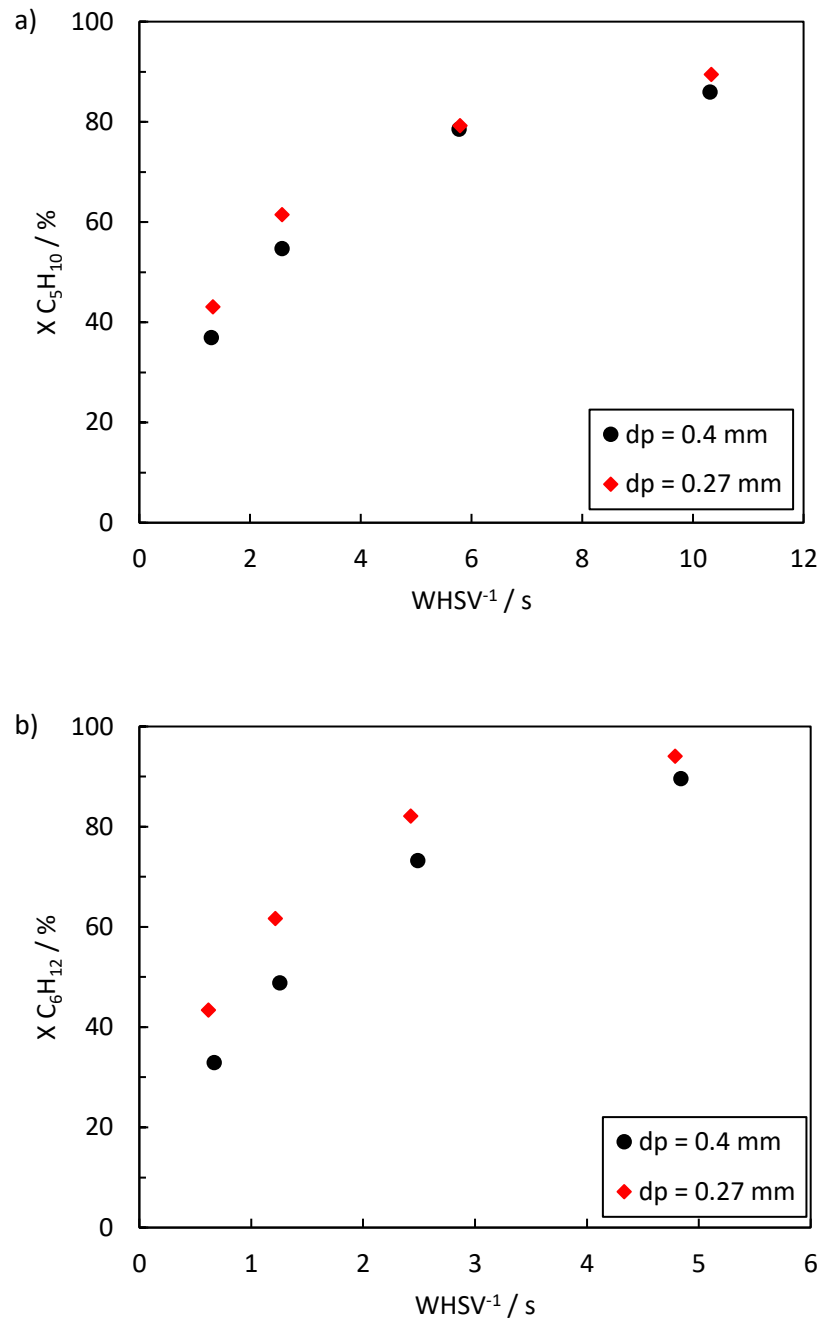


Figura 125. Efecto del tamaño de pellet sobre la conversión de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre CBV-3024E. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.

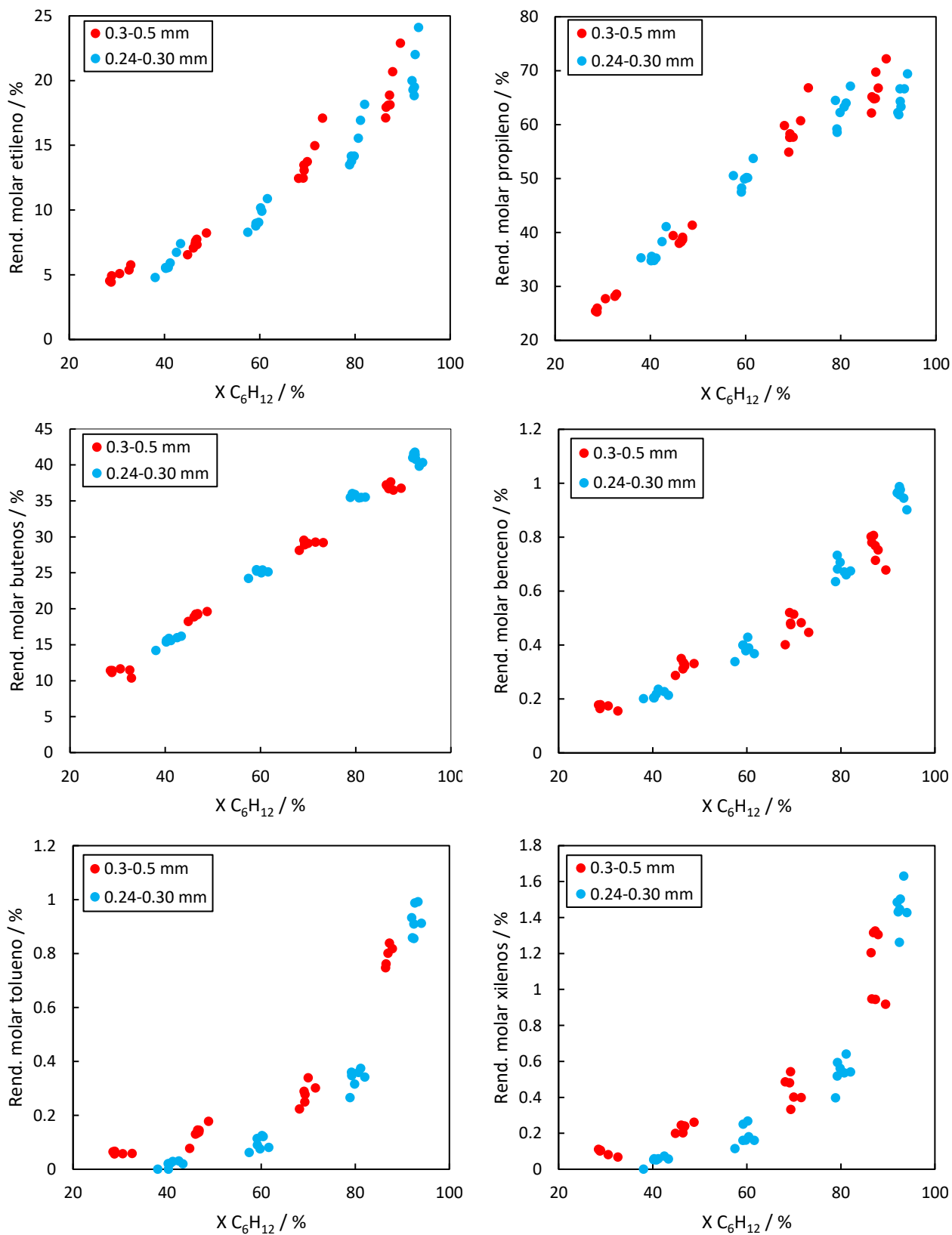


Figura 126. Efecto del tamaño de pellet sobre la selectividad en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

A continuación, vamos a intentar aprovechar estos resultados experimentales (Figura 125) con el fin de evaluar cuan afectadas están realmente las velocidades aparentes observadas en el proceso. Para ello, estudiaremos el proceso de reacción y difusión simultáneamente dentro de una partícula. Para más detalles del desarrollo se pueden consultar obras de ingeniería de catalizadores, como (161, 227).

Asumimos que la partícula de catalizador es esférica y planteamos un balance de materia en estado estacionario al componente R (penteno o hexeno) a un volumen diferencial de volumen de la corteza esférica entre los radios r y $r+\Delta r$:

$$4\pi r^2 N_R|_r - 4\pi r^2 N_R|_{r+\Delta r} - (k\rho_p p_R)4\pi r^2 \Delta r = 0 \quad (30)$$

donde el término entre paréntesis representa la velocidad de reacción por unidad de volumen de pellet, que ya se ha asimilado a una cinética de primer orden. Tomando el límite cuando Δr tiende a cero tenemos el balance diferencial:

$$-\frac{d(r^2 N_R)}{dr} - r^2 k\rho_p p_R = 0 \quad (31)$$

si, como aproximación, admitimos que la difusión de R se puede asimilar a un proceso de contradifusión equimolar, la densidad de flujo molar viene dada por la ley de Fick:

$$N_R = -D_{TA}^e \frac{dc_R}{dr} \quad (32)$$

Adviértase que la densidad de flujo está referida a toda el área del pellet (conteniendo poros y sólido). Sustituyendo esta expresión en el balance de materia, considerando condiciones isotermas, e integrando con las condiciones de contorno adecuadas ($c_R = c_{RS}$ constante en la superficie del pellet y el flujo es nulo en el centro del pellet), se obtiene la solución:

$$c_R = c_{RS} \frac{\sinh(\phi\omega)}{\omega \sinh(\phi)} \quad (33)$$

siendo ω la posición adimensional, $\omega = r/R_p$, y ϕ el módulo de Thiele, que para la cinética de primer orden toma la forma:

$$\phi = R_p \sqrt{\frac{k\rho_p RT}{D_{TA}^e}} \quad (34)$$

A efectos prácticos, es útil trabajar con un factor de eficacia, η , que nos informe de cuan bien aprovechado está realmente el pellet del catalizador desde el punto de vista de la velocidad de reacción. Este se define como la relación entre la velocidad de reacción observada en el pellet en conjunto, v_{obs} (mol s^{-1}), respecto de la máxima velocidad de reacción que podría alcanzarse, esto es, cuando la concentración en todos sus poros fuese la misma que en la superficie del pellet, v_{max} (mol s^{-1}):

$$\eta = \frac{v_{obs}}{v_{max}} = \frac{\int_0^{R_p} k_p p_R 4\pi r^2 dr}{(k_p p_{RS}) \left(\frac{4}{3} \pi R_p^3\right)} \quad (35)$$

resolviendo la ecuación anterior para la geometría esférica considerada resulta:

$$\eta = f(\phi) = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right] \quad (36)$$

Con este resultado, podemos comparar los resultados obtenidos a los dos tamaños de pellet:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\eta_1 \cdot v_{max,1}}{\eta_2 \cdot v_{max,2}} \equiv \frac{k_{obs,1}}{k_{obs,2}} = \frac{f(\phi_1)}{f(\phi_2)} \quad (37)$$

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{R_{p1}}{R_{p2}} \quad (38)$$

donde k_{obs} toma la forma que se ha venido empleando:

$$k_{obs} = - \frac{\varepsilon \cdot X + (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X)}{\frac{W}{F_{R,0}} p_{R,0}} \quad (10)$$

el cual es un sistema no lineal con dos ecuaciones y dos incógnitas. La solución se muestra en la Tabla 22 tras resolver para cada par de puntos a un $WHSV^{-1}$ dado (aunque esta elección es irrelevante si los datos se ajustan al modelo). Por último, podemos estimar la constante cinética (aparente) no afectada por problemas de difusión como

$$k = \frac{k_{obs}}{\eta} \quad (39)$$

así como la difusividad efectiva D_{TA}^e a partir de la definición del módulo de Thiele (ec. 35).

Tabla 22. Análisis de los resultados de conversión de 1-hexeno y 2-penteno tras variar el tamaño de partícula del catalizador (condiciones en Figura 125).

1-hexeno												
WHSV ⁻¹ / s	d _{p1} / m	d _{p2} / m	X ₁ / %	X ₂ / %	k _{obs.1} / ^a	k _{obs.2} / ^a	ϕ ₁	ϕ ₂	η ₁	η ₂	k / ^a	D _{TA} ^e / m ² s ⁻¹
0.7	0.4	0.27	32.9	43.4	29.2	45.6	>10*	*	<27%*	*	>108*	<2.7E-06*
1.3	0.4	0.27	48.8	61.6	26.5	39.8	>10*	*	<27%*	*	>98*	<2.5E-06*
2.5	0.4	0.27	73.2	82.1	27.2	36.9	6.6	4.4	39%	52%	70.3	4.1E-06
4.8	0.4	0.27	89.6	94.1	24.7	31.5	4.2	2.9	54%	69%	45.6	6.5E-06

2-penteno												
WHSV ⁻¹ / s	d _{p1} / m	d _{p2} / m	X ₁ / %	X ₂ / %	k _{obs.1} / ^a	k _{obs.2} / ^a	ϕ ₁	ϕ ₂	η ₁	η ₂	k / ^a	D _{TA} ^e / m ² s ⁻¹
1.3	0.4	0.27	36.9	43.1	17.9	21.5	3.1	2.1	66%	79%	27.1	7.2E-06
2.6	0.4	0.27	54.7	61.5	15.7	19.0	3.2	2.2	65%	78%	24.3	6.0E-06
5.8	0.4	0.27	78.6	79.2	14.0	14.2	0.7	0.5	97%	99%	14.4	7.4E-05
10.3	0.4	0.27	86.0	89.5	10.0	11.5	2.4	1.6	75%	86%	13.4	5.9E-06

^amol s⁻¹ bar⁻¹ kg⁻¹; * v. Figura 127.

Los cálculos marcados con * en la tabla requieren cierta puntualización. A la hora de resolver el sistema, nos encontramos con que la ratio k_{obs1}/k_{obs2} es, dentro de lo que puede atribuirse al cambio del tamaño de pellet, muy elevada, y que el cero de la ecuación es muy sensible a la ratio k_{obs1}/k_{obs2} . Para hacernos una idea, la ecuación a resolver se puede escribir en función de una variable, ϕ_1 :

$$F(\phi_1) = \frac{k_{obs,1}}{k_{obs,2}} - \frac{f(\phi_1)}{f\left(\frac{R_{p2}}{R_{p1}} \phi_1\right)} \quad (40)$$

y podemos representar $F(\phi_1)$ para hallar gráficamente el cero de F. Esto se ha hecho para los dos puntos a los tiempos de contacto más corto con 1-hexeno, cuyo resultado se muestra en la Figura 127. Podemos ver como la función decrece muy lentamente para valores de ϕ_1 a partir de 10-100, estando el valor de F relativamente próximo a cero (dentro del error experimental que podemos tener para la ratio k_{obs1}/k_{obs2}). Así, más que los valores correspondientes al cero de F, es posible que el módulo de Thiele real se encuentre en el orden de 10, para los que el factor de eficacia puede ser del orden de $\eta_1 \approx 10\%$. En efecto, cuando se realiza el estudio de los datos del 2-penteno el error estándar del parámetro ϕ_1 ajustado es mucho menor, tal como evidencia el gráfico de F en la Figura 127. En este caso la eficacia del pellet de 0.4 mm estaría en torno al 66 %, aumentando a un 79 % al reducir su diámetro a 0.27 mm. Asimismo, la estimación

de la difusividad de transición efectiva en el pellet es del orden de los $7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ estimados anteriormente (Tabla 21). De hecho, conociendo la difusividad efectiva del reactante dentro del pellet y la velocidad observada del proceso habría permitido estimar la constante cinética de la reacción química sin necesidad de variar el tamaño de pellet:

$$\phi = R_p \sqrt{\frac{k_{\text{obs}} / \eta(\phi) \rho_p RT}{D_{TA}^e}} \quad (41)$$

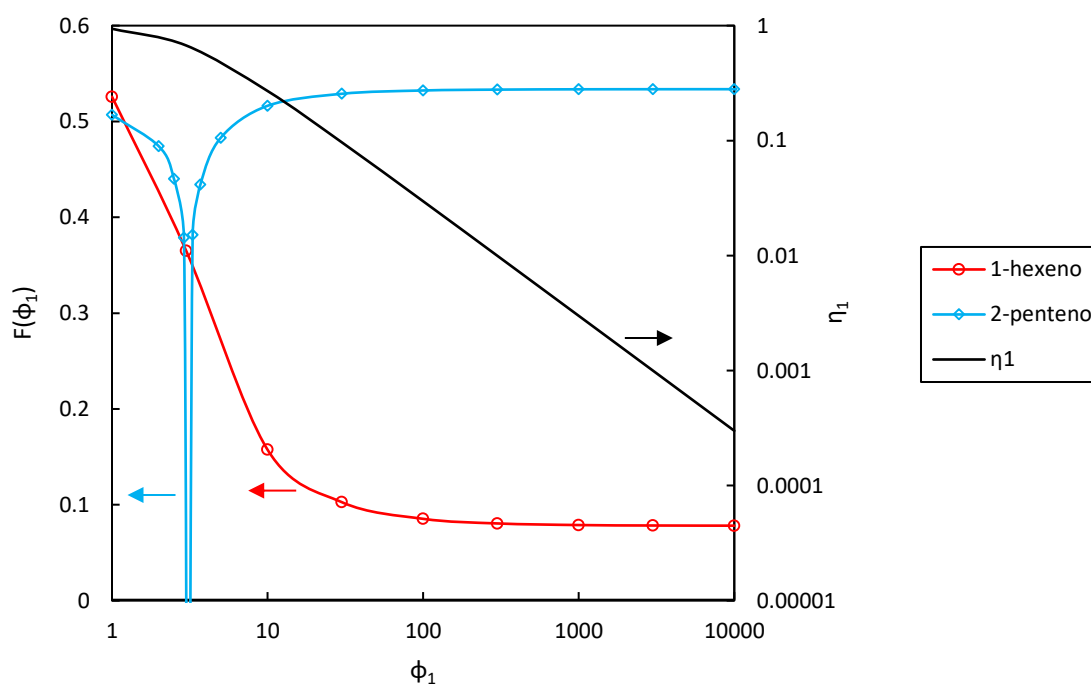


Figura 127. Solución gráfica de la ecuación $F(\phi) = 0$ para 1-hexeno y 2-penteno con los datos a tiempos de contacto más cortos de la Tabla 22.

En cualquier caso, los resultados de la tabla son muy ilustrativos. Podemos ver que los factores de eficacia de los pellets son bajos, tanto para el caso de 1-hexeno como de 2-penteno. Esto se debe a que la constante cinética real, k , es muy elevada en el craqueo de ambas olefinas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Así, el valor real de la constante cinética aparente del craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E puede situarse por encima de $100 \text{ mol s}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, frente al valor de $29.2 \text{ mol s}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ observado al tiempo de contacto más corto (Tabla 22). En el caso de 2-penteno, la constante cinética aparente real estaría en torno a 27 frente a los $17.9 \text{ mol s}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ observados.

Como ejercicio, podemos calcular qué tamaño de pellet habría que emplear para alcanzar una eficacia dada, por ejemplo, del 95 %.

$$\eta = 0.95 = f(\phi_{0.95}) \quad (42)$$

Los resultados se presentan en la Tabla 23. Vemos como con esta zeolita serían necesarios tamaños de pellet muy pequeños para lograr una eficacia intrapartícula elevada. Más todavía, en el caso del 1-hexeno estamos hablando de valores micrométricos (*e.g.* 16 μm). Estos valores ya son del orden del tamaño de cristal, lo que los hace impracticables. Además, tamaños de cristal tan pequeños pueden causar problemas de manejo (arrastre, pérdida de carga, *etc.*).

Tabla 23. Diámetros de partícula estimados para lograr una eficacia determinada en la conversión de 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) y 2-penteno ($x_0 = 0.290$) a 500 °C sobre CBV-3024E.

Alimento	$\phi_{0.95}$	$\phi_{0.99}$	d_p ($\eta = 95\%$) / mm	d_p ($\eta = 99\%$) / mm
2-penteno	0.899	0.390	0.12	0.05
1-hexeno*	0.899	0.390	0.036	0.016

* Considerando que $\phi(d_p = 0.4 \text{ mm}) = 10$.

En la práctica, no obstante, trabajar con factores de eficacia bajos no es inviable, todo dependerá del coste de preparación del catalizador, de su tiempo vida y del resto de consideraciones que entran en el diseño de catalizador técnico empleado en la práctica industrial, todo ello dentro de la economía del proceso químico (228). De hecho, la mayoría de catalizadores reales operan con factores de eficacia considerablemente por debajo de la unidad y a TOF de 1 s^{-1} o inferiores (159-161). A TOF mayores la estructura del catalizador técnico puede no ser intercambiar materia a velocidades suficientemente elevadas como para hacer un uso eficaz del mismo. Por el contrario, a TOF inferiores la eficacia del componente catalítico suele ser elevada y se podría conseguir un cuerpo técnico con una mayor actividad específica.

Así, otra posibilidad sería ajustar convenientemente la dilución de la zeolita en el catalizador de craqueo. La tendencia en los últimos años ha sido a aumentar la concentración de zeolita (especialmente en el caso de catalizadores selectivos a olefinas ligeras, en los que la ZSM-5 puede exceder fácilmente el 15-25 wt.%). Sin embargo, nada impide emplear catalizadores más diluidos si así se estima conveniente, por ejemplo, en base a criterios de fluidización, resistencia a la desactivación, regenerabilidad, atricción, control de efectos térmicos, *etc.*

Por otro lado, el estudio realizado corresponde a la zeolita CBV-3024E a 500 °C. Obviamente, zeolitas menos activas y/o operar a menor temperatura posibilitarían eficacias relativamente superiores a un tiempo de contacto dado. Sin embargo, en la Tabla 20 ya se vio como el criterio de Weisz-Prater evidenciaba limitaciones internas también en los otros materiales.

Así, las limitaciones a la transferencia de materia intrapartícula pueden contribuir a que el orden de reacción aparente observado sea inferior a la unidad (v. sección 10.2). En efecto, al aumentar la presión parcial, aumenta la velocidad de reacción, mientras que la difusividad se mantiene aproximadamente. Experimentalmente ya hemos visto que k_{obs} para una cinética de primer orden disminuye al aumentar la presión parcial, lo que evidencia que la eficacia del pellet disminuye. Esta reducción de eficacia contribuiría a que la velocidad de reacción crezca menos que proporcionalmente a la presión parcial de hexeno:

$$r \approx k_{obs} p_0 (1 - X) = k \eta \downarrow p_0 \uparrow (1 - X) \propto p^{\leq 1}$$

Por otro lado, estas limitaciones a la transferencia de materia internas deben de afectar también a los valores de energía de activación aparentes observados (Figura 57 y Figura 80). Para el caso de 1-hexeno, el efecto es más severo y explicaría la concavidad del Arrhenius plot, a medida que se aumenta la temperatura (Figura 80). En el caso del 2-penteno, la reducción en la energía de activación aparente sería menos importante y quedaría enmascarada por la mayor energía de activación del craqueo monomolecular, la cual domina a temperaturas elevadas (Figura 57). Además, este fenómeno también tendería a reducir las diferencias entre las energías de activación aparentes del craqueo monomolecular de 2-penteno y 1-hexeno en el rango de temperaturas más elevadas 500-600 °C.

En efecto, entre los pocos resultados reportados en la literatura (143, 223) encontramos energías de activación aparentes del craqueo directo de penteno y hexeno en torno a 96 ± 26 y 63 ± 12 kJ mol⁻¹ (221), respectivamente, en el intervalo 400-490 °C, valores superiores a los observados en esta tesis de 27.6 y 20.6 kJ mol⁻¹, respectivamente. Estos autores plantean un modelo cinético de 8 reacciones para explicar los datos. Adviértase la incertidumbre en la energía de activación aparente, especialmente, para el 2-penteno, pues es muy difícil discernir la contribución de craqueo monomolecular de la oligomerización-craqueo. Notablemente, algunas de las energías aparentes presentan signo opuesto. Así, para la dimerización-craqueo de penteno ajustan un valor de -16 ± 25 kJ mol⁻¹. Según Oliveira *et al.* (143), la energía de activación intrínseca para la oligomerización es inferior a la del craqueo. Así, si la entalpía de adsorción se encuentra entre las energías de activación intrínsecas de la oligomerización y el craqueo, estas presentarán energías de activación aparentes con signo opuesto. La principal

diferencia en los resultados radica en que su energía de activación ha sido obtenida a temperaturas relativamente bajas (400-490 °C). En la práctica, a las temperaturas elevadas de interés para el craqueo, la difusión intrapartícula introducirá fácilmente una limitación en la velocidad de reacción observada, llevando también a una reducción en la energía de activación aparente observada.

Más importante, no obstante, es que se ha demostrado que la selectividad a los productos mayoritarios del craqueo no se ve afectada por el tamaño de partícula del pellet (Figura 126). Sólo un pequeño efecto sobre la selectividad a tolueno fue observado, lo cual puede estar relacionado con la catálisis sobre la superficie de los mesoporos. Como investigación adicional, se podría sugerir sililar la superficie de los cristales bajo la hipótesis que podría reducir la selectividad a aromáticos indeseada.

10.5. Difusión intracristal

El tiempo de residencia de las moléculas dentro de los cristales de zeolita puede exceder el TOF al que ocurre la catálisis deseada, reduciendo la eficacia catalítica y, en algunos casos, aumentando la probabilidad de reacciones indeseadas, como la coquización (207, 229-232).

En el caso de la zeolita ZSM-5, Koriabkina y van Santen estudiaron la auto-difusión de *n*-hexano en HZSM-5 mediante PEP (*Positron Emission Profiling*) entre 393-533 K a 6.6 kPa (233, 234). Considerando su ajuste para la difusión activada toma la forma

$$D_{AA} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (43)$$

donde $D_0 = 7.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Notablemente, esta energía de activación es muy similar a la energía de activación aparente observada en esta investigación para el 1-hexeno. Si aplicamos su ajuste a 500 °C obtenemos un coeficiente de auto-difusión de $2.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Los resultados del grupo del Prof. Kärger apuntan a que no hay gran diferencia entre las difusividades de alcanos y alquenos en MFI: Snurr *et al.* ya lo observaron para el caso de etano/etileno (235) y, actualmente, el Prof. Dieter Freude lo está demostrando sobre un amplio rango de longitudes de cadena (de momento hasta *n*-hexano/eno) mediante MAS PFG NMR (comunicación personal). Así, considerar el coeficiente de difusión del *n*-hexano para nuestro 1-hexeno es una aproximación razonable.

Además, si podemos considerar que las moléculas en la fase gas no interactúan al difundir, entonces se puede plantear una relación entre el coeficiente de auto-difusión y la difusividad de transporte, la llamada relación de Darken:

$$D_T = \frac{\partial \ln p}{\partial \ln c} D_{AA} \quad (44)$$

Esta aproximación podría ser más razonable en nuestro caso dado que el componente mayoritario es helio, cuyo coeficiente de auto-difusión es superior al del hexeno. Por otro lado, aunque las isoterma de adsorción son de tipo I, a los bajos grados de recubrimiento en que se trabaja (v. 10.6) estamos en el régimen de Henry, con lo que $\partial \ln p / \partial \ln c = 1$. No obstante, con vistas a evaluar las limitaciones difusionales intrapartícula, conocemos la velocidad de reacción aparente, no la intrínseca, y no conocemos el coeficiente de reparto entre la fase gas y el cristal, H ($D^e = D \cdot H$). No obstante, este coeficiente en el caso de zeolitas MFI, es del orden de 10^2 - 10^3

para parafinas y de 10^3 - 10^4 para olefinas (158), evidenciando el gran efecto de concentración que ejercen, de modo que considerar un valor de 1 sería una estimación conservativa según los datos de Masuda.

Si hacemos la concesión de aplicar el criterio de Weisz-Prater (ec. 27) a un único cristal de zeolita, C_{WP}^c , considerando la difusividad intracrystalina efectiva reportada por Koriabkina para el *n*-hexano, obtenemos los resultados mostrados en la Tabla 24. Vemos que los valores de C_{WP}^c son inferiores a la unidad y, en cualquier caso, son, muchísimo más pequeños que los valores de C_{WP} observados a nivel del Pellet, Tabla 20. Según estos cálculos, a pesar de que el coeficiente de difusión efectivo en los cristales es órdenes de magnitud inferior a la difusividad efectiva en el pellet (Tabla 20), el tamaño de cristal submicrométrico permitiría una utilización eficiente de los cristales de zeolita. En el craqueo de alcanos, los cuales transcurren a TOF notablemente inferiores a los del craqueo de olefinas, se suele asumir que la eficacia de un cristal dado es próxima a la unidad.

Tabla 24. Eficacia intracrystalina en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 a 500 °C.

Catalyst	x_{A0}	X / %	$r / \text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$	$D_{AA} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	d_c / nm	$C_{A0} / \text{mol m}^{-3}$	$\text{TOF}_{ap} / \text{s}^{-1}$	C_{WP}^c
CBV-3024E	0.251	32.9	5.87	2.94E-10	500	3.95	7.0	0.32
CBV-28014	0.251	45.1	1.08	2.94E-10	500	3.95	10.0	0.06
Nano-ZSM-5	0.251	36.2	2.12	2.94E-10	20	3.95	4.6	0.00018

No obstante, Konno *et al.* también estudiaron la influencia del tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 (Si/Al = 150) sobre el factor de eficacia y la estabilidad en el craqueo de *n*-hexano (207). Sintetizaron la zeolita con propiedades ácidas similares y distintos tamaños mediante un método de síntesis convencional (2300 nm) y mediante emulsión (120 y 90 nm). Estimaron la difusividad efectiva del *n*-hexano ($1.30\text{e-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ a 923 K) aplicando el método volumétrico a una silicalita-1 por debajo de 573 K (para evitar el craqueo térmico y catalítico). Con ello, dedujeron que sólo tamaños de cristal por debajo de 170 nm no presentarían limitaciones difusionales ($\phi^c < 0.1$). También observaron que con tamaños de cristal pequeños la deposición de coque era menor, y que la disminución de actividad era mucho menor. Ello apunta a que la deposición de coque en esta reacción debe de ocurrir preferentemente en la superficie del catalizador, y que la desactivación involucra el bloqueo de poros. Estos resultados son llamativos pues sugerirían que bastantes resultados reportados para el craqueo de alcanos sobre cristales micrométricos podrían estar afectados por limitaciones difusionales intracrystal. Asimismo, llama la atención la

gran discrepancia en cuanto a las difusividades obtenidas con un método (TEX-PEP) y otro (volumétrico).

La diferencia más importante es que la medición por TEX-PEP es un método microscópico, mientras que el método volumétrico es macroscópico. Con un método macroscópico la difusividad intracristalina observada puede verse influida por una resistencia a la difusión en la entrada de los poros, por la adsorción sobre centros ácidos o metálicos, o la presencia de otras moléculas o coque, entre otros, los cuales pueden hacer que la difusividad efectiva real sea más bajas que la que sugiere una medida microscópica (236). Así, probablemente estas diferencias encontradas en la literatura responden al mensaje general del que hemos de ser conscientes al considerar datos sobre difusión si estos no se han determinado con especial precaución de que la estructura del material huésped se corresponda con la red ideal. Un tercer estudio realizado mediante NMR (microscópico) (237), proporcionado amablemente por el Prof. Jörg Kärger de la Universidad de Leipzig, confirma completamente los resultados de Koriabkina y van Santen (respaldados además por la simulación y los resultados de QENS reportados en el mismo trabajo). En vistas de estos problemas, una de las técnicas más prometedoras es sin duda la microscopía de interferencia, la cual se ha aplicado recientemente a zeolitas tipo MFI. La ventaja de esta técnica es que al observar la evolución de los perfiles de concentración durante el uptake y la liberación es improbable que este tipo de artefactos (resistencias adicionales al transporte) pasen inadvertidos en los estudios (238, 239).

En cualquier caso, al calcular el TOF del 1-hexeno sobre nuestra nano-ZSM-5 (Si/Al = 31) observamos que presenta un valor que no es superior al de las ZSM-5 comerciales de mayor tamaño de cristal, indicando de manera factual que las limitaciones difusionales intracristalinas son poco relevantes en este caso.

En el caso de la Theta-1, sin embargo, el elevado tamaño de cristal unido a su relación de aspecto (v. sección 6.2) llevará a largas distancias de difusión. Además, el sistema de canales de poro medio 1D hará que la difusión sea del tipo *single-file diffusion* (también denominada *non-Fickian* o *anomalous diffusion*) (240, 241), esto es, el coeficiente de difusión será mucho más bajo que aquel en una red 3D *ceteris paribus*. De hecho, la difusión en un cristal 3D obedece la ecuación de Einstein:

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (45)$$

donde $\langle x^2(t) \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio de las moléculas en el interior del cristal y D es el coeficiente de auto-difusión, mientras que la *single-file diffusion* sigue una cinética totalmente distinta, para un cristal infinito (242):

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Ft^{1/2} \quad (46)$$

donde F es un factor de movilidad. En este caso, la actividad específica (y posiblemente también la estabilidad) del catalizador son susceptibles de mejora si somos capaces de reducir las distancias difusionales. Una estrategia sería la síntesis de menor tamaño y/o con relaciones de aspecto más bajas; otra sería la jerarquización del material (243, 244). De hecho, ya vimos en la sección 9.5 como la actividad específica de la Theta-1 aumentaba de forma notable tras la modificación postsíntesis del material.

Además, la jerarquización resulta especialmente conveniente si se van a procesar moléculas voluminosas (245). La ingeniería de los cristales de zeolita se puede lograr durante la síntesis, por medio de templating o ramificación de los cristales en la nanoescala (*repetitive branching*) entre otros, o por medio de distintos métodos postsíntesis ácidos, básicos o mecanoquímicos.

El *branching* (también llamado *rotational growth* o *twinning*) ocurre en la síntesis de muchas zeolitas debido al crecimiento de los cristales en condiciones de no-equilibrio. Si este fenómeno se controla adecuadamente, puede llevar a materiales meso-microporosos ordenados, como la silicalita-1 mostrada en la Figura 128. En particular, el espesor de las capas y la distancia entre los puntos de ramificación se pueden afectar mediante las condiciones de síntesis, entre ellas, el OSDA (agente director de estructura) (246-248). No obstante, hay que tener en cuenta que el volumen de mesoporos no es el único factor que puede afectar a la difusión en sistemas jerárquicos. Por ejemplo, la conectividad de los mesoporos (96, 105, 106) la presencia de los centros ácidos (158, 233) y, particularmente relevante para estos sistemas con enormes relaciones superficie/volumen, el efecto de barreras difusionales en la superficie de los cristales (249) pueden jugar un papel decisivo en la difusividad en el catalizador.

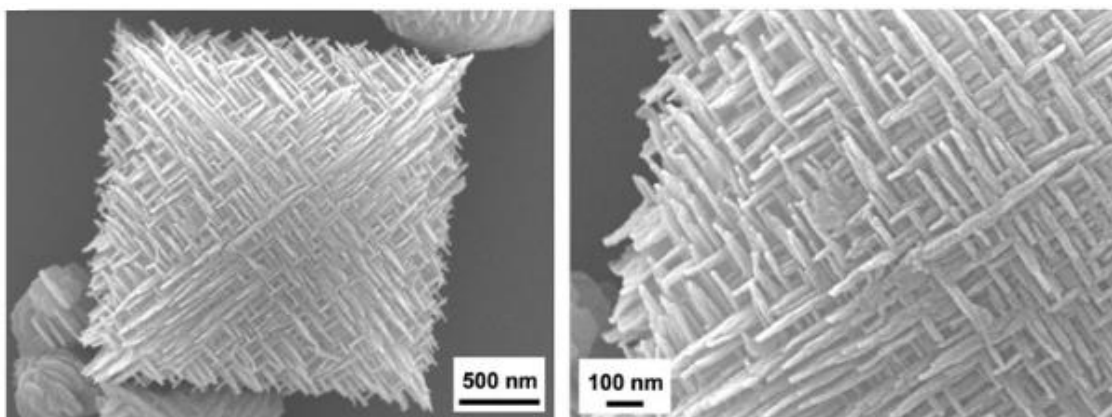


Figura 128. Imágenes SEM de octaedros de silicalita-1 jerarquizada preparada mediante ramificación repetitiva en la nanoescala (248).

Otra estrategia de jerarquización especialmente relevante para los catalizadores de craqueo es el *surfactant templating* (96, 104, 250, 251). Este involucra el tratamiento controlado de la zeolita en una solución moderadamente básica conteniendo un surfactante durante un tiempo y a una temperatura determinados. El material preserva la cristalinidad, relación Si/Al (si el tratamiento se controla adecuadamente) y genera mesoporos con buena conectividad (252). En el proceso terminan formándose micelas del surfactante dentro de los cristales, después de que estos se reorganicen a través de lo que parece ser un proceso bastante dinámico (253). Importantemente, esta modificación se ha comercializado a escala industrial a través de la startup alicantina Rive Technology. El análisis estadístico de datos comerciales de FCC evidencia aumentos apreciables en los rendimientos a LPG y en su olefinicidad sobre estos materiales jerárquicos, consecuencia de una menor extensión de las reacciones de HT en el craqueo de los voluminosos alcanos presentes en el crudo (103).

10.6. Adsorción

Mientras que existe mucho trabajo experimental sobre la termodinámica de la adsorción de alcanos sobre varias zeolitas (v. por ejemplo (157, 254)), este no es el caso con alquenos. Debido a su elevada reactividad incluso a temperaturas relativamente bajas, los alquenos experimentan isomerización, oligomerización u otras reacciones rápidamente, lo que impide obtener información fiable de manera experimental. Además, los métodos computacionales de Monte Carlo o de dinámica molecular (MM) no están disponibles para alquenos, pues no se dispone de potenciales adecuados para describir las interacciones específicas en la adsorción de alquenos, como el complejo π o el enlace alcoxi. En esta situación, la mejor alternativa es posiblemente el uso de métodos mecanocuánticos (QM) o métodos híbridos QM/MM.

La fisorción de un alqueno en una zeolita ácida se caracteriza por la formación de un complejo π , es decir, la interacción entre el protón ácido de la zeolita y los electrones π del doble enlace C=C. La protonación de los alquenos fisorbidos lleva a la formación de alcóxidos, que se caracterizan por un enlace alcoxi C-O.

En la cinética se asume que la protonación y deprotonación son muy rápidas, de modo que la concentración de especies carbenio en la superficie se puede asumir en equilibrio con la de olefinas fisorbidas.

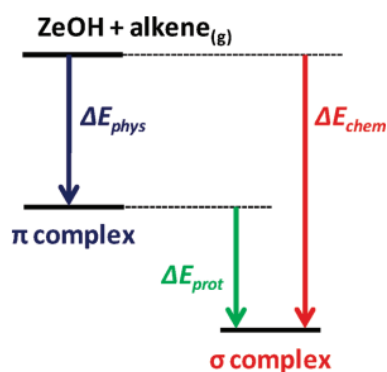


Figura 129. Definición de las energías de fisorción, quimisorción y protonación de un alqueno en una zeolita. Reprinted with permission from (255). Copyright 2011 American Chemical Society.

En estas condiciones, la cinética de procesos mono- y bimoleculares resulta:

$$r_{\text{mono}} = k_{\text{int},1} \cdot C_{\text{Ri}+} \quad (47)$$

$$r_{\text{bimolec},i} = k_{\text{int},2} \cdot C_{\text{Ri}+} \cdot p_{\text{R}} \quad (48)$$

De acuerdo con el formalismo empleado por Nguyen *et al.* (255), la concentración de especies carbenio puede expresarse como:

$$C_{\text{Ri}+} \propto \frac{K_{\text{chem},i} \cdot p_i}{1 + \sum K_{\text{phys},i} \cdot p_i} \quad (49)$$

donde p_i es una olefina genérica con i átomos de carbono en su cadena.

Realmente la situación se puede descomponer de forma más detallada dado que, además de la fisiorción y quimisorción sobre los centros activos, existen interacciones de van der Waals con las paredes (256). No obstante, las interacciones inespecíficas con las paredes (el efecto tamiz molecular ligado a la resistencia difusional en la superficie del cristal) quedan capturadas dentro de las constantes de equilibrio de quimisorción y fisiorción, de modo que la descripción cinética de la reacción es rigurosa. Por otro lado, adviértase que el modelo considera que no hay restricciones difusionales.

Tabla 25. Constantes de equilibrio de fisiorción de 1-alquenos en función del número de átomos de carbono a 300, 500 y 800 K sobre zeolitas Y, Beta, Mordenita y ZSM-5. Reprinted with permission from (255). Copyright 2011 American Chemical Society.

	$\ln(K_{\text{phys}})$ at 300 K				$\ln(K_{\text{phys}})$ at 500 K				$\ln(K_{\text{phys}})$ at 800 K			
	FAU	BEA	MOR ^a	ZSM-5 ^b	FAU	BEA	MOR ^a	ZSM-5 ^b	FAU	BEA	MOR ^a	ZSM-5 ^b
1-alkenes												
ethene	6.3	10.5	8.4	9.8	-0.5	1.9	0.3	0.6	-4.4	-3.0	-4.2	-4.6
propene	8.3	12.7	11.1	12.2	0.5	3.0	1.7	1.7	-3.9	-2.4	-3.6	-4.3
1-butene	10.3	15.0	13.8	14.5	1.5	4.2	3.0	2.7	-3.5	-1.9	-3.0	-3.9
1-pentene	12.3	17.2	16.4	16.9	2.5	5.4	4.4	3.8	-3.0	-1.3	-2.4	-3.6
1-hexene	14.2	19.5	19.1	19.3	3.5	6.5	5.7	4.8	-2.6	-0.8	-1.8	-3.3
1-heptene	16.2	21.7	21.8	21.6	4.5	7.7	7.1	5.9	-2.2	-0.2	-1.2	-3.0
1-octene	18.2	24.0	24.5	24.0	5.5	8.9	8.4	6.9	-1.7	0.4	-0.6	-2.7
2-alkenes												
2-butene	10.3	15.0	16.1	18.6	1.5	4.2	3.9	5.3	-3.5	-1.9	-2.9	-2.3
2-pentene	12.3	17.2	18.4	21.2	2.5	5.4	4.8	6.3	-3.0	-1.3	-2.9	-2.1
2-hexene	14.2	19.5	20.7	23.8	3.5	6.5	5.7	7.3	-2.6	-0.8	-2.8	-1.9
2-heptene	16.2	21.7	23.0	26.3	4.5	7.7	6.6	8.4	-2.2	-0.2	-2.7	-1.7
2-octene	18.2	24.0	25.3	-	5.5	8.9	7.4	-	-1.7	0.4	-2.6	-
3/4-alkenes												
3-hexene	14.2	19.5	-	23.8	3.5	6.5	-	7.3	-2.6	-0.8	-	-1.9
3-octene	18.2	24.0	-	28.9	5.5	8.9	-	9.4	-1.7	0.4	-	-1.5
4-octene	18.2	24.0	-	28.9	5.5	8.9	-	9.4	-1.7	0.4	-	-1.5

^a 3- and 4-Alkenes in H-MOR are excluded. ^b 2-Octene in H-ZSM-5 is excluded

Así, las constantes de equilibrio de fisiorción de 1-hexeno y 2-penteno a 800 K son:

$$K_{\text{phys}}(\text{1-hexeno, 800 K}) = \exp(-3.3) = 0.037$$

$$K_{\text{phys}}(\text{2-penteno, 800 K}) = \exp(-2.1) = 0.122$$

Al multiplicar estos valores por las presiones parciales de olefina a las que trabajamos los valores resultantes son relativamente pequeños en comparación a 1, lo que evidencia un grado de recubrimiento pequeño a las temperaturas del craqueo. Esto también se demostró previamente para el caso de alcanos en condiciones de craqueo (257). Más todavía, a raíz del craqueo aumentará la presión parcial de olefinas ligeras participando en el equilibrio de adsorción, pero estas olefinas más cortas poseen constantes de equilibrio de fisisorción menores (Figura 130). Ambos efectos llevan a que despreciar o considerar el denominador en la ec. 50 como constante (quedando así englobado dentro de la constante cinética aparente) sea una aproximación razonable. Oliveira *et al.* realizan esta misma aproximación en su modelo (143).

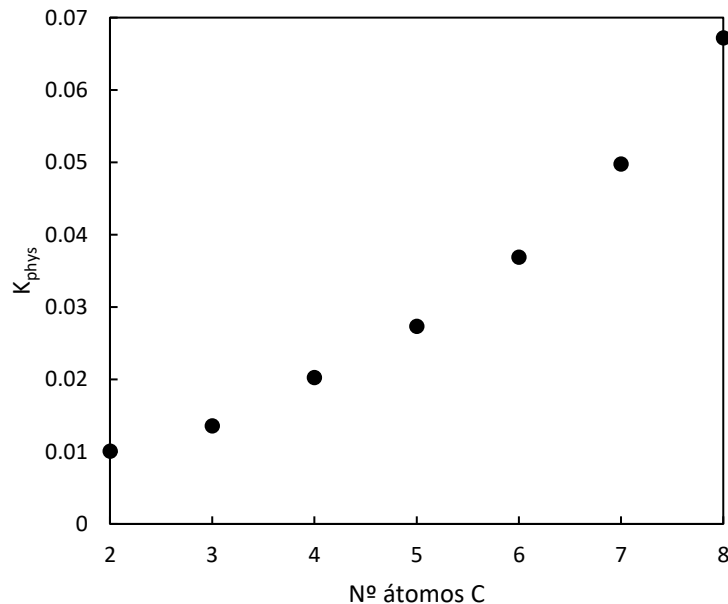


Figura 130. Efecto de la longitud de cadena sobre las constantes de equilibrio de fisisorción de α -olefinas en H-ZSM-5 a 800K.

En estas condiciones, la velocidad de craqueo monomolecular de la olefina R puede aproximarse por:

$$r_{\text{mono}} \approx k_1 \cdot p_R \quad (50)$$

la cual equivale a la empleada inicialmente en el apartado 10.2.

Respecto al craqueo bimolecular, hay que tener presente que la olefina R puede reaccionar con cualquier otra olefina i previamente quimisorbida. Si se calcula $c_{Ri+} \propto K_{chem} \cdot p_i$ en base a la concentración del efluente a distintos niveles de conversión, obtenemos perfiles como los mostrados en la Figura 131. Para esta figura se han considerado sólo las olefinas ligeras etileno, propileno y butenos, además de alimento. Dados que los isómeros lineales de butenos, pentenos y hexenos hemos visto que experimentalmente se encuentran en equilibrio, en el cálculo éstos se han agrupado bajo una constante de quimisorción que es suma de la de los isómeros individuales reportados en la Tabla 26, de acuerdo con el concepto de *isomer group* (258, 259). En la figura vemos que p_R decae fuertemente a lo largo del reactor, mientras que p_i decae más lentamente. Así, a pesar de que el reactivo se agota progresivamente al contactar con el catalizador, los productos formados son olefinas ligeras que también se pueden quimisorber sobre los centros ácidos, de modo que la concentración de especies tipo carbenio por gramo de catalizador que se encuentra una molécula de reactante a lo largo del reactor es razonablemente constante (a pesar de que el tamaño promedio de las especies tipo carbenio será progresivamente menor). Como observamos en la figura, este efecto es más importante en el caso del penteno y contribuiría a que, a pesar de que desde el punto de vista mecanístico esperamos que el penteno (y en menor medida el hexeno) se convierta parcialmente a través de reacciones bimoleculares de oligomerización, el orden de reacción aparente se mantiene próximo a la unidad.

Estos resultados contrastan con algunos de los (pocos) modelos que se han propuesto para el craqueo de olefinas, como (221, 222), en los que se consideran explícitamente términos de segundo orden en la cinética (v. sección 10.1). En estos casos se proponen leyes cinéticas como si la ecuación cinética fuese elemental (incluso reacciones trimoleculares en algún caso (222)). Los ajustes resultan en constantes cinéticas que cuesta justificar como estadísticamente diferentes de cero, a pesar de que los estudios se han limitado a una presión parcial dada y en un rango de temperaturas comparativamente bajo (400-490 °C), lo que soporta asumir el que se alcance un equilibrio de adsorción de las olefinas formadas sobre la superficie del catalizador con grados de recubrimiento bajos en línea con otros autores (260, 261).

Tabla 26. Energías, entalpías y entropías de quimisorción de alquenos lineales sobre ZSM-5 obtenidas mediante cálculos de termodinámica estadística combinados QM-Pot(MP2//B3LYP:GULP) (255).

Alkene	ΔE_{chem}	$\Delta H^{\circ}_{\text{chem}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{\text{chem}} / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{chem}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{chem}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$K_{\text{chem}} (500 \text{ }^{\circ}\text{C})$
ethene	-130	-116	-0.158	-122.2	6.2	0.384
propene	-141	-127	-0.182	-140.7	13.7	0.118
1-butene	-147	-133	-0.184	-142.3	9.3	0.237
1-pentene	-156	-142	-0.195	-150.8	8.8	0.256
1-hexene	-155	-141	-0.206	-159.3	18.3	0.058
1-heptene	-158	-144	-0.223	-172.4	28.4	0.012
1-octene	-167	-153	-0.222	-171.6	18.6	0.055
2-butene	-136	-122	-0.181	-139.9	17.9	0.061
2-pentene	-147	-133	-0.189	-146.1	13.1	0.130
2-hexene	-157	-143	-0.190	-146.9	3.9	0.545
2-heptene	-167	-153	-0.211	-163.1	10.1	0.207
2-octene	-158	-144	-0.229	-177.1	33.1	0.006
3-hexene	-156	-142	-0.209	-161.6	19.6	0.047
3-octene	-175	-161	-0.213	-164.7	3.7	0.564
4-octene	-178	-164	-0.204	-157.7	-6.3	2.655

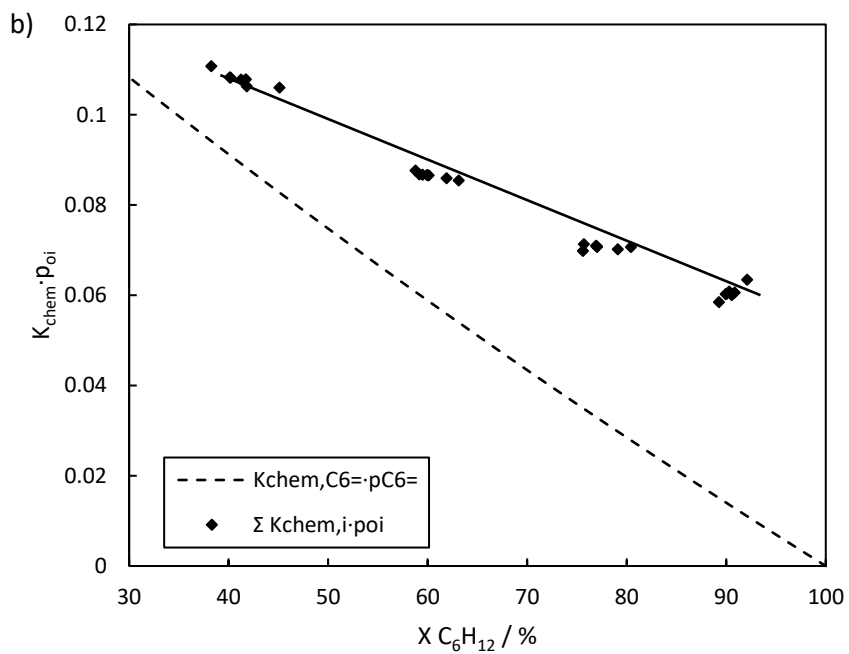
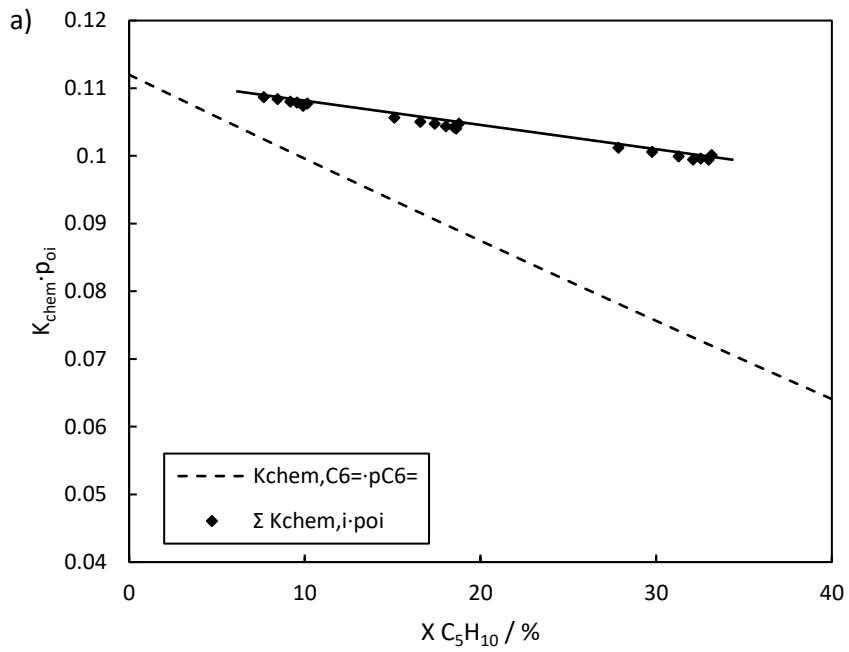


Figura 131. Cálculo de la variación de las olefinas quimisorbidas en el craqueo de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre ZSM-5 (CBV-28014). $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \text{ bar}$.

10.7. Limitaciones termodinámicas

En el capítulo 3 se demostró que, si se consideran todos los productos observados en el craqueo, el proceso podía transcurrir hasta conversiones >99.9 % sin limitaciones termodinámicas. Sin embargo, en la parte experimental hemos visto que la velocidad de reacción decae abruptamente a niveles de conversión elevados, más que lo que puede justificar una dependencia de orden 1 con la presión parcial de alimento. Las limitaciones a la transferencia de materia no pueden explicar esta observación dado que, al disminuir la presión parcial con la conversión, la velocidad de reacción disminuirá y estas limitaciones serán, en todo caso, menos importantes.

Desde el punto de vista práctico, los resultados experimentales muestran que las olefinas ligeras son los productos mayoritarios del craqueo con los catalizadores empleados. Las proporciones relativas con que se obtienen son también variables de gran interés en un proceso de estas características. Además, también se observó que la presión parcial de olefina alimentada ejerce una gran influencia sobre el comportamiento del sistema. En estos cálculos se ha considerado todos los isómeros de la olefina alimentada, a excepción de los cicloalcanos, de acuerdo con las observaciones experimentales.

En la Figura 138 se presentan los resultados tras considerar el equilibrio entre todas las olefinas $C_2^=$ - $C_6^=$, que podría ser la situación ideal a la que podría llegar un catalizador que sólo catalizase craqueo monomolecular y craqueo por dimerización-craqueo a velocidades comparables. Vemos que en las condiciones experimentales empleadas a baja concentración ($x_0 = 0.065$) la conversión en este pseudoequilibrio a 500 °C se situaría alrededor del 93.1 % y 98.3 % en el craqueo de pentenos y hexenos. Si el cálculo del equilibrio se extendiese a todos los posibles hidrocarburos (incluyendo metano, BTX, etc.) la conversión en todas las condiciones representadas ascendería virtualmente al 100 %, como se vio en el capítulo 3. Por otro lado, vemos como al aumentar la presión parcial de olefina en el alimento la conversión según este pseudoequilibrio disminuye a valores del 86.5 y 95.7 % en el craqueo de pentenos y hexenos a 500 °C, respectivamente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Estos resultados concuerdan bien con los observados experimentalmente a los tiempos de contacto más elevados, como se observa en la Tabla 27, especialmente para la zeolita CBV-3024E en el craqueo de 2-penteno (la situación en que el craqueo mono- y bimolecular ocurrirían con velocidades más próximas).

Es interesante observar que la conversión de equilibrio si se alimenta penteno es inferior a la alcanzable tras alimentar hexeno, aun cuando ambas olefinas están presentes en ambos

equilibrios y la relación C/H es la misma. Esto se debe a un mayor flujo de átomos de carbono y de hidrógeno entrando al sistema al alimentar hexeno. De hecho, los resultados a presión parcial elevada son casi idénticos, y de hecho serían idénticos si $p_{\text{hexeno } 0}/p_{\text{penteno } 0} = 5/6$. Se realizaron cálculos adicionales, encontrándose que a presiones parciales todavía mayores la conversión de equilibrio apenas decrece más. Ello permitiría aumentar las presiones parciales de operación sin incurrir en grandes limitaciones termodinámicas, lo que podría aumentar la productividad del reactor.

Tabla 27. Conversiones obtenidas a tiempos de contacto largos sobre diferentes catalizadores.

Alimento	x_0	Catalizador	WHSV ⁻¹ / s	X / %	X_{pseudoeq} / %
2-penteno	0.065	CBV-3024E	46.3	93.2	93.1 ^a
2-penteno	0.290	CBV-3024E	10.3	86.0	86.5 ^a
1-hexeno	0.065	CBV-3024E	9.6	93.5	98.1 ^b
	0.065	Theta-1	154	92.7	98.1 ^b , 91.2 ^c
1-hexeno	0.251	CBV-3024E	4.8	89.5	94.6 ^b
	0.251	CBV-28014	39.8	92.0	94.6 ^b
	0.251	Theta-1	39.8	83.0	94.6 ^b , 78 ^c

^aConsiderando equilibrio C₂⁻-C₆⁻ (excluyendo etil- y dimetilalquenos).

^bConsiderando equilibrio {C₆⁻, C₂⁻, C₃⁻, C₄⁻}.

^cConsiderando sólo craqueo a propileno.

Por otro lado, dado que experimentalmente se obtienen muy bajos rendimientos a pentenos y hexenos en el craqueo de 1-hexeno y 2-penteno, respectivamente, se realizó el ejercicio de excluir dichos compuestos del equilibrio. En tal caso, se alcanzarían conversiones de equilibrio de 92.5 % y 97.5 % en el craqueo de pentenos y hexenos a baja presión parcial, respectivamente, y de 85 y 95 % a presión parcial intermedia. Obviamente, a medida que retiramos componentes del equilibrio considerado, la conversión de equilibrio es menor.

Como ejercicio adicional, podemos calcular el equilibrio que se alcanzaría sobre un catalizador que únicamente pudiese catalizar el craqueo monomolecular. Los resultados se presentan en la Figura 133. En el caso del hexeno (Figura 133b), los resultados son razonablemente similares a los de la Figura 138d a 500 °C, dado que el penteno es poco abundante en el equilibrio. Si el equilibrio se limita todavía más, a hexenos y propileno únicamente, obtenemos los resultados de la Figura 133c. Vemos como a 500 °C la conversión estaría limitada al 91.2 % y 78.0 % a baja y media presión parcial si sólo se puede formar propileno. Estos resultados son muy reveladores acerca del comportamiento de la zeolita Theta-1, en particular. Por otro lado, vemos que, si se

podiera diseñar un catalizador que sólo pudiese catalizar el craqueo monomolecular de 2-penteno a etileno y propileno (Figura 138), los rendimientos de pseudoequilibrio a propileno (y en menor medida a propileno) podrían ser mayores (compárese la Figura 133a con la Figura 138b). No obstante, en este escenario quizá habría que imponer la restricción al minimizar la función de Gibbs de que la relación etileno/propileno se mantuviese igual a 1, en cuyo caso los rendimientos serían menores.

Obviamente ninguna de las distribuciones obtenidas experimentalmente sobre los catalizadores casa con las situaciones ideales presentadas en las Figura 138 o Figura 133 o el resto de situaciones calculadas. No obstante, a tiempos de contacto largos lo que vemos experimentalmente es una situación a caballo entre varios equilibrios posibles. En general, la formación de etileno está desfavorecida cinéticamente. Estos resultados explican por qué experimentalmente observamos relaciones P/E y P/B superiores a las de equilibrio en el craqueo de 1-hexeno, mientras que en el craqueo de 2-penteno la relación P/B es próxima a la de equilibrio a temperaturas bajas (400 °C, en que el craqueo monomolecular está desfavorecida).

Desde el punto de vista cinético estos pseudoequilibrios limitarán la velocidad de reacción, especialmente a grados de conversión elevados. Considerar el equilibrio {hexeno, propileno}, por ejemplo, subestima la conversión alcanzable (dado que el craqueo monomolecular a etileno y butenos es también rápido, aunque no tanto), mientras que las conversiones experimentales se sitúan por debajo de aquellas correspondientes al equilibrio {hexeno, penteno, buteno, propileno, etileno}. No obstante, la conversión límite que se obtiene según dicho equilibrio es también una ilusión pues en la práctica también se forman otras especies, entre ellas alcanos y aromáticos, que, como se evidenció en el capítulo 3, llevarían la conversión eventualmente a >99.99 %. Así, la distribución de productos experimental está condicionada por la cinética sobre el catalizador y las limitaciones termodinámicas afectan de manera muy desigual a las diferentes reacciones que tienen lugar sobre el mismo. Una situación similar se observa en el proceso de Fischer-Tropsch en las reacciones de oligomerización (70). Considerar dichas limitaciones en la cinética es complejo y, que sepamos, los únicos modelos publicados para el craqueo que las tienen en cuenta se basan en la teoría de eventos únicos (*single-event kinetics*), por lo que se mencionan brevemente más abajo.

Recientemente, otros investigadores también han advertido limitaciones termodinámicas en el craqueo. Tang *et al.* estudiaron las características de la pirolisis catalítica de hidrocarburos C₇ y concluyeron que los rendimientos a propileno y a butenos, estaban limitados por restricciones termodinámicas, no así la conversión del alimento (262). Ying *et al.* estudiaron la conversión de

olefinas en el rango $C_2^=$ - $C_7^=$ sobre ZSM-5 y observaron limitaciones termodinámicas a grados de conversión elevados (221). Proponen un modelo cinético considerando reacciones de primer (craqueo) y segundo orden (oligomerización) aunque no incorporan ninguna información termodinámica en el modelo. Zhang *et al.* estudiaron con el método de minimización de la función de Gibbs el equilibrio entre olefinas $C_2^=$ - $C_4^=$, $C_2^=$ - $C_5^=$, $C_2^=$ - $C_6^=$ y $C_2^=$ - $C_7^=$ (156). Es interesante ver que a bajas temperaturas termina estando favorecida la olefina más larga considerada en el equilibrio, mientras que a altas temperaturas termina favoreciéndose el etileno. También estudian el efecto de la presión parcial de hidrocarburos: a muy baja presión se favorece el etileno, a muy alta presión se favorecen las olefinas más largas. Los rendimientos máximos a propileno se alcanzan en el rango 0.1-0.25 bar. En el craqueo de hexeno observan que los rendimientos a etileno y propileno están por debajo de los posibles según el equilibrio $C_2^=$ - $C_7^=$, debido a la formación de otros productos no considerados en el equilibrio (H_2 , coque, alcanos, aromáticos), lo que supone un gap disponible para mejorar el catalizador. Finalmente, es muy interesante ver el efecto sobre el equilibrio al excluir las olefinas ramificadas. Si se incluyen los isómeros ramificados en el equilibrio se favorecen las olefinas $C_{4+}^=$, debido a que el grupo de olefinas isómero tendrá una menor energía libre que cualquiera de sus componentes (258, 259). Así, si se pueden diseñar catalizadores que limiten la formación de olefinas ramificadas sería posible, desde el punto de vista del equilibrio, alcanzar mayores rendimientos a $C_2^=$ y a $C_3^=$.

10. Modelado del craqueo de olefinas

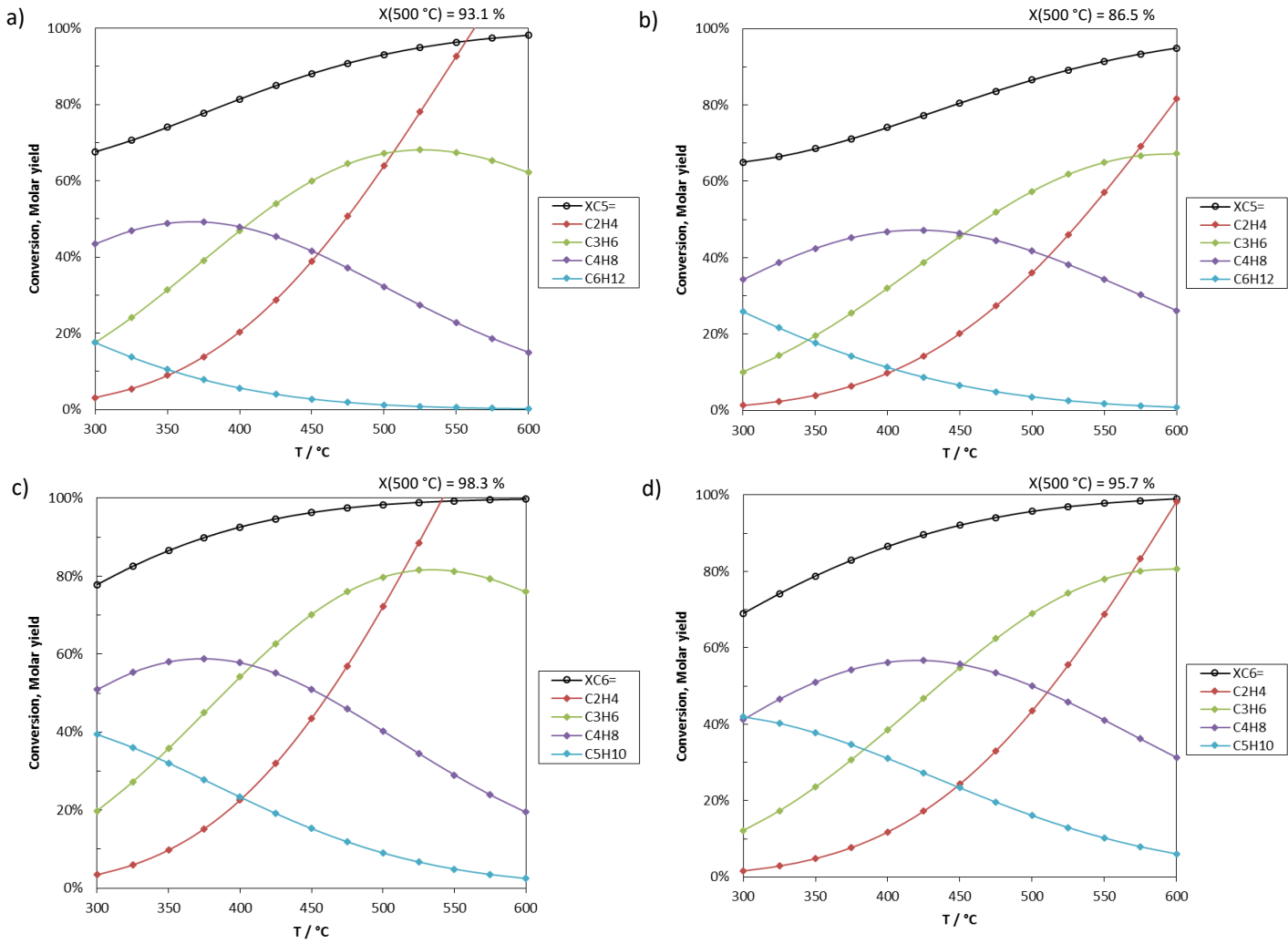


Figura 132. Equilibrio entre olefinas $C_2^-C_6^-$ (excluidos los etil- y dimetilalquenos) tras alimentar a) penteno ($x_0 = 0.065$), b) penteno ($x_0 = 0.290$), c) hexeno ($x_0 = 0.065$), d) hexeno ($x_0 = 0.251$). $P = 1.013$ bar.

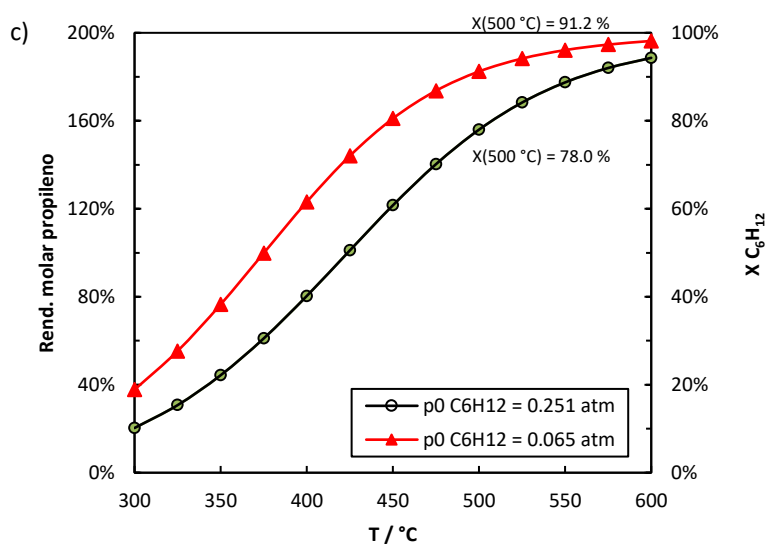
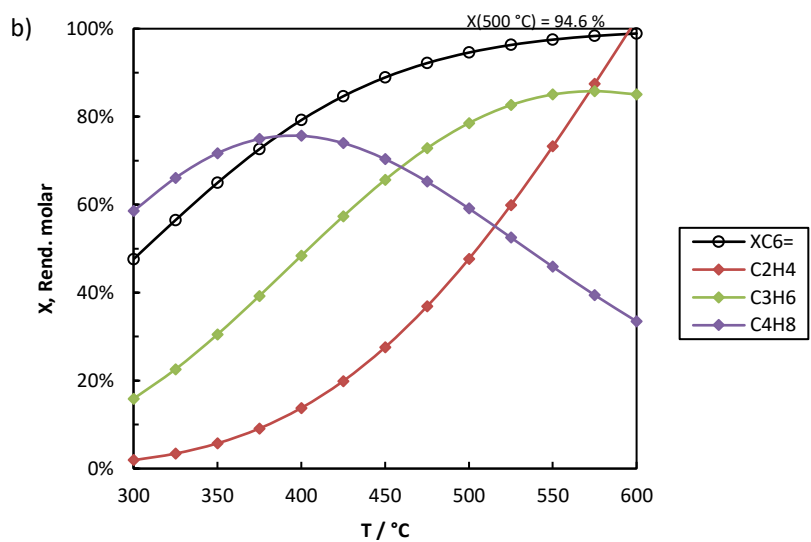
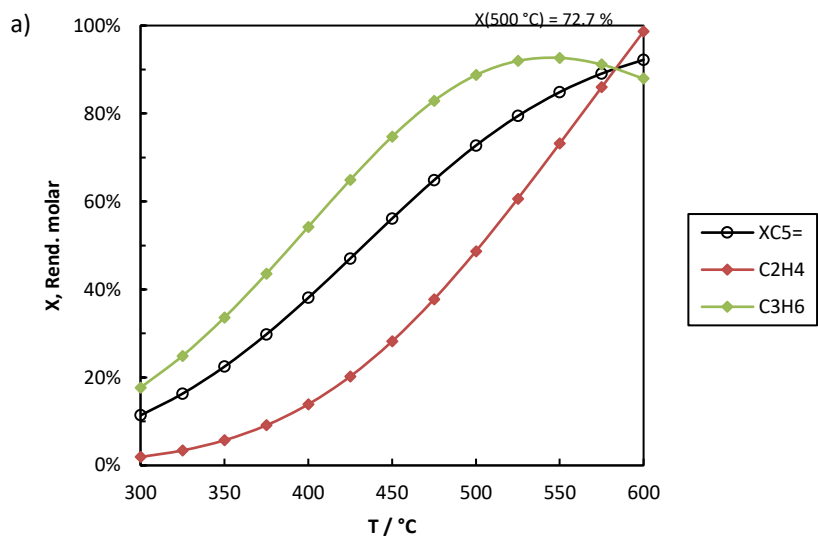


Figura 133. Distribución de equilibrio a) {pentenos, etileno, propileno} ($x_0 = 0.290$), b) {hexenos, butenos, propileno, etileno} ($x_0 = 0.251$) y b) {hexenos, propileno}. Se han excluido los etil- y dimetilalquenos.

La incorporación de estos resultados en el modelo cinético es, no obstante, difícil, dado que no se puede asumir que los todos componentes están en equilibrio entre sí a medida que avanza la reacción. Sin embargo, idealmente el modelo no debería de predecir rendimientos a ninguno de los productos más allá de los que permite la termodinámica de la reacción en cuestión y, a tiempos de contactos suficientemente largos, debería converger a una distribución de compuestos en la fase gas en equilibrio. Así, las constantes de velocidad de craqueo y dimerización no son independientes la una de la otra. En los modelos *single-event* (263) esto se captura introduciendo una constante de equilibrio entre las constantes de reacción intrínsecas. Esta difiere de la constante de equilibrio en fase gas, dado que le siguen y preceden etapas de fisi- y quimisorción de los productos y reactivos (las cuales se asume que están en equilibrio), tal como se muestra en la Figura 134. Así, la constante de equilibrio que relaciona las constantes cinéticas de una reacción de dimerización y craqueo quedaría (261):

$$K_{RDS} = \frac{k_{DIM}}{k_{CR}} = \frac{K_{phys}(O_w)K_{prot}(O_w)}{K_{phys}(O_i)K_{phys}(O_v)} K_{eq} \quad (51)$$

donde O_i , O_w y O_v denotan los grupos isómeros de olefinas con cadenas de i , w y v átomos de carbono, respectivamente. Adviértase que en esta formulación se considera que el producto de craqueo resulta directamente en la fase gas (Eley-Rideal). En este modelo se suelen incorporar constantes de fisiorción y quimisorción derivados de cálculos computacionales, tal como hemos hecho en el apartado 10.6, mientras que se reduce drásticamente el número de parámetros cinéticos intrínsecos al agrupar las reacciones en familias, las cuales comparten parámetros cinéticos.

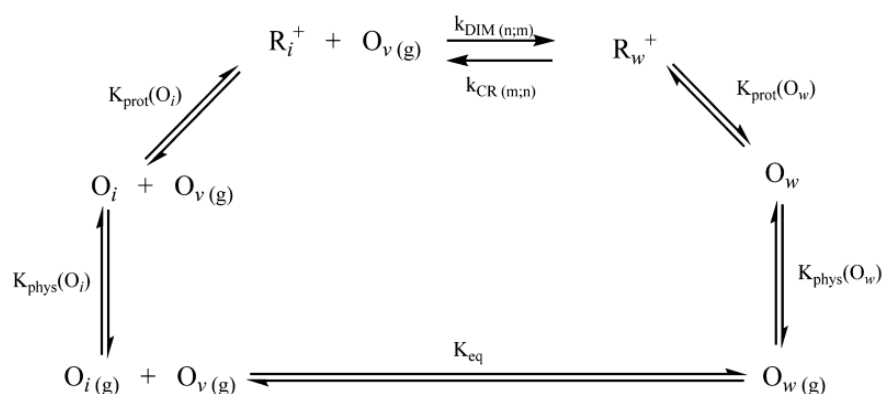


Figura 134. Relación entre la constante de equilibrio de la reacción en el interior de la zeolita con la constante de equilibrio en fase gas. *Reprinted with permission from (261). Copyright 2014 American Chemical Society.*

11. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ITQ-64

11. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ITQ-64

Dada la estructura de la zeolita ITQ-64 (apartado 6.1) cabría esperar que la zeolita ITQ-64 pudiese tener un comportamiento catalítico intermedio entre la zeolita ZSM-5 y las zeolitas monodimensionales. Desafortunadamente, la actividad catalítica de este material fue baja. En la Figura 135 se presentan algunos resultados obtenidos con este material en el craqueo de 1-hexeno. Vemos como al aumentar el tiempo de contacto de 10 a 20 s la conversión apenas aumenta. La relación Si/Al de este material es de 56 y aun así su actividad es muy inferior a la de la zeolita CBV-28014.

Por un lado, la caracterización mediante piridina FTIRS demostró que el material posee una baja concentración de centros Brønsted en relación al contenido de aluminio que posee. Además, aunque la fuerza de los centros Lewis es elevada, la fuerza ácida de los centros Brønsted parece inusualmente baja, dado que a 350 °C la piridina solo permanece quimisorbida sobre un 7 % de los centros Brønsted que la protonaban a 150 °C (Tabla 8). Por otro lado, el material presenta una proporción de centros ácidos Lewis elevada, lo que podría estar relacionado con su estabilidad comparativamente baja. Esta caracterización sugiere que el material posee una elevada proporción de aluminio en posiciones extrarred, parte del cual se encontraría como cationes compensando la carga del aluminio estructural, mientras que otra parte ejercería como centros Lewis fuertes. Esto estaría asociado al procedimiento de síntesis en el que se realiza el auto-pilareado del precursor mediante tratamiento ácido (65), el cual podría haber removido aluminio de la estructura.

Por otro lado, el material podría presentar limitaciones difusionales intracrystalinas. Vimos que el hábito cristalino de este material son láminas de dimensiones *ca.* 1.5 x 1.5 x 0.02 μm^3 (Figura 51). Atendiendo a la estructura cristalina (Figura 39) creemos que las láminas están orientadas de modo que sólo los bordes perimetrales de las láminas (4 x 1.5 x 0.02 μm^2) presentan aperturas al exterior. Así, la mayor parte de la superficie externa del cristal (2 x 1.5 x 1.5 μm^2) serían superficies normales al eje *c*, *i.e.*, se trataría de láminas de PREFER que no presentan porosidad. Adicionalmente, hemos visto que estas láminas se empaquetan de manera muy eficaz (Figura 51) de modo que la accesibilidad a los aglomerados es baja a pesar de que una parte de las láminas está menos ordenada y deja cierto volumen intersticial en el rango de los mesoporos. En cuanto a la selectividad del material, la selectividad a propileno es elevada si se trabaja a 600 °C, aunque esto ocurre de forma general en el craqueo sobre MFI dado que se favorece la ruta de craqueo monomolecular. Así, a 500 °C la selectividad a propileno sería igual o inferior, lo cual

queda en el rango de las zeolitas ZSM-5 estudiadas. La selectividad a butenos parece inferior a la de una ZSM-5 con relación Si/Al comparable, lo cual también lo hemos observado con la zeolita de poro grande ZSM-12, mientras que el rendimiento a etileno y BTX podría ser algo superior. Además, la estabilidad de la zeolita ITQ-64 a la coquización no apunta muy elevada en comparación con la zeolita ZSM-5. Más todavía, se ha reportado que temperaturas elevadas (>500 °C) lleva al colapso gradual de materiales pilareados similares, lo que podría limitar su aplicación y regeneración en condiciones de craqueo severas (84).

Así, esfuerzos ulteriores para mejorar la zeolita ITQ-64 deberían ir encaminados a mejorar su actividad específica. Esto podría lograrse, por un lado, reduciendo la relación de aspecto de las láminas durante la síntesis de los precursores laminares. Quizá una posibilidad sencilla sería la molienda de dichas láminas, dado que todavía no poseen porosidad estable y su fractura podría ocurrir de manera preferente. A continuación, se podrían pilarear de forma habitual o en combinación con un proceso de sonicación para favorecer el desordenamiento de las láminas. Además, una distribución de tamaños de lámina más ancha podría dificultar su ordenamiento y llevar a estructuras jerárquicas tipo “castillo de naipes” que mejoren la accesibilidad al interior de las partículas. Esto podría favorecerse, quizá, introduciendo un surfactante durante el tratamiento de pilareado en condiciones ácidas.

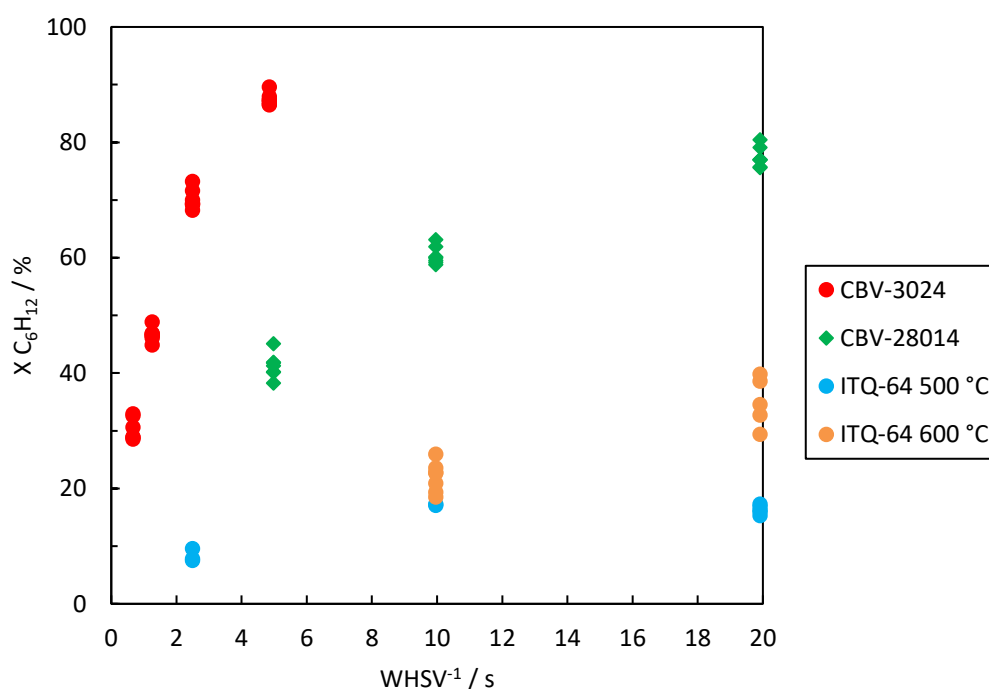


Figura 135. Actividad en el craqueo de 1-hexeno sobre zeolita ITQ-64. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.

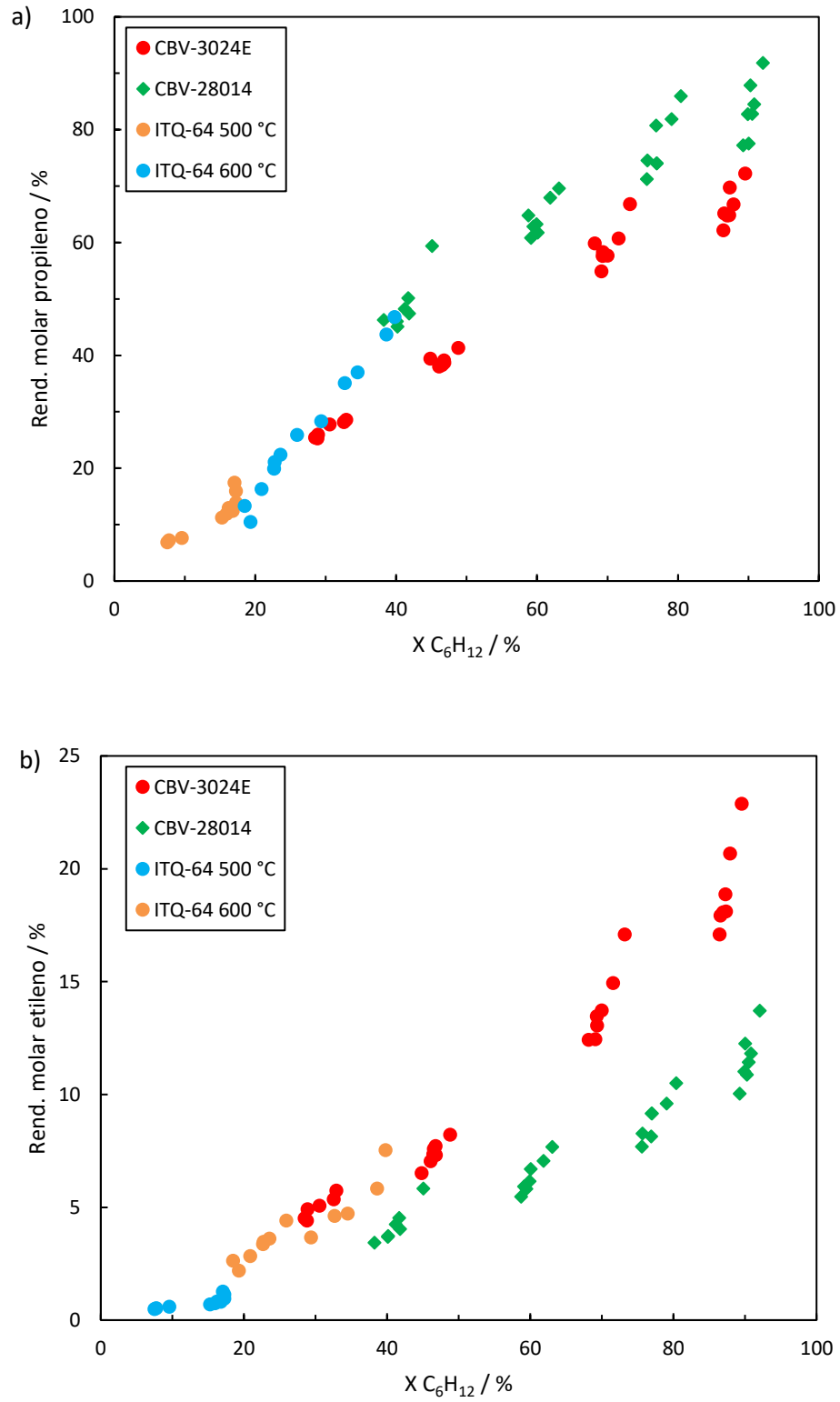


Figura 136. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre zeolita ITQ-64.
 T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar.

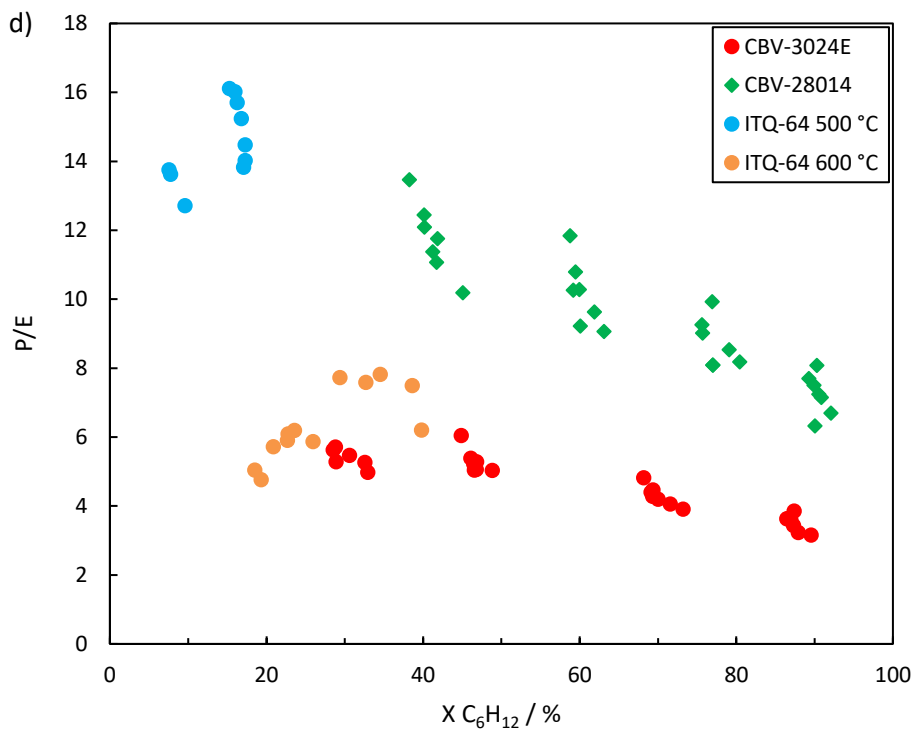
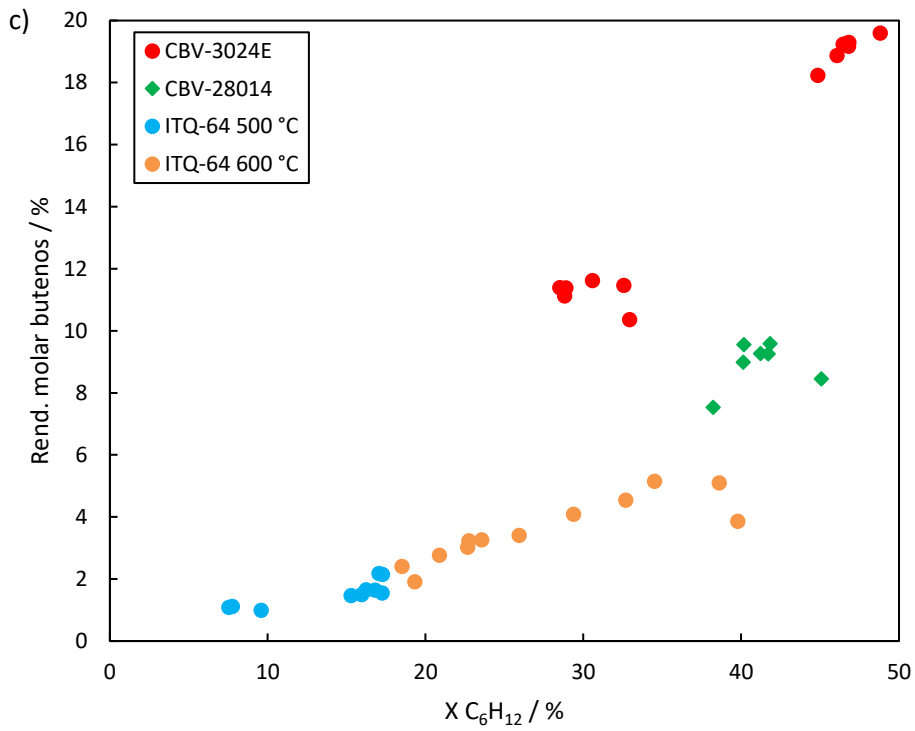


Figura 136. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre zeolita ITQ-64.
T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar(cont.).

12. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-12

12. Craqueo catalítico de 1-hexeno sobre ZSM-12

Los resultados obtenidos sobre zeolita Theta-1 demuestran que la presencia de limitaciones difusionales intracristalinas puede limitar la actividad específica de un catalizador de craqueo, especialmente en el caso de sistemas de poros 1D. En consecuencia, se propuso evaluar la zeolita ZSM-12, la cual posee un sistema 1D, lo que permitiría sortear los inconvenientes asociados a las intersecciones de canales en sistemas multidimensionales, pero se ha incrementado su diámetro de poro comparado con la zeolita Theta-1: 5.6 x 6.0 frente a 4.6 x 5.7 Å, respectivamente (Tabla 6). Esto podría permitir una difusión más rápida dentro del cristal, mejorando así la actividad específica del material. En la Figura 113 se presenta la conversión de 1-hexeno frente al tiempo de contacto sobre ZSM-12. Observamos que el material, con una relación Si/Al = 37, presenta una actividad inicial próxima a la de la zeolita MFI CBV-5020, lo que evidencia una buena utilización del catalizador. Sin embargo, la zeolita ZSM-12 se desactiva en mucha mayor extensión durante los 600 s de reacción que las zeolitas ZSM-5, lo cual sería atribuible, al igual que ocurría con la zeolita Theta-1, al bloqueo de poros.

Los rendimientos a productos obtenidos en el craqueo sobre ZSM-12 se recogen en la Figura 138 junto con los rendimientos alcanzados sobre algunas ZSM-5. Destaca la elevada selectividad a propileno, la cual rivaliza con la alcanzada sobre la zeolita CBV-28014 de mucha mayor relación Si/Al. Por otro lado, el rendimiento a butenos y etileno es ligeramente inferior al alcanzado sobre la CBV-28014. Además, vemos como la coquización ejerce un efecto sobre la selectividad: aumenta ligeramente la selectividad a propileno respecto a la ZSM-12 fresca al mismo nivel de conversión y reduce ligeramente la selectividad a etileno. A pesar de la buena actividad específica, la selectividad a propileno de este material, al igual que sobre otras zeolitas ZSM-5, dista de la selectividad sobre la zeolita Theta-1, quizá debido a la mayor acidez de la zeolita ZSM-12, la cual aumentaría el craqueo monomolecular a etileno y butenos y/o a efectos entrópicos sobre el estado de transición, permitiendo la isomerización a iones carbenios tipo metilpenteno que pueden craquear a etileno y butenos.

Finalmente, la selectividad a BTX sobre este material es comparable a la de una zeolita ZSM-5 con una concentración de Al similar (Figura 139). Ello evidencia que los canales de 12-MR permiten la formación y difusión de estas moléculas. Estas se forman en mucha mayor extensión que sobre la zeolita Theta-1 (Figura 108).

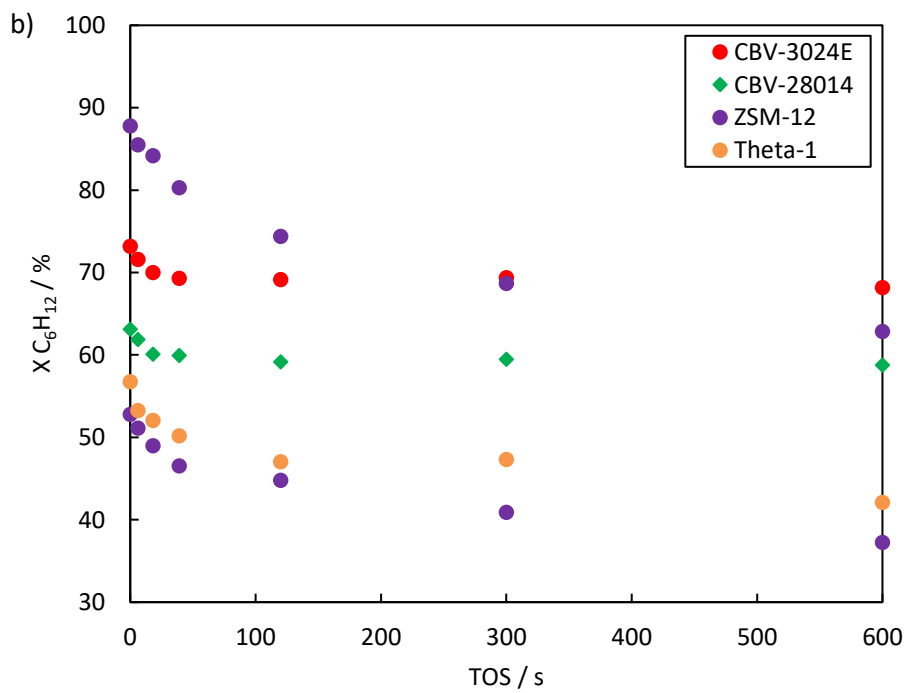
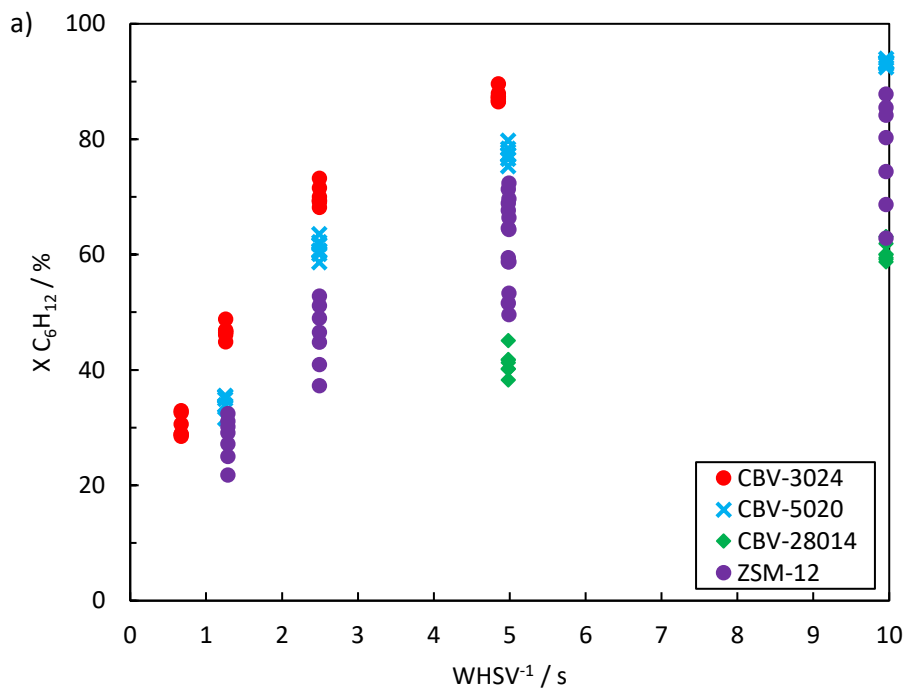


Figura 137. Actividad específica y desactivación de la zeolita ZSM-12 en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

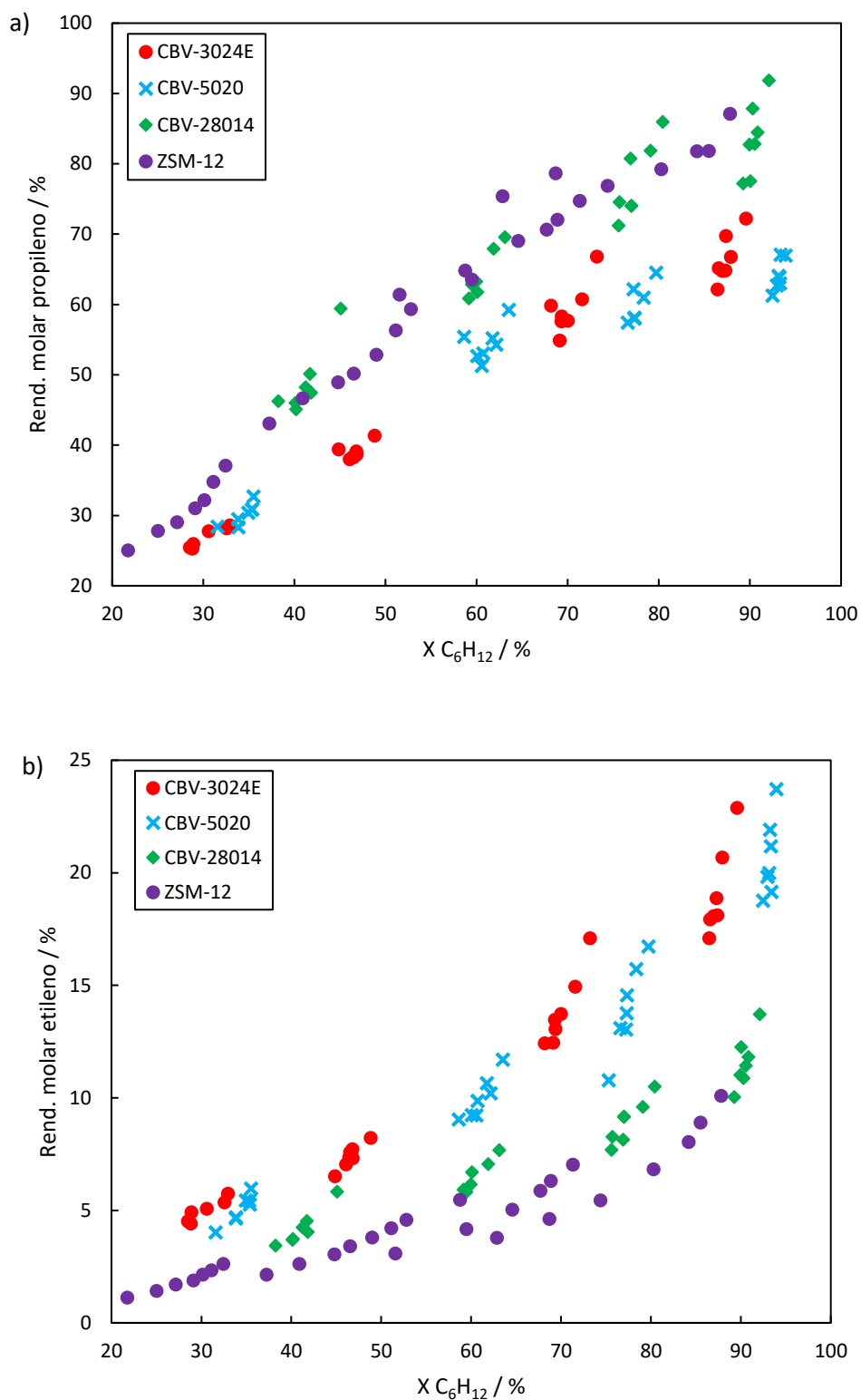


Figura 138. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12.
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.

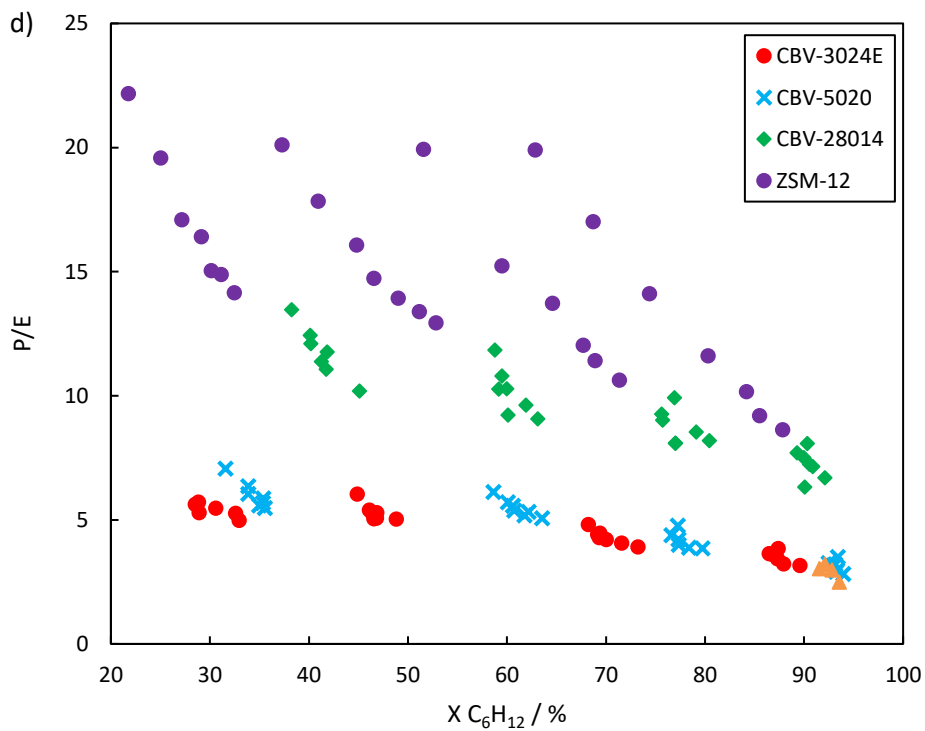
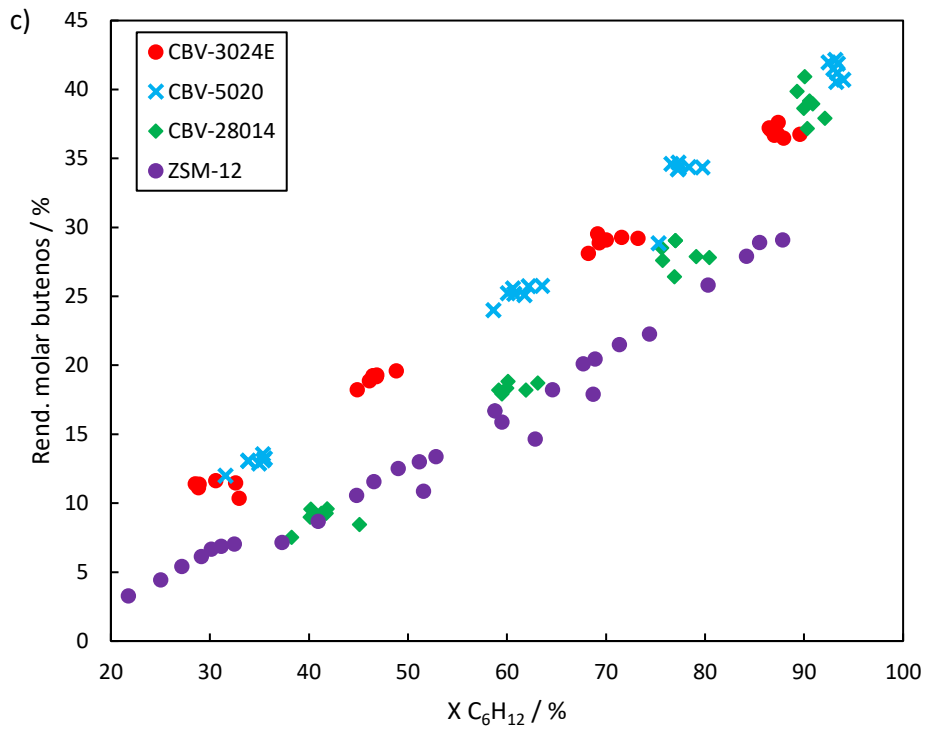


Figura 138. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12.
T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar (cont.).

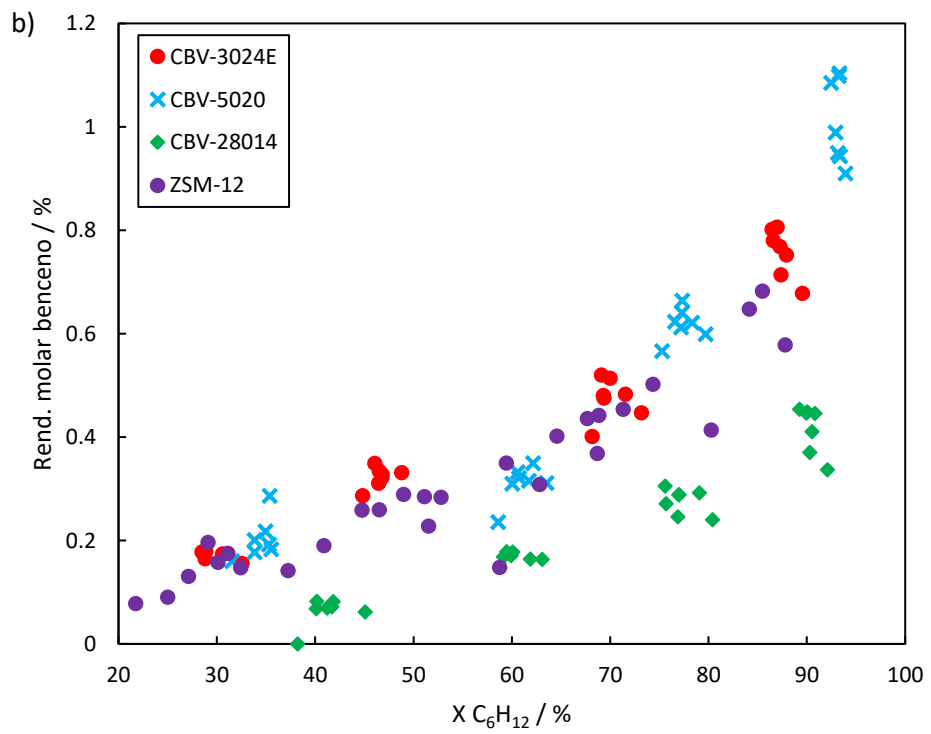
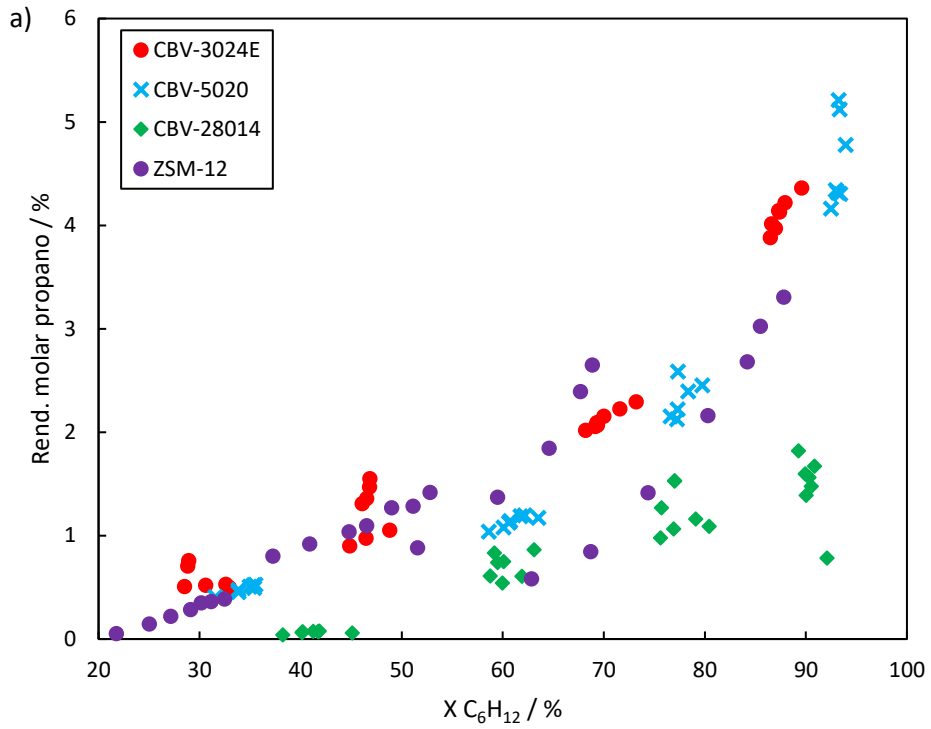


Figura 139. Rendimientos a HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12. T = 500 °C, x₀ = 0.251, P = 1.013 bar.

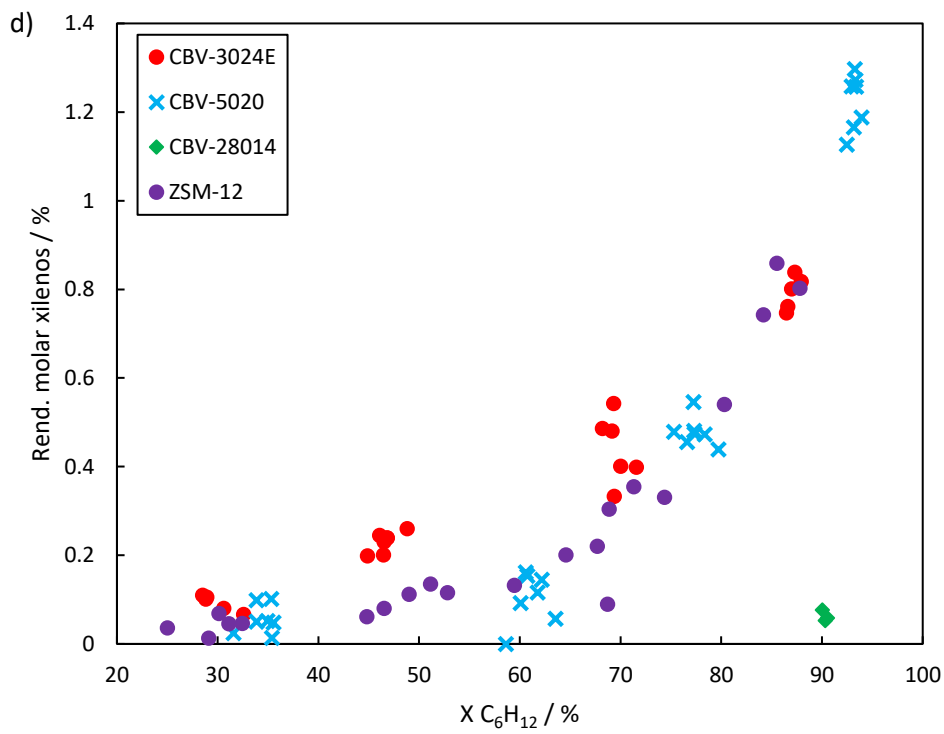
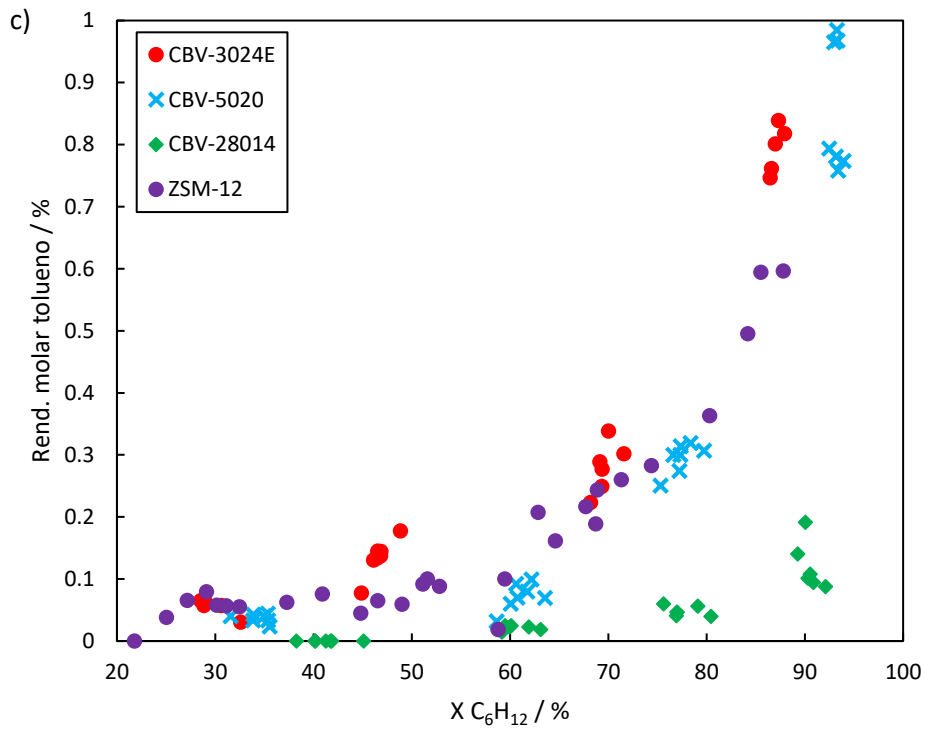


Figura 139. Rendimientos a HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar (cont.).

12.1. Comparación con zeolita Y en el craqueo de 1-hexeno

La zeolita Y es el principal componente de los catalizadores actuales de FCC. Por tanto, resulta interesante ensayar este material para el craqueo catalítico de corrientes olefínicas que se propone en la presente tesis. Como norma la zeolita Y se somete a un tratamiento de steaming con vapor de agua que desalumina el material e introduce mesoporos, aunque esta mesoporosidad no suele estar conectada con el exterior (103), lo cual es necesario para mejorar la difusión dentro del material (104-106). Además, este tratamiento suele dejar bastante aluminio extrarred, parte del cual posee acidez Lewis. Incluso, la zeolita se suele intercambiar parcialmente con tierras raras (Ce, La, Nd y Pr, principalmente) y/o cationes alcalinotérreos. Estos cationes ayudan a mantener un mayor contenido de aluminio en red en el catalizador de equilibrio E-cat (264) y aumentan el TOF por centro Brønsted del material (115, 265). Este aumento en la actividad por centro sigue siendo objeto de controversia y ha sido atribuido a 1) un aumento en la fuerza ácida de los protones en las supercavidades de la red FAU como consecuencia de la polarización de la red al intercambiar preferentemente dentro de la caja sodalita y en los prismas hexagonales (266, 267), 2) a una cooperación de catálisis por centros Brønsted y los centros ácidos Lewis fruto del intercambio (115), ó 3) a cambios en la intensidad de la solvatación de los intermedios de reacción al haber intercambiado el material (118). Esta discusión es importante pues también está relacionada con el rol de las especies catiónicas de aluminio extrarred, las cuales tradicionalmente se habían pensado causantes de centros superácidos en la zeolita Y (118).

En cualquier caso, la zeolita CBV-500 ensayada en este trabajo sólo ha sido sometida a un tratamiento de estabilización por *steaming* por el propio fabricante (Zeolyst International) y fue empleada directamente. La caracterización revela que esta zeolita ha mantenido un área superficial muy elevada (Tabla 7), como corresponde a la estructura muy abierta de la red FAU, y posee una acidez Lewis muy elevada (Tabla 9). A modo ilustrativo, en la Figura 140 se presentan los espectros IR de piridina sobre las zeolitas ZSM-12 y CBV-500, pudiéndose apreciar la mayor densidad de centros ácidos y la mayor acidez Lewis de la zeolita USY. Estas características, unidas especialmente al gran volumen de microporo al que contribuyen sus supercavidades (sección 6.1) la hacen adecuada para el craqueo de alcanos poco reactivos, aunque como evidencian las figuras sucesivas la hacen poco interesante para el craqueo de olefinas.

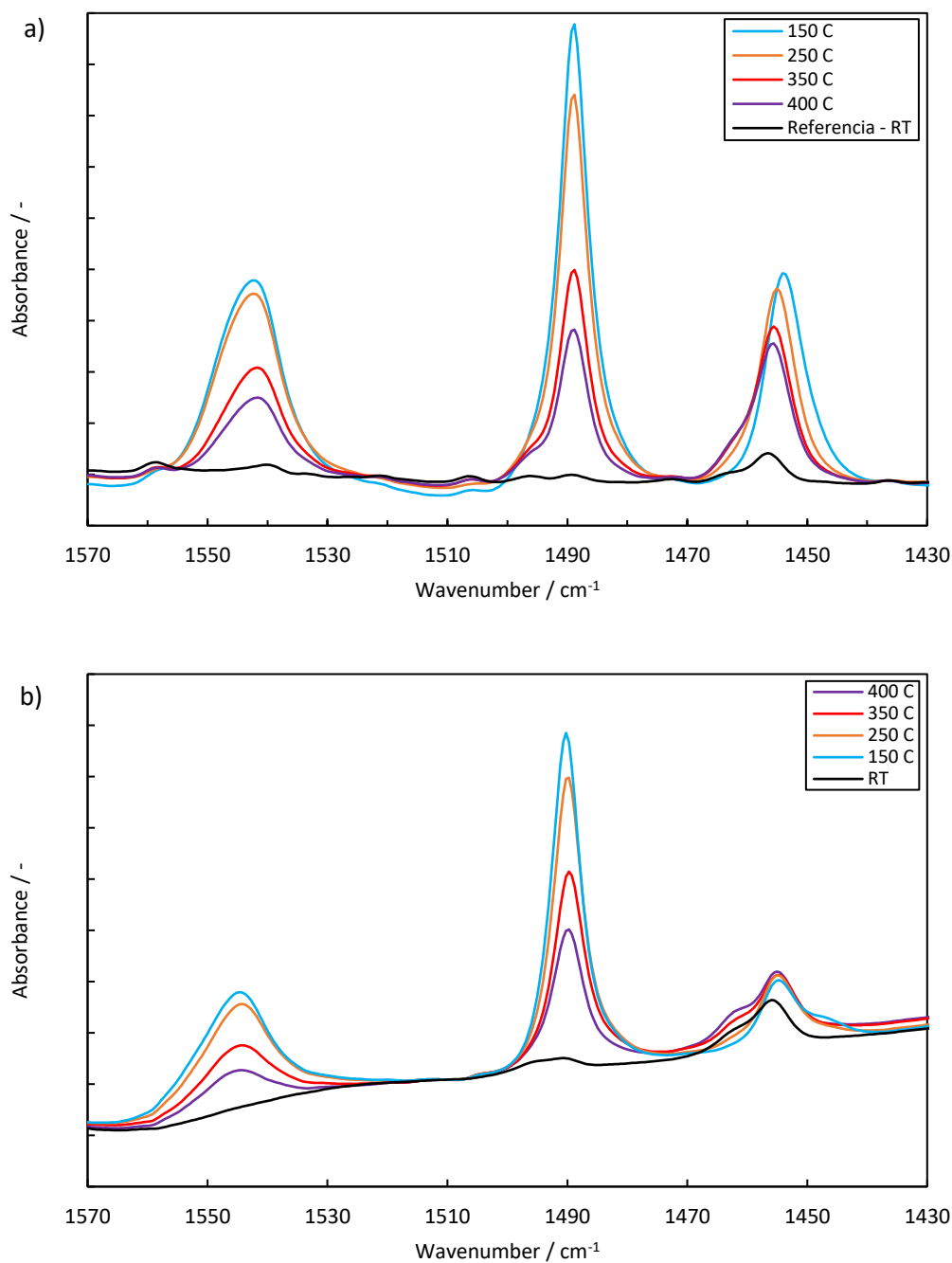


Figura 140. Espectros IR de piridina de las zeolitas a) CBV-500 y b) ZSM-12.

En términos de conversión de olefinas, la zeolita CBV-500 es muy activa inicialmente, como cabría esperar por su elevada densidad de centros ácidos fuertes. Sin embargo, el material se desactiva muy rápidamente (Figura 141), como se discute más abajo, debido a una rápida deposición de coque. La desactivación de la zeolita ZSM-12 es, comparativamente, mucho más lenta, debido a mayores restricciones espaciales sobre los compuestos que se pueden formar y a la ausencia de supercavidades que atrapen el coque (268).

Así, vemos que la selectividad a propileno, etileno y butenos es menor en el craqueo sobre CBV-500 que sobre ZSM-12. Además, las selectividades a estos productos decaen de forma notable al aumentar la conversión, lo que apunta a que intervienen en reacciones secundarias indeseadas. Además, el efecto del coque sobre la selectividad a etileno es claramente diferente sobre los dos materiales, y ello se traduce en diferencias en el efecto de la desactivación sobre las curvas P/E. La desactivación apenas afecta a la selectividad alcanzada sobre CBV-500. Ello puede deberse a que la coquización del material ocurre preferentemente en las supercavidades pero sigue permitiendo la difusión eficaz de los reactantes, a lo que contribuye su red de poros 3D y su tamaño de cristal comedido. Por el contrario, la desactivación de la zeolita ZSM-12 perjudica preferentemente la producción de etileno. Quizá en este caso los canales rectos de la zeolita 1D ZSM-12 hacen más difícil el que moléculas voluminosas queden atrapadas en algún punto del cristal y se desactiven de manera preferente los centros ácidos más fuertes (268-270). También podría ser que cobren más relevancia las reacciones en la superficie externa del cristal (a lo que contribuiría la elevada relación de aspecto de este material, apartado 6.2), los cuales solvatarían de manera menos efectiva los reactantes y dificultarían el craqueo de hexeno a etileno y butenos (118, 271).

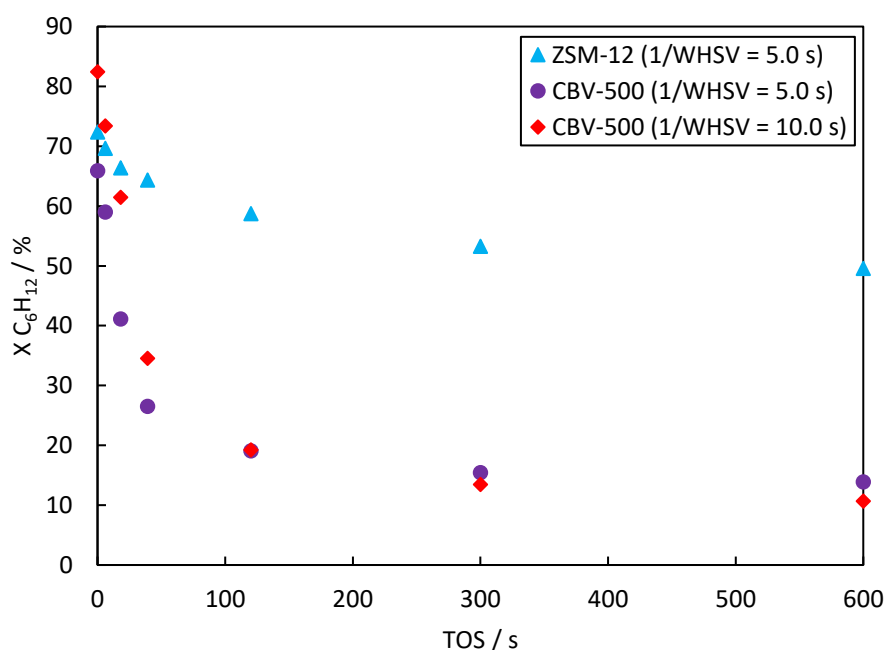


Figura 141. Desactivación de las zeolitas ZSM-12 y CBV-500 en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_0 = 0.251$.

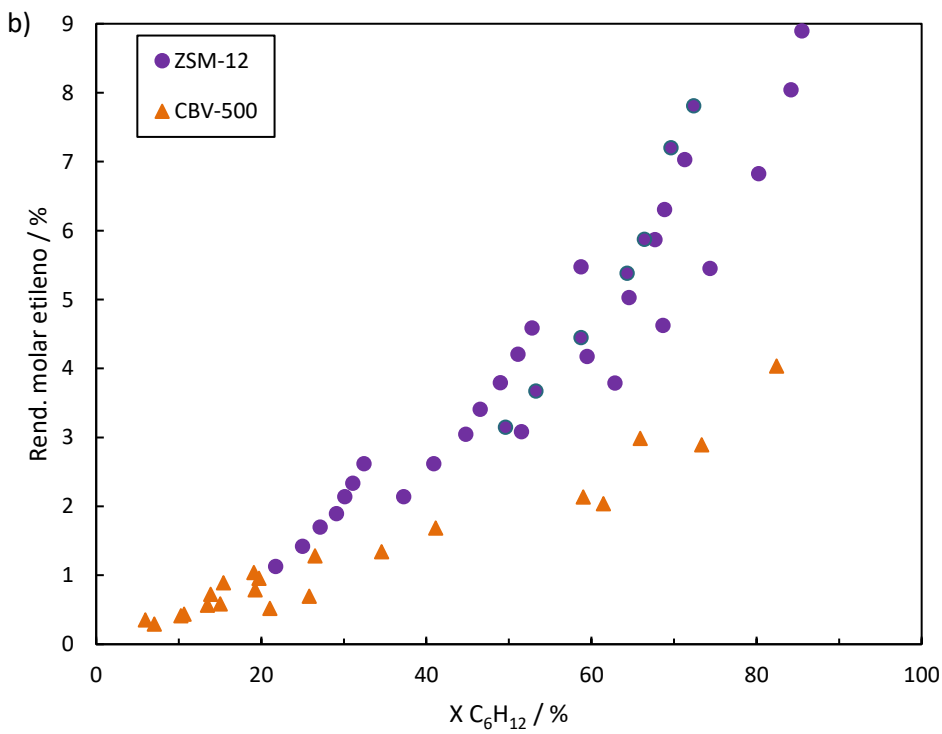
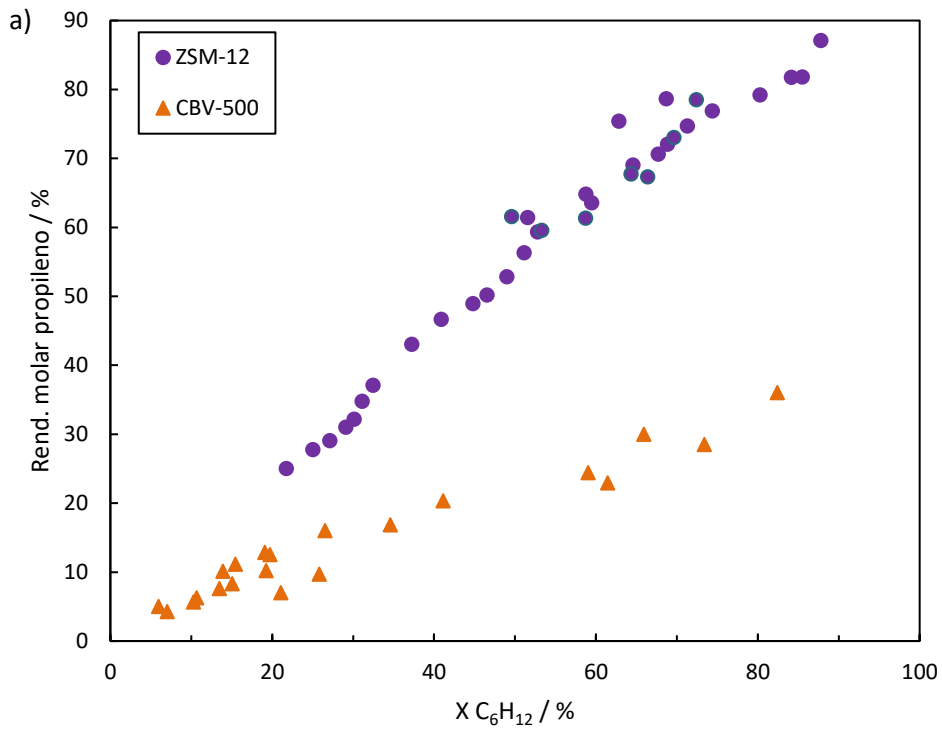


Figura 142. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$.

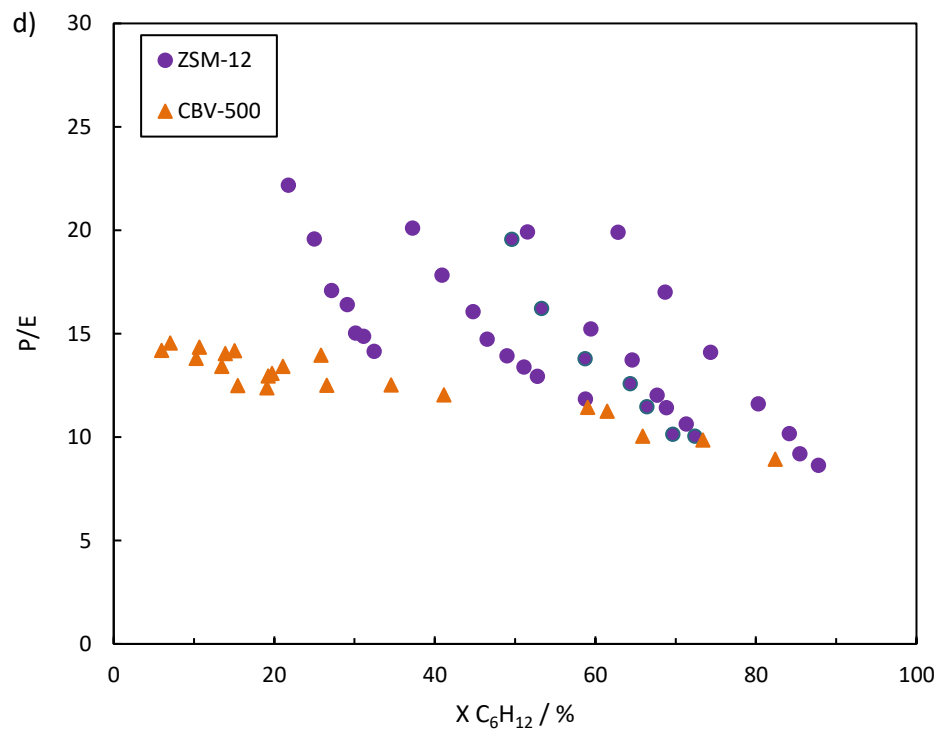
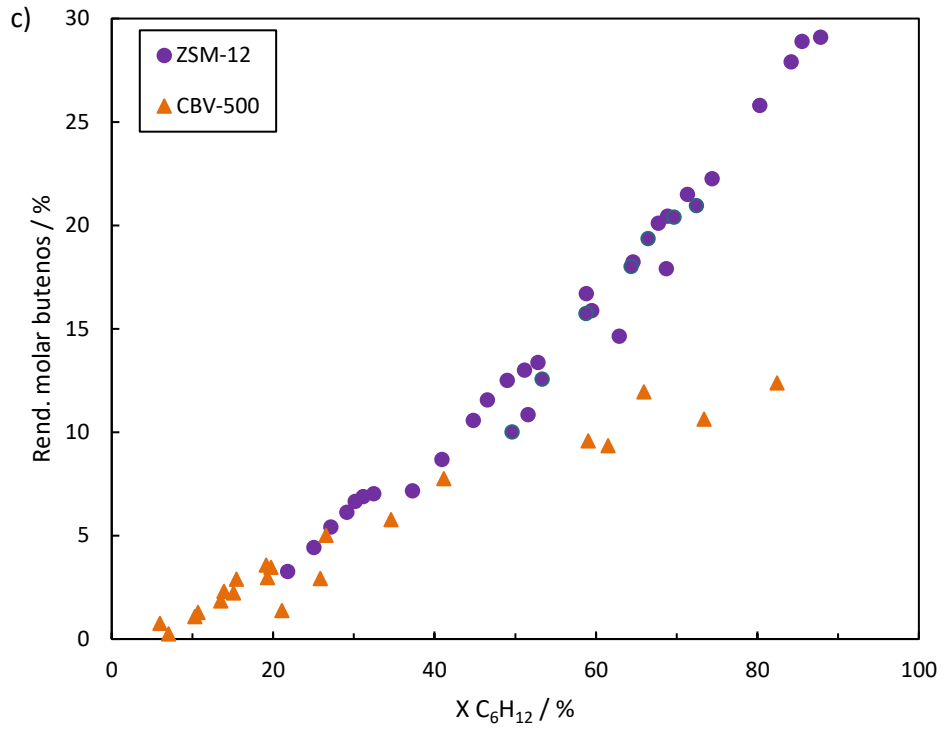


Figura 142. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$ (cont.).

Como resultado de las reacciones secundarias de las olefinas ligeras sobre la zeolita CBV-500, en la Figura 144 podemos ver la mayor formación de productos de transferencia de hidrógeno sobre la misma. Esto sería posible debido al mayor diámetro de los canales y cavidades de la zeolita Y, los cuales son menos restrictivos sobre este tipo de reacciones bimoleculares, en algunas de las cuales intervienen carbocationes muy voluminosos. Más todavía, la proporción de tolueno y xilenos dentro de la fracción BTX con la zeolita USY está más favorecida que con la zeolita ZSM-12, de acuerdo con la tendencia termodinámica, debido a que las restricciones espaciales en la zeolita Y son menores. Incluso, vemos que la selectividad a benceno disminuye a conversiones muy elevadas, probablemente por alquilación con moléculas de etileno y propileno e isomerizaciones de la molécula para formar más tolueno y xilenos. De hecho, la selectividad a etilbenceno con la zeolita CBV-500 es comparativamente alta, y este compuesto se isomeriza en la práctica industrial para obtener xileno adicional (65). Este comportamiento del benceno no se ha observado en el resto de zeolitas, quizá porque la conversión a etilbenceno y tolueno está impedida sobre las zeolitas de poro medio o de poro grande sin cavidades y tiene poca extensión a los bajos tiempos de contacto estudiados debido a los intermedios de reacción voluminosos a través de los que transcurre (Figura 143). De hecho, en la Figura 144 observamos como la selectividad a benceno aumenta al coquizar el material, lo que evidencia que este puede participar en reacciones posteriores sobre el catalizador fresco.

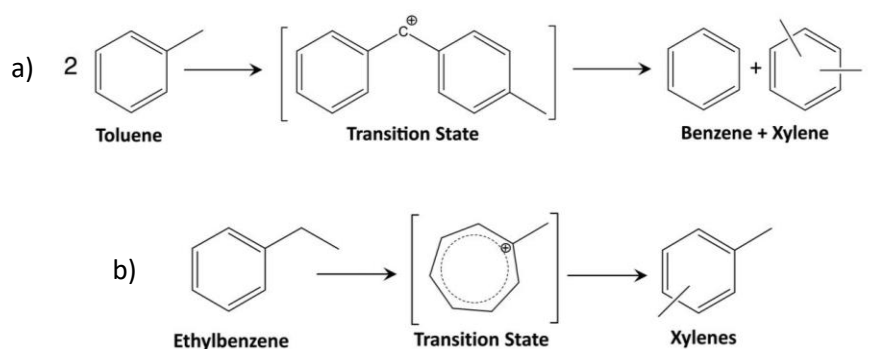


Figura 143. Mecanismos de reacción de a) desproporción de tolueno y b) isomerización de etilbenceno a xilenos catalizada por ácidos. Adaptado de (65).

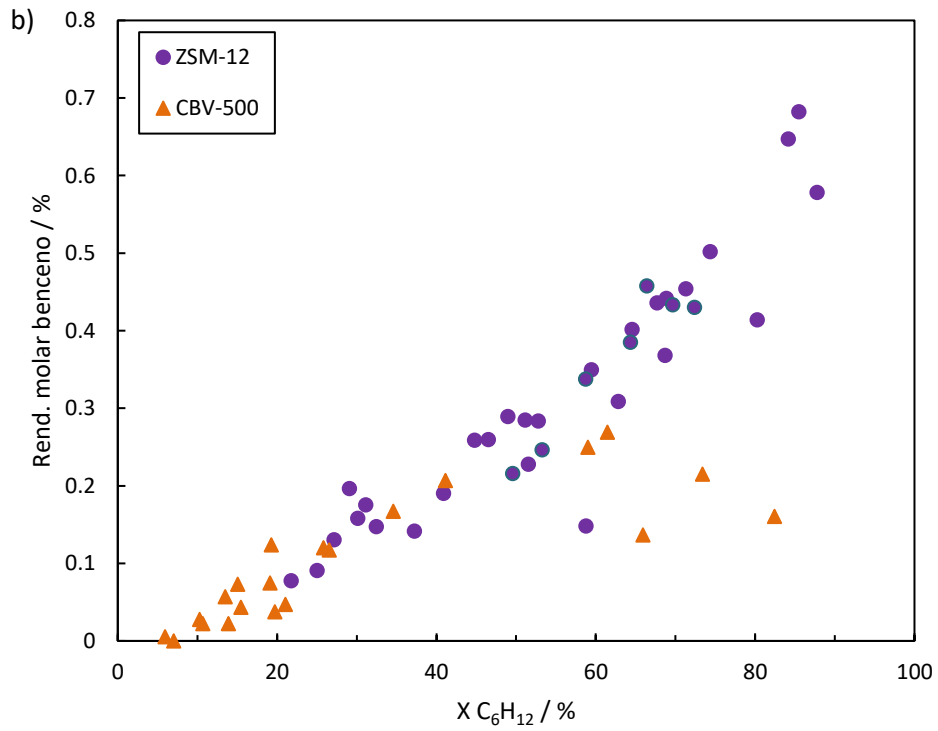
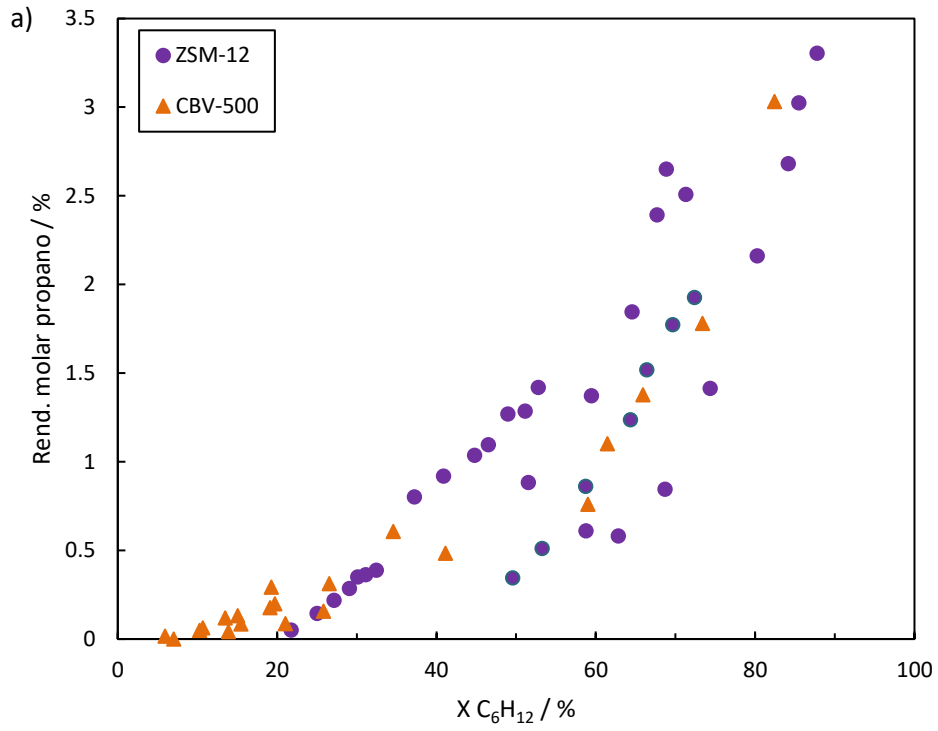


Figura 144. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500.
 $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$.

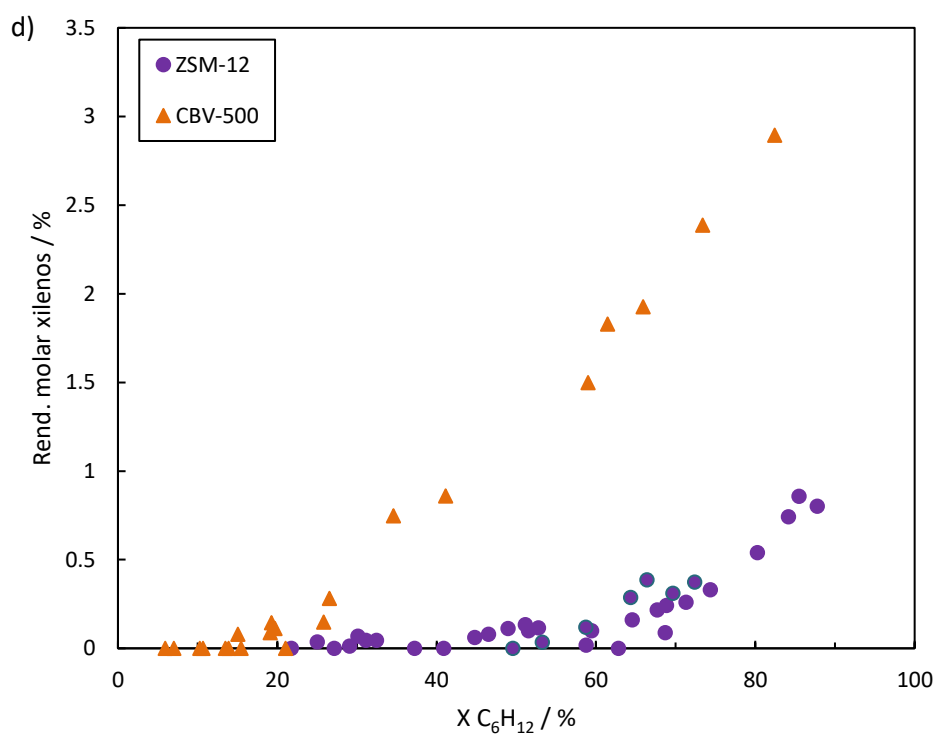
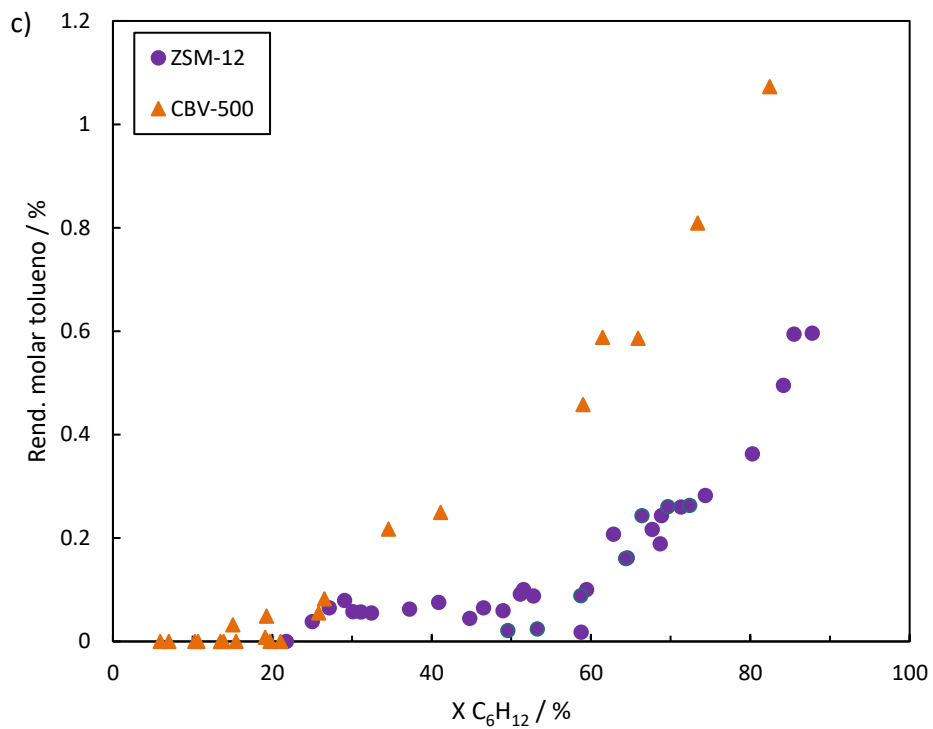


Figura 144. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$ (cont.).

Por último, de acuerdo con la discusión precedente, hemos observado que la presión parcial tiene un efecto notable sobre la velocidad de reacción de hexeno sobre CBV-500, superior al observado con la zeolita ZSM-5. Esto sería coherente con una mayor extensión de reacciones bimoleculares en las que se consume hexeno, incluyendo transferencia de hidrógeno, alquilación, oligomerización, etc. En la Figura 145 se presentan las conversiones iniciales en función del tiempo de contacto y de la presión parcial. Vemos que la presión parcial tiene un efecto muy positivo sobre la velocidad de reacción a un tiempo de contacto dado. Al aumentar la presión parcial se reduce la selectividad a olefinas ligeras, dado que es más probable que participen en reacciones secundarias bimoleculares, notablemente de transferencia de hidrógeno y aromatización (Figura 146).

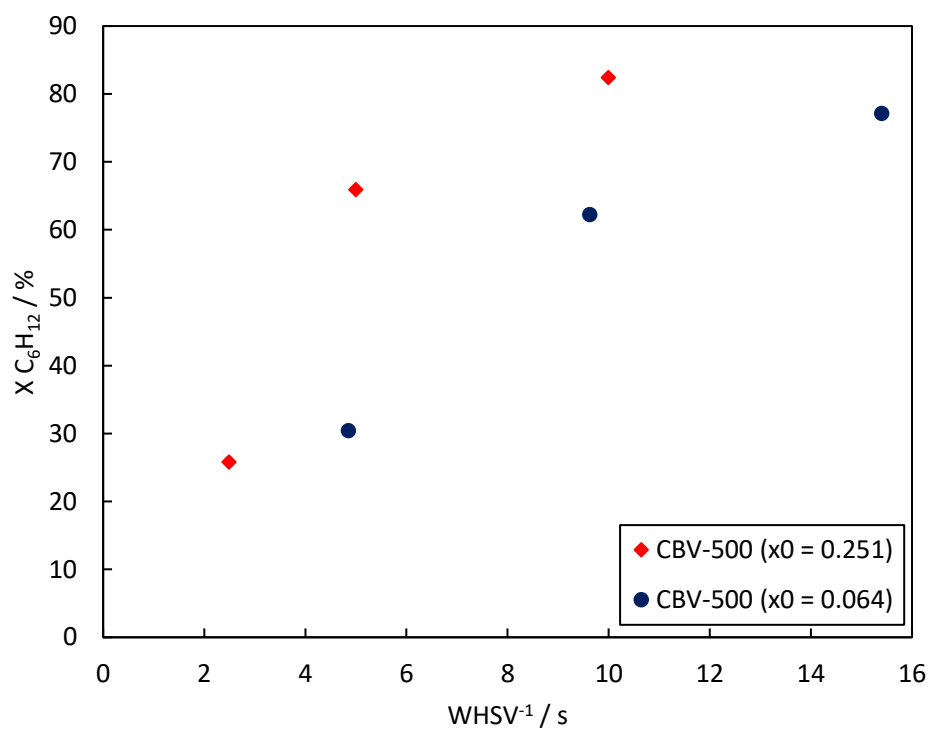


Figura 145. Efecto de la presión parcial sobre la conversión inicial de 1-hexeno sobre zeolita USY CBV-500.
T = 500 °C, P = 1.013 bar.

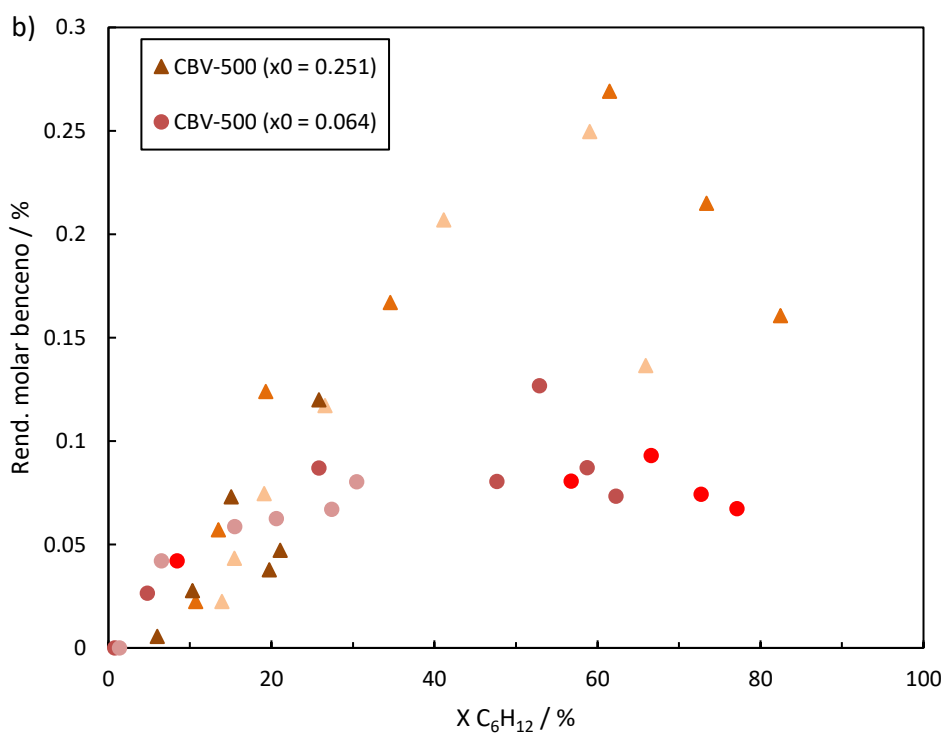
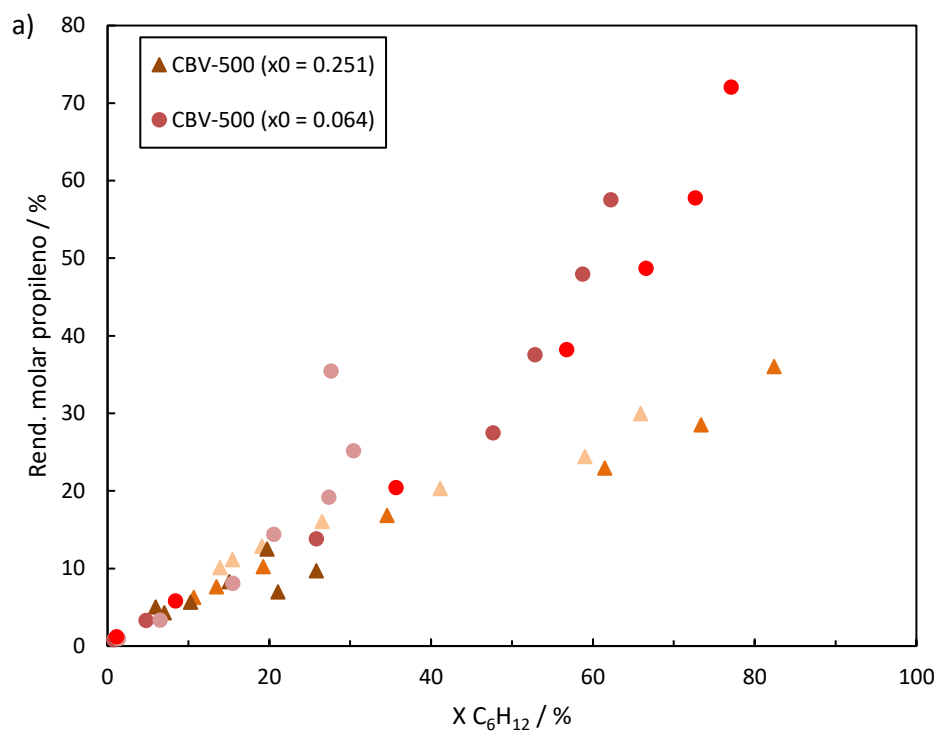


Figura 146. Efecto de la presión parcial sobre los rendimientos a a) propileno y b) benceno, en la conversión de 1-hexeno sobre CBV-500. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.

Coquización

Dado el comportamiento particular de la zeolita CBV-500, se estudió el contenido en coque de este material, así como el de la zeolita ZSM-12 tras efectuar la reacción. Para ello, se recogieron cuidadosamente las partículas de catalizador tras la reacción y se cargaron unos 6.5 mg en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851^e. Se alimentó un caudal de aire sintético y se configuró la termobalanza a una rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 800 °C, registrándose simultáneamente la pérdida de peso. Asimismo, se registró el diferencial de temperaturas SDTA de las muestras, aunque debido a contaminación de la placa hay que desconfiar de estos valores a partir de 550 °C. No obstante, los termogramas obtenidos son fácilmente interpretables, como se indica a continuación. En la Figura 147 se comparan los termogramas de las zeolitas ZSM-12 y CBV-500 (USY) de los catalizadores desactivados. Éstos se obtuvieron tras hacer la reacción a un tiempo de contacto tal que la conversión inicial era un 70 % en ambos materiales. La alimentación se mantuvo durante 600 s. En la Figura 141 observamos que la zeolita ZSM-12 experimenta una desactivación severa, aunque no tan severa como la de la zeolita Y, la cual pierde su actividad casi por completo durante el mismo periodo.

Los termogramas de la zeolita CBV-500 (Figura 147b-c), presentan dos pérdidas de masa bien definidas. La primera, entre temperatura ambiente y 300 °C, se debe a la desorción de agua retenida en los poros de la zeolita. La pérdida de masa a partir de 300 °C sería atribuible a la combustión de coque, la cual aparece centrada alrededor de 600 °C en la zeolita USY como corresponde al coque duro (*hard coke*) (133, 269, 272). En la zeolita ZSM-12 (Figura 147a) aparece, además, un pequeño escalón intermedio, alrededor de 350 °C. El SDTA apunta a que se debe a una reacción exotérmica. Esto podría ser atribuible a la combustión de coque blando (*soft coke*), el cual comprendería hidrocarburos ocluidos en los poros de la zeolita y que son más difíciles de arrastrar durante el *stripping* que en la estructura más abierta de la zeolita Y, especialmente si se ha depositado coque bloqueando los poros. Los resultados más relevantes se resumen en la Tabla 28. Efectivamente, la cantidad de coque depositada en la zeolita Y es mucho mayor que sobre la zeolita ZSM-12: un 18 wt.% frente a un 3 wt.%, respectivamente. No obstante, es evidente que el coque sobre la zeolita ZSM-12 es mucho más tóxico, como evidencia el elevado valor de $\Delta X/CoC$, lo cual es atribuible a su sistema de poros unidimensional comparado con el sistema 3D de la zeolita Y. Como consecuencia, la combustión del coque en la zeolita Y aparece centrada en el termograma antes (a temperaturas más bajas) que sobre la zeolita ZSM-12. El motivo no es una diferencia de composición del coque –de hecho el coque depositado en la USY es algo más grafitico (mayor relación C/H según evidencia su análisis elemental, Tabla 28)–, sino una mayor accesibilidad al interior de la red FAU. Ello también apunta

a que la regeneración de la USY podría ser más fácil que la de la ZSM-12, lo cual podría traducirse en tiempos de residencia más cortos en el regenerador de un FCC, reduciendo costes y prolongando el tiempo de vida total del catalizador.

Tabla 28. Caracterización *post-mortem* de los catalizadores ZSM-12 y CBV-500.

Catalizador	WHSV ⁻¹ / s	X (TOS = 0) / %	X (TOS = 600 s) / %	ΔX / %	CoC ^a / wt.%	ΔX / CoC	Atomic C/H coke ^b
ZSM-12	5.0	72.4	49.6	22.8	2.9	7.9	7.1
CBV-500	5.0	65.9	13.9	52.0	18.4	2.9	11.5
CBV-500	10.0	82.4	10.7	71.7	18.0	3.9	9.3

^aDeterminado por termogravimetría.

^bDeterminado por análisis elemental (EuroEA FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer).

Con el fin de discernir el impacto de modificar la conversión inicial sobre la desactivación, también se midió el *coke-on-catalyst* (CoC) sobre la zeolita Y tras duplicar la masa cargada en el reactor (Figura 147c). La conversión inicial medida se incrementó de un 65.9 % a un 82.4 %. La velocidad de desactivación es también extraordinariamente rápida para este mayor tiempo de contacto. La Figura 147c apenas cambia respecto a la b), con un CoC también del 18 wt.%. Ello sugiere que el material ha sido desactivado casi por completo durante estos 600 s de reacción. Estos resultados son coherentes con los reportados por Wang *et al.* en el craqueo de penteno sobre USY, quienes también observaron una fuerte desactivación a TOS cortos que se correspondía con la evolución de productos de HT y la deposición de coque (273, 274). Recientemente, Javid *et al.* han concluido que la coquización de ZSM-5 ocurre *via* los BTX producidos en el proceso al craquear varios alimentos sobre un catalizador dado (208). A su vez, la velocidad a la que los BTX forman coque parece depender fundamentalmente del tamaño de cristal (208). Una desactivación similar por aromáticos polialquilados ha sido reportada también en la reacción de MTO (270). Como posible trabajo futuro se podría investigar la evolución del CoC con el tiempo de reacción y, adicionalmente, analizar la composición del mismo mediante técnicas analíticas tipo GCxGC tras disolver la parte orgánica del catalizador, procedimiento propuesto por Magnoux *et al.* (132, 145). En efecto, dada la variedad de estructuras exploradas en esta tesis es de esperar que el catalizador imparta selectividad de forma no sólo sobre los productos de reacción sino también sobre el coque formado.

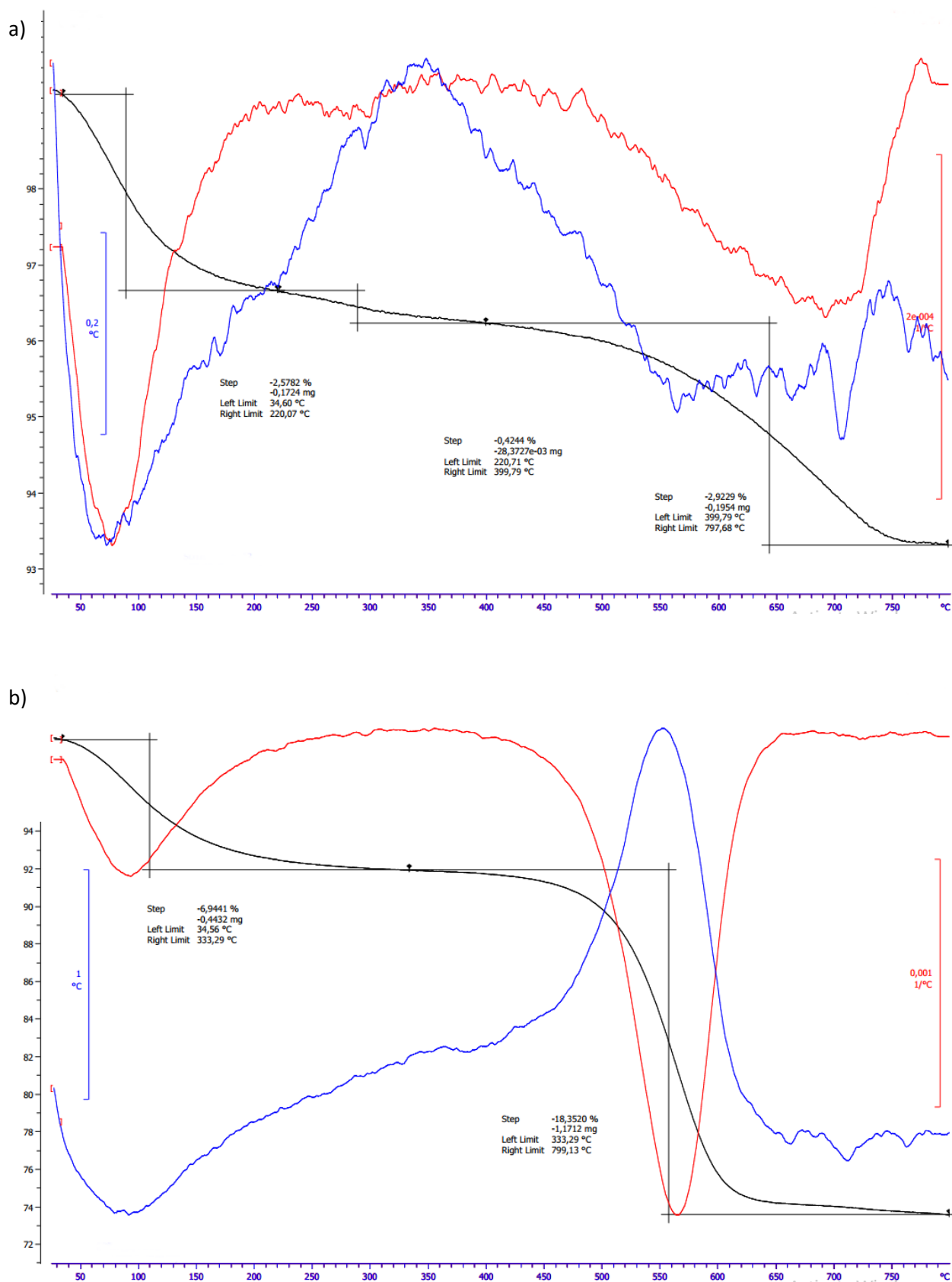


Figura 147. Termogramas de las zeolitas a) ZSM-12 ($WHSV^{-1} = 5.0$ s), b) CBV-500 ($WHSV^{-1} = 5.0$ s) y c) CBV-500 ($WHSV^{-1} = 10.0$ s) tras un TOS = 600 s en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C (negro). Se ha superpuesto en rojo el termograma diferencial (DTG) y en azul el análisis SDTA.

c)

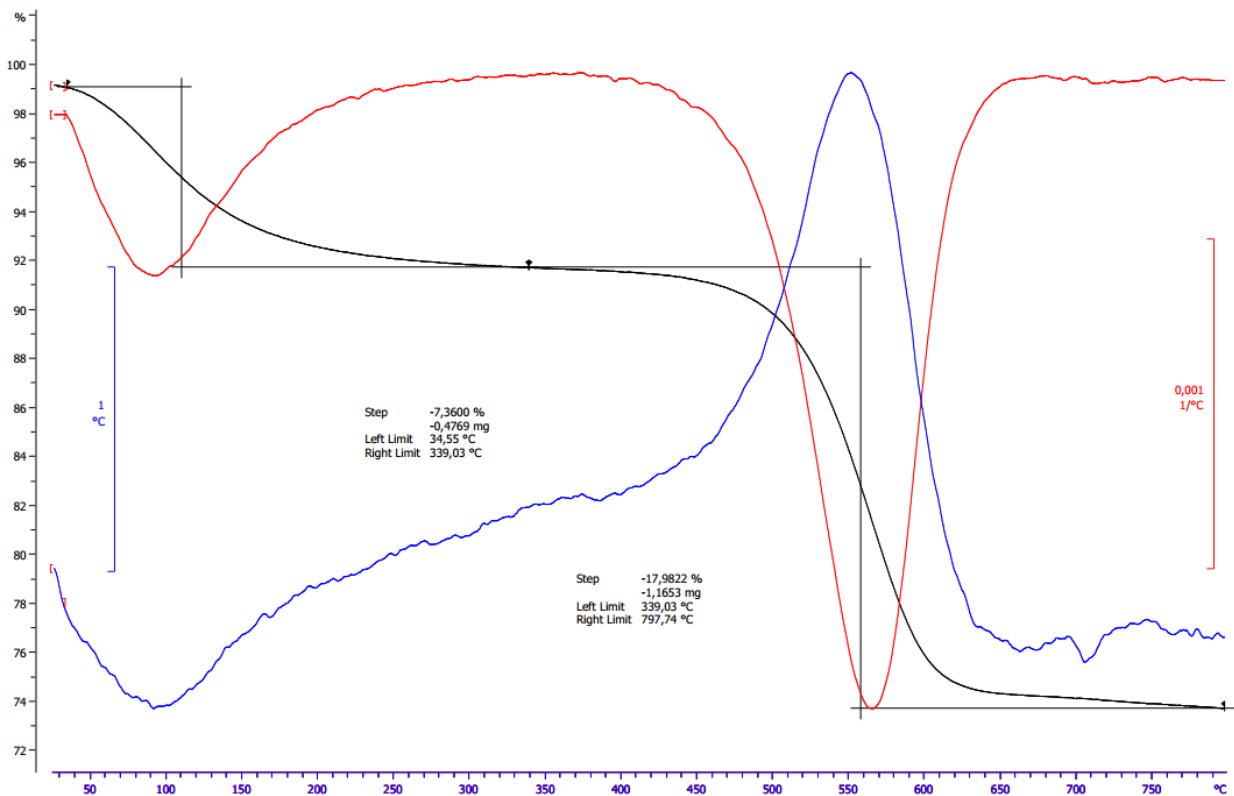


Figura 147. Termogramas de las zeolitas a) ZSM-12 ($WHSV^{-1} = 5.0$ s), b) CBV-500 ($WHSV^{-1} = 5.0$ s) y c) CBV-500 ($WHSV^{-1} = 10.0$ s) tras un TOS = 600 s en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C (negro). Se ha superpuesto en rojo el termograma diferencial (DTG) y en azul el análisis SDTA (cont.).

13. Propuestas de nuevos esquemas de proceso

13. Propuestas de nuevos esquemas de proceso

Aunque el objeto de la presente tesis no es el diseño de procesos, vistos los resultados precedentes del estudio de diferentes catalizadores, resulta interesante reflexionar acerca de aplicaciones en las que podrían aportar valor.

Históricamente, hubo intentos de procesar el crudo directamente en un *steam cracker* para producir olefinas ligeras (275, 276). El principal problema era la coquización del cracker, ante lo que se propusieron diversos reactores de lecho fluido o de lecho fluidizado empleando partículas inertes (arena, coque, corindón, mullita...) como soporte del coque. No obstante, dichos procesos estaban limitados por la baja relación P/E alcanzable y por la necesidad de procesar crudos más y más pesados.

El enfoque actual para maximizar la producción de olefinas ligeras es destilar el crudo, llevar la nafta a *steam cracking* y craquear catalíticamente la fracción más pesada (Figura 148a). El *cracker* se puede operar bajo condiciones de alta severidad para incrementar la producción de olefinas ligeras, como se vio en la introducción, con tecnologías tipo DCC (Sinopec/S&W) o CPP (Sinopec/RIPP/S&W). Estos procesos se caracterizan por operar a temperaturas elevadas y tiempos de residencia muy cortos para disminuir las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno que consumen las olefinas y reducen la olefinicidad de la gasolina y del LPG. Además, se reduce también la contribución del craqueo térmico. Los reactores *downer* son especialmente adecuados para esto, reduciendo, además, la retromezcla (*backmixing*). También permiten trabajar a relaciones cat-oil mayores para mantener la conversión.

Parte de los esfuerzos de investigación actuales en refino y petroquímica van encaminados precisamente a reemplazar las tecnologías de craqueo térmico por tecnologías catalíticas más flexibles y energéticamente eficientes. Así, se han desarrollado procesos específicos para naftas parafínicas de la destilación primaria (*straight run naphtha*), como el proceso K-COT (Catalytic Olefins Technology) de KBR.

Por otro lado, dada la baja tendencia a la coquización de los crudos ligeros (*e.g. tight oils*), se ha propuesto un diseño de FCC para procesar el crudo directamente en un único reactor en los casos en que sea posible (277).

De manera más general, el FCC se puede modificar para procesar crudo. De hecho, la unidad de FCC puede procesar los alimentos más pesados (*e.g. Resid FCC*), aunque en este caso el problema es que la nafta parafínica y olefínica craqueará en baja extensión en dichas

condiciones. Esto se ha atribuido a que, pese a que la nafta sea altamente olefínica, las moléculas de gasoil (compuestos aromáticos polinucleares) compiten por la adsorción sobre los catalizadores y dificultan la conversión de la nafta (278).

Ante esta situación, se puede inyectar la nafta y el gasoil en diferentes puntos del FCC, como en las tecnologías Indmax (Indian Oil Corporation/ABB Lummus), SCC (ABB Lummus) o petroFCC (UOP, Figura 148b). Alternativamente, los diseños de dual *riser* permiten procesar la nafta reciclada en el segundo *riser* en condiciones de mayor severidad, como las tecnologías Maxofin (UOP), *Petroriser* (Axens), TMP (Sinopec) o MILOS (Shell, Figura 148c) (279).

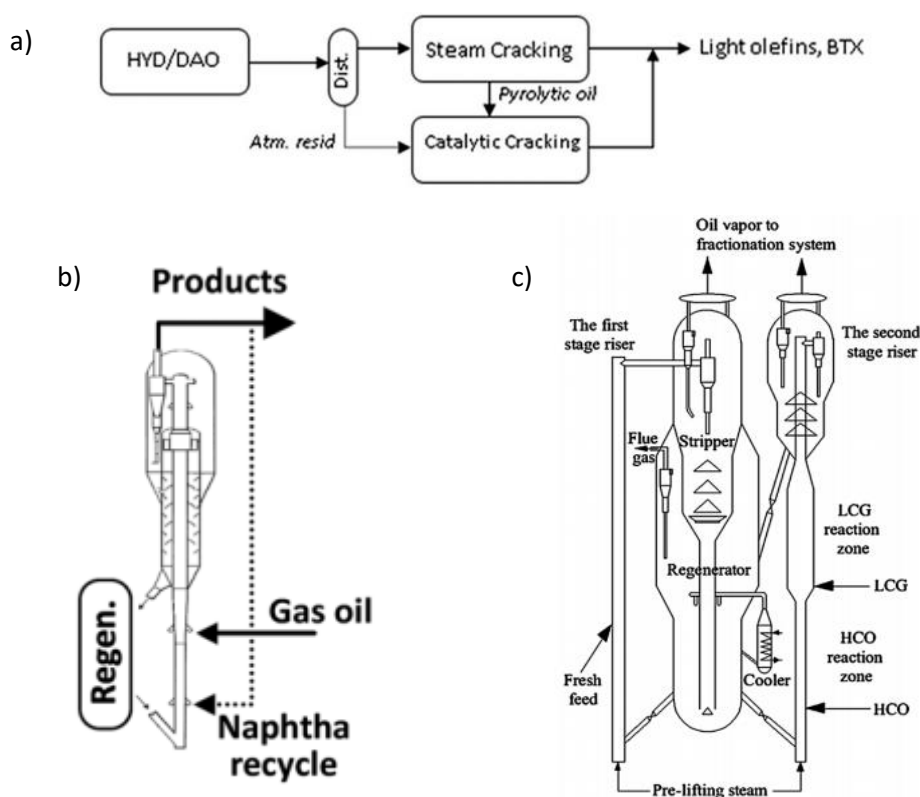


Figura 148. Esquema de proceso combinando pretratamiento del crudo, *steam cracking* y craqueo catalítico de la fracción más pesada. b) Posible esquema del reciclo de nafta en el FCC. Adapted from (276) with permission of The Royal Society of Chemistry. c) Esquema del proceso MFT FCC. Tomado de (279).

Finalmente, la opción más flexible sería procesar la nafta olefínica en un proceso separado, con catalizadores independientes y optimizados para dicho fin, como son las tecnologías Superflex (KBR) o Propylene Catalytic Cracker (ExxonMobil).

En las propuestas siguientes el alimento sería corrientes olefínicas (como podrían ser naftas procedentes del FCC ricas en olefinas, o aquellas procedentes de un visbreaker o *coker*). No

obstante, como se entenderá, no es posible adscribir las propuestas de catalizadores estudiados en la presente tesis a una categoría de proceso particular. Por un lado, las propuestas siguientes requerirían de ensayos adicionales, particularmente de un estudio más exhaustivo del craqueo de heptenos y butenos, así como del comportamiento en presencia de alcanos. Del mismo modo, sería necesario estudiar la estabilidad de los catalizadores a TOS más largos y con cargas reales (mezclas de hidrocarburos y en presencia de contaminantes, como Ni, S, *etc.*), la estabilidad repercutiría directamente sobre la tecnología de reactor más adecuada para llevar a cabo el proceso (lecho fijo con flujo axial o radial, fluido, fluidizado, *etc.*). Con todo, en base a los resultados previos es posible idear varias configuraciones que podrían tener sentido *a priori*. Estas propuestas se esquematizan en los apartados siguientes, en orden creciente en cuanto a la selectividad alcanzable a propileno. Por otro lado, como se ha venido reiterando, los resultados catalíticos podrían tener interés en otros contextos, por ejemplo, como aditivos para actuar sobre olefinas en el rango de la gasolina, de forma similar a como actúan los aditivos basados en ZSM-5. De hecho, la amplia mayoría de las propuestas anteriores emplean catalizadores basados en zeolita ZSM-5, y muchos de estos se comercializan también de manera independiente al proceso particular licenciado.

Proyecto 1

El esquema mostrado en la Figura 149 comprende el craqueo de corrientes olefínicas C₄-C₇ por dos catalizadores en serie. La primera etapa de craqueo la realizaría una zeolita con topología TON, la cual se ha demostrado en el presente trabajo que posee una muy baja transferencia de hidrógeno. Asimismo, este material posiblemente debería poseer una acidez limitada, como la que se ha observado en la zeolita θ -1 ensayada, lo cual hemos relacionado con una formación de metano y etileno limitada y una selectividad mejorada a propileno. No obstante, este material difícilmente podrá tener algún efecto sobre las olefinas C₅- a parte de la isomerización a los tiempos de contactos cortos que se proponen. En base al trabajo realizado la desactivación del material se prevé problemática para su aplicación en lecho fijo, por lo que cabría considerar un sistema de regeneración continuo de este catalizador.

La corriente resultante mostraría un bajo contenido en olefinas C₆₊, habiendo sido craqueadas preferentemente a propileno y butenos por un mecanismo monomolecular. La siguiente etapa que se propone es un craqueo más severo sobre un catalizador más ácido, zeolita ZSM-5, y posiblemente a temperaturas algo mayores (>550 °C). Lo que se pretendería con esta etapa es

craquear fundamentalmente pentenos y butenos. La densidad de centros ácidos (relación Si/Al) y el tiempo de contacto sobre dicho material afectará a la relación P/E alcanzable. Dos modos de operación extremos podrían ser:

- uso de un catalizador con una alta densidad de centros ácidos y alto tiempo de contacto. Ello podría favorecer una relación propileno/butenos más próxima a la de equilibrio mediante una mayor participación del mecanismo de oligomerización-craqueo. Esta posibilidad podría aumentar los costes de regeneración y recirculación de butenos, pero aumentar la selectividad global a propileno. Según este esquema, podría interesar una estrategia de craqueo-separación-craqueo, en la que se separaría el propileno del craqueo de los C_{5+} según la proporción que supongan en el alimento.
- uso de un catalizador muy ácido (alta relación Si/Al) a alta temperatura. En este caso se minimizarían los costes de recirculación al conseguir un craqueo más extensivo de los butenos, aumentando la proporción de etileno y metano.

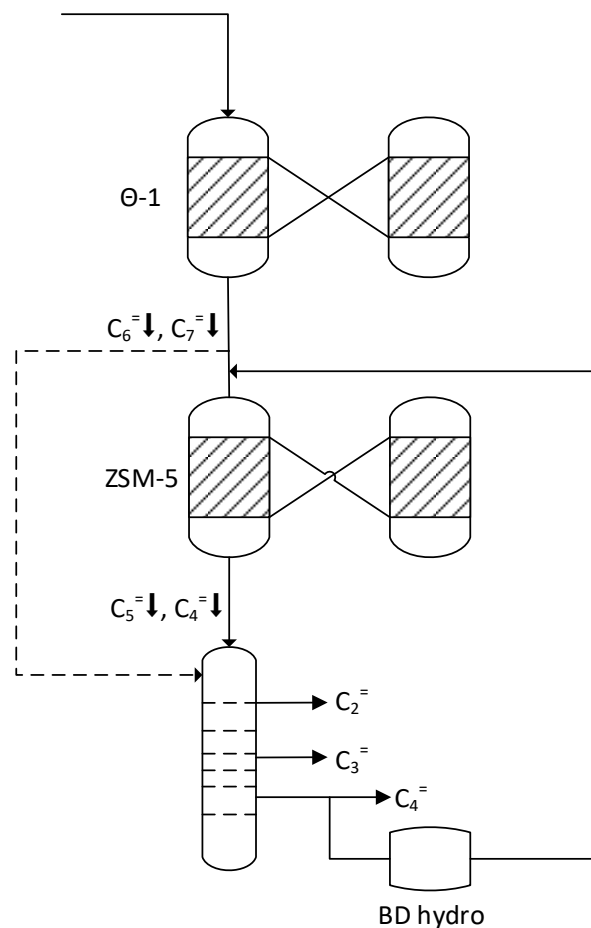


Figura 149. Esquema de craqueo sobre dos catalizadores en serie para aumentar la selectividad a propileno y reducir la transferencia de hidrógeno.

Proyecto 2

En la Figura 150 se presenta un esquema que pretende conseguir relaciones P/E más elevadas que en el esquema anterior. Para ello se aprovecha la posibilidad de equilibrar etileno-propileno-butenos con un catalizador suficientemente ácido (ZSM-5) con un tiempo de contacto suficientemente largo. Para evitar tener que tratar todo el alimento de este modo, lo que se propone es craquear con un tiempo de contacto corto las corrientes C4+ ricas en olefinas, produciendo unas proporciones P/E y P/B superiores a las de equilibrio, tal como se ha demostrado en esta tesis. A continuación, se procedería a la recuperación del propileno. Etileno y butenos podrían ser tratados independientemente en una unidad de craqueo a mayores tiempos de contacto, buscando una relación etileno-propileno-butenos próxima a la de equilibrio. Adviértase que el etileno y butenos que se busca equilibrar representarían una fracción reducida de todo el caudal alimentado al proceso, por lo que se podría lograr una aproximación al equilibrio con un equipo más compacto que el requerido de otro modo. En efecto, un resultado similar se podría alcanzar con un único reactor-regenerador con recirculación, pero vista la diferencia de tiempos de contacto necesarios para el craqueo y para el equilibrio etileno-propileno-butenos se requeriría un desembolso importante en recirculación de corrientes y dimensionado de equipo. Otra ventaja interesante de la configuración propuesta es que, quizá, se podrían combinar ambos regeneradores, si es que un único catalizador permite suplir bien ambas necesidades, lo cual supondría un ahorro importante en inversión y operación, y podría evocar a las configuraciones *dual riser* de las que algunas empresas ya disponen de tecnología probada, acercando en proceso propuesto a la realidad industrial. Al igual que la configuración de la Figura 149, la relación P/E y P/B obtenida en la unidad se podría regular fácilmente en base a la temperatura, como se ha demostrado en la presente tesis, y con la recirculación de etileno y butenos.

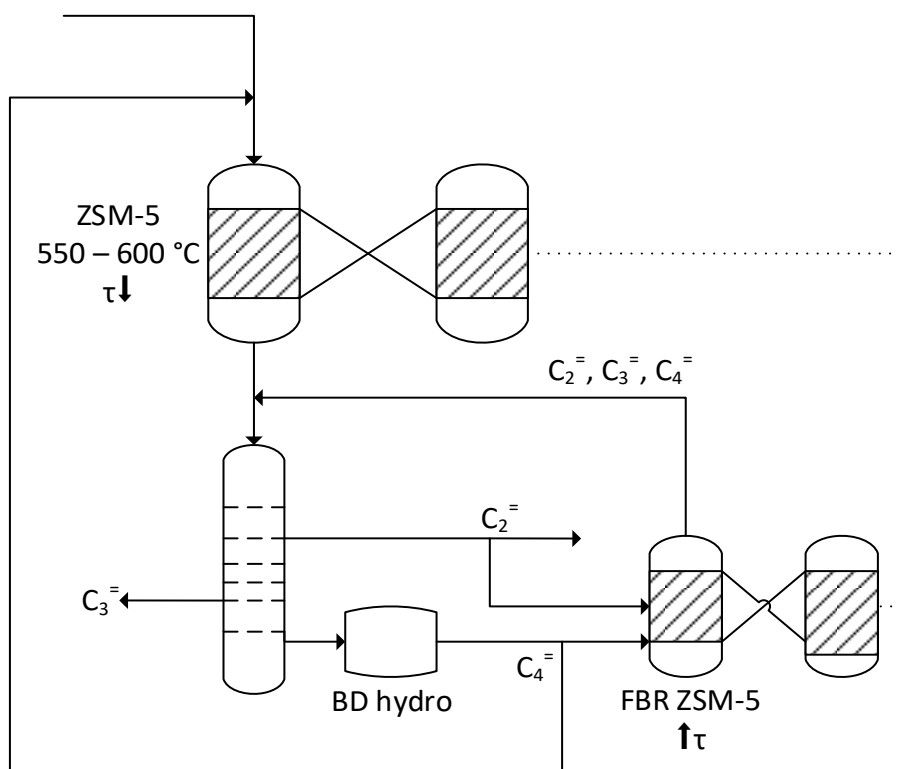


Figura 150. Esquema de craqueo-separación-equilibración para maximizar la selectividad a propileno.

El interés de esta posibilidad ha sido reconocido recientemente por la empresa Asahi Kasei Chemicals Corporation, quienes han comercializado el primer proceso de interconversión de olefinas (proceso OMEGA, Figura 151) con una planta de 50 000 toneladas anuales. Como cabría esperar de acuerdo con los resultados de esta tesis, algunos puntos clave en la producción de propileno mediante el proceso OMEGA son:

- 1) Desarrollar el proceso de interconversión de forma eficiente, inhibiendo las reacciones de aromatización.
- 2) Ajustar la velocidad de reacción y así mantener una conversión inferior a la del pseudo-equilibrio de interconversión de las olefinas ligeras, minimizando así las reacciones de HT y aromatización.
- 3) La temperatura permite un buen ajuste de las relaciones P/E y P/B. Operar a temperaturas más elevadas permite aumentar el rendimiento a propileno.

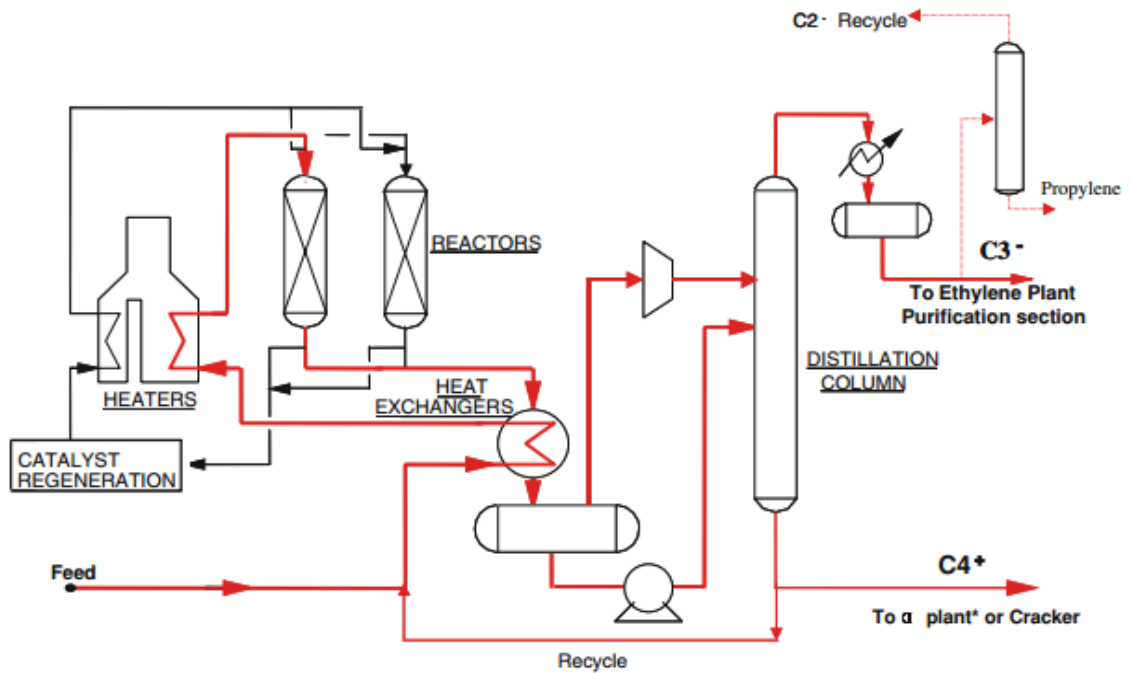


Figura 151. Diagrama de flujo simplificado del proceso OMEGA. Tomado de (155). Copyright Springer Science+Business Media, LLC 2008.

En la Figura 152 se presentan resultados del proceso OMEGA alimentando buteno. La conversión según el pseudo-equilibrio de interconversión sería de un 75 %. Vemos como por debajo de un 75 % de conversión la selectividad a olefinas ligeras es muy elevada, pero a medida que se aumenta el tiempo de contacto los aromáticos C6-C8 se producen en mayor cantidad, especialmente si la conversión se quiere llevar más allá del 75 %. Estos resultados son coherentes con nuestro estudio en el apartado 3, según el cual el craqueo de olefinas ligeras no está restringido por el equilibrio y la conversión puede llegar a ser completa. La clave es, no obstante, regular cinéticamente el proceso para obtener un número más selecto de productos: en tales condiciones los pseudo-equilibrios pueden afectar a la actividad, tal como discutimos con nuestros resultados de craqueo de 2-penteno y 1-hexeno.

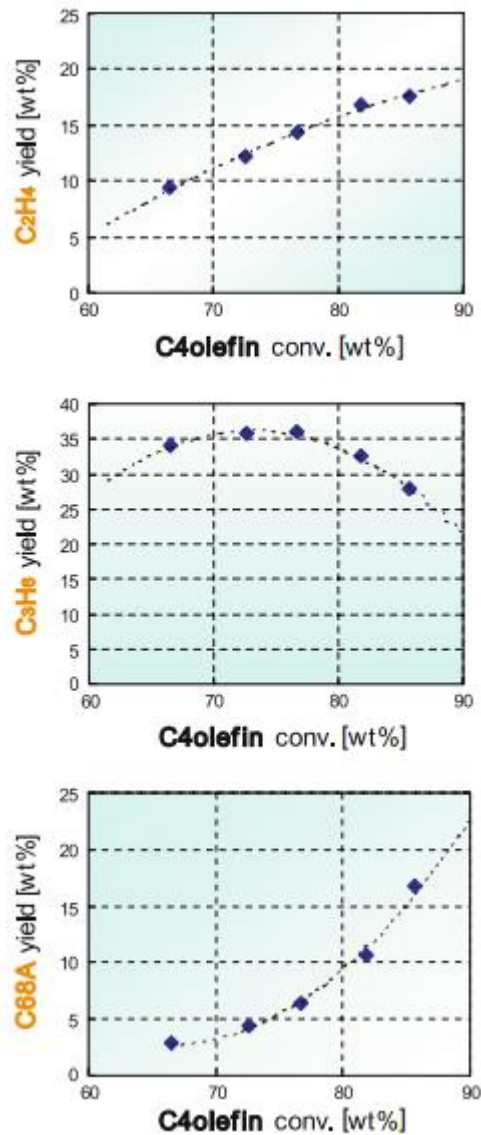


Figura 152. Resultados del proceso OMEGA empleando 1-buteno como olefina alimento a 600 °C y 1.013 bar. Tomado de (155). Copyright Springer Science+Business Media, LLC 2008.

Tal como discutimos en la introducción, los expertos de Asahi Kasei consideran como alimentos adecuados a este proceso:

- i. en las plantas de *steam cracking*, el refinado-1 C₄ tras extraer el butadieno, o el refinado-2 C₄ tras haber extraído el isobuteno para producir MTBE así como la fracción C₄-C₆ tras la hidrogenación parcial de las diolefinas.
- ii. en la refinería resultan especialmente interesantes las fracciones de C₄ y la gasolina ligera de FCC de alta severidad, las cuales son ricas en olefinas.

Finalmente, es interesante destacar la información referente a los catalizadores desarrollados para este proceso, los cuales están descritos en las patentes (280, 281). Curiosamente, no emplean los catalizadores en su forma ácida, sino intercambiados (o al menos, parcialmente intercambiados) con elementos del grupo Ib. Ello parece mejorar sustancialmente la estabilidad hidrotermal de los materiales, reducir la deposición de coque y siguen siendo capaces de catalizar la interconversión de olefinas. Así, sería interesante estudiar hasta que punto la acidez Lewis es eficaz en esta catálisis, estudiando materiales con distinto grado de intercambio y compararlos con materiales con distinta relación Si/Al como los estudiados en esta tesis.

Como alternativa, al proceso podemos pensar en usar SAPO-34 como catalizador. Es sabido que este material puede resultar en rendimientos de presudo-equilibrio a propileno y etileno mayores que la ZSM-5 como resultado de su selectividad de forma, la cual dificulta mucho la formación de isobuteno, aumentando así las concentraciones de etileno y propileno alcanzables (282). No obstante, su estabilidad es menor que la de la ZSM-5 y ello dificultaría el uso de reactores swing de lecho fijo, quizá en favor de un lecho fluidizado.

Propuesta 3

Por último, en la Figura 153 se presenta una configuración que permitiría alcanzar relaciones P/E muy elevadas. Este esquema aprovecha las tecnologías existentes de metátesis de olefinas (las cuales procesan etileno, etileno+butenos, o etileno+butenos+pentenos) y permitiría extenderlas a corrientes con una elevada proporción de olefinas C_{6+} . Simultáneamente, el lecho de craqueo podría procesar los subproductos pesados de la metátesis, los cuales, aunque minoritarios, también pueden constituir un buen alimento para el craqueo selectivo a propileno.

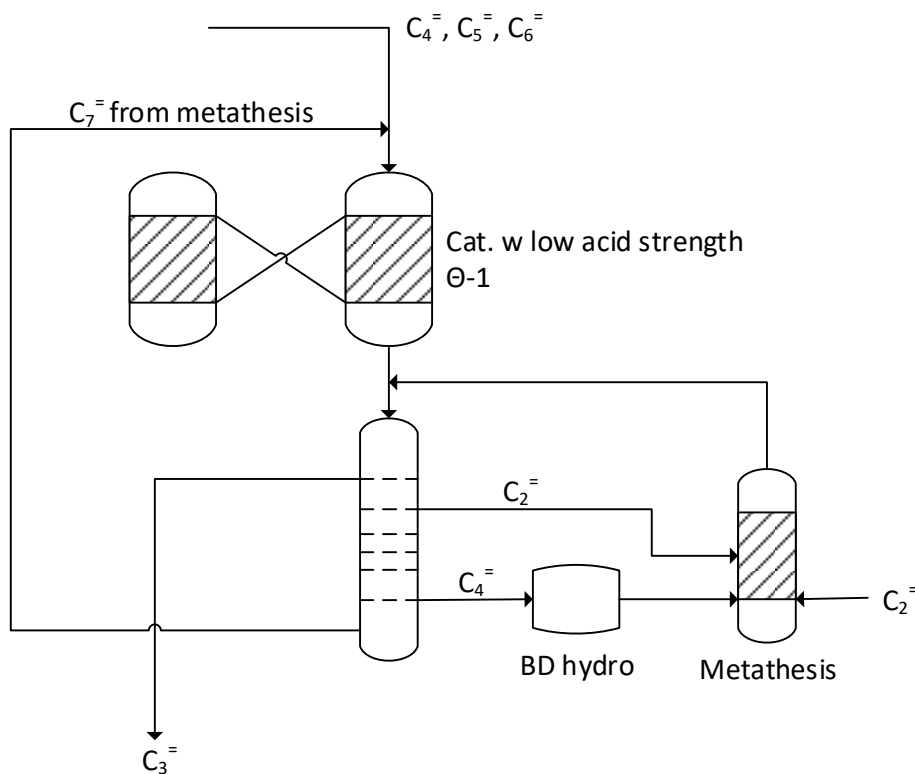
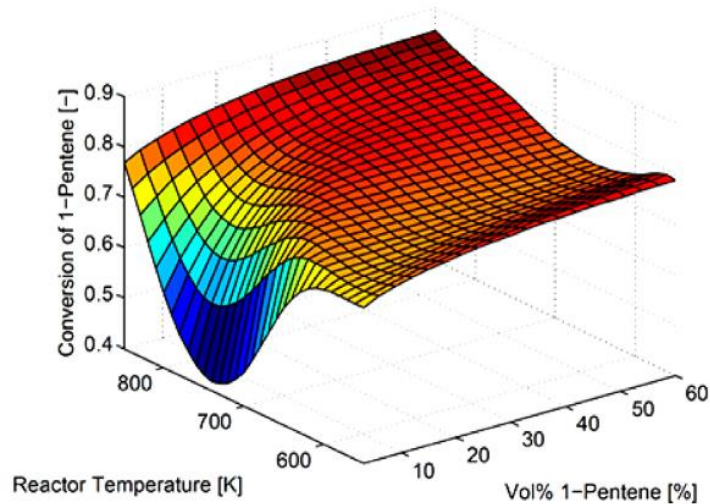


Figura 153. Proceso integrado de craqueo selectivo y metátesis, lo cual permitiría extender la alimentación empleada actualmente en metátesis.

Finalmente, además de combinar las distribuciones de productos y selectividades de dos o más catalizadores, las condiciones de operación de cada uno de ellos pueden tener un efecto muy importante sobre los rendimientos y la economía global de proceso. Así, investigadores del grupo de Hinrichsen se dieron cuenta de que la temperatura ejercía un efecto enorme sobre la ruta de reacción principal en el craqueo de 1-penteno sobre ZSM-5 (Figura 154). A bajas temperaturas (<700 K) la reacción ocurre principalmente por dimerización y craqueo posterior de las olefinas $C_6^=-C_{12}^=$. Al aumentar la temperatura la formación de olefinas largas y las rutas de reacción por dimerización se desfavorecen, resultando en una disminución en la conversión. Por

encima de unos 750 K, no obstante, la conversión aumenta a medida que el craqueo monomolecular de los pentenos se convierte en la reacción importante. Así, se consiguen altas selectividades a etileno y propileno y baja selectividad a olefinas $C_6^-C_{12}^-$



(a) Conversion of 1-pentene

Figura 154. Conversión simulada en un reactor de ZSM-5 isoterma en función de la temperatura a un tiempo de contacto constante de $W/F = 28.6 \text{ kg cat s mol}^{-1}$ penteno. *Reprinted from (283) with permission from Elsevier.*

Así, los autores proponen un reactor combinando dos zonas a diferentes temperaturas para maximizar el rendimiento a propileno alcanzable. Una primera zona a baja temperatura favorecería la formación de olefinas $C_6^-C_{12}^-$ mediante reacciones de dimerización. Al llegar a la segunda zona a mayor temperatura estas olefinas $C_6^-C_{12}^-$ ofrecen posibilidades de craqueo a través de iones carbenio más estables, secundarios y terciarios, los cuales no conducen a cantidades significativas de etileno como producto. Los autores habían modelado el craqueo de 1-penteno empleando una cinética *single-event* (260), ajustando un factor preexponencial y 4 energías de activación. En base a dicho modelo son capaces de predecir el desempeño del reactor de 2 zonas y de confirmar y optimizar mayores rendimientos a propileno (Figura 155).

En paralelo, los mismos autores han publicado un diseño de proceso similar a nuestra Propuesta 2 en el que reciclan a extinción todas las olefinas $C_4^-C_{12}^-$ del efluente. Observan como en función de la temperatura pueden lograr un control excelente de la relación P/E: al disminuir la temperatura pueden aumentar la relación P/E pero el caudal reciclado aumenta considerablemente. Los autores proponen como condiciones óptimas una temperatura de 680 K (407 °C) con un tiempo de contacto $W/F = 28.6 \text{ kg cat s mol}^{-1}$. El catalizador modelado posee una $Si/Al = 90$. En nuestro caso, la CBV-28014 ensayada se aplicó a tiempos de contacto $W/F < 3.5 \text{ kg cat s mol}^{-1}$ a 500 °C. Así, parece muy probable que estas condiciones propuestas por los

autores de bajas temperaturas y tiempos de contacto comparativamente largos conduzcan a aromatizaciones indeseadas. Los BTX no están contemplados en el modelo cinético de los autores y habrían de ser purgados para evitar su acumulación en el sistema. Alternativamente, temperaturas algo más elevadas, como las empleadas habitualmente en este trabajo permitirían reducir la relación de reciclo, el tiempo de contacto y la formación de BTX, manteniendo una relación P/E elevada (superior a la del equilibrio termodinámico, v. sección 8.4).

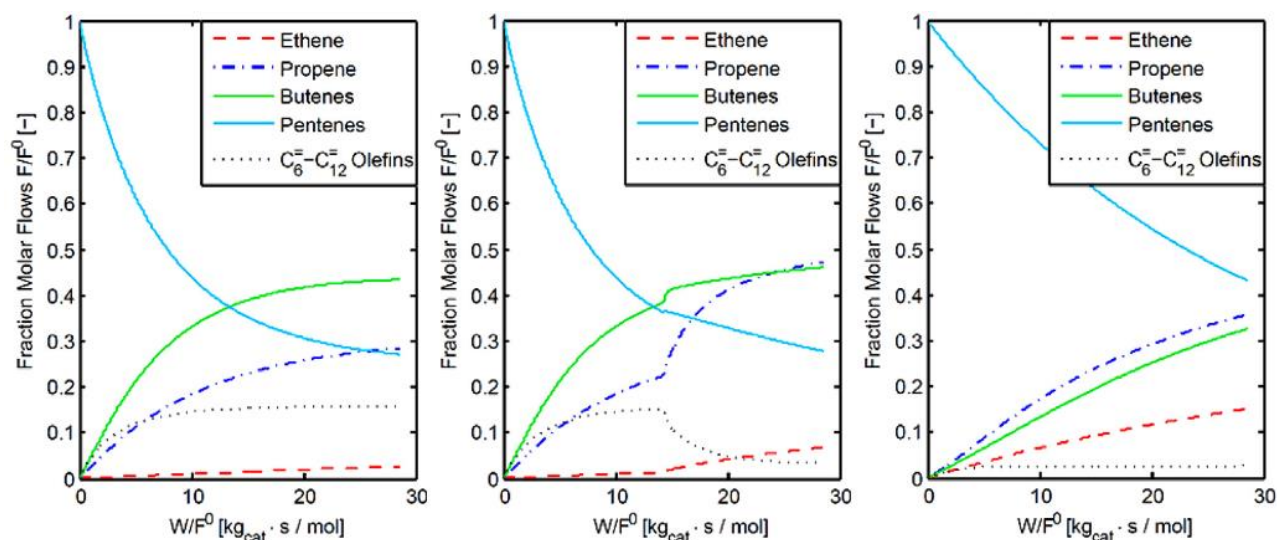


Figura 155. Perfiles de concentración en un reactor de dos zonas en serie a 633 K y 733 K (centro). Comparación con un reactor isoterma a 633 K (izquierda) y a 733 K (derecha). 6 vol.% de 1-penteno en el alimento. *Reprinted from (283) with permission from Elsevier.*

En definitiva, se ha puesto de manifiesto como desde el punto de vista de proceso también es posible realizar innovaciones que pueden aportar valor. Al final, la viabilidad real de procesos de este tipo va a depender del precio de mercado de los distintos productos, así como de las tecnologías disponibles por cada empresa. No obstante, no hay que perder de vista que los esquemas propuestos se basan en una extensión y discusión cualitativa de los resultados encontrados en la presente tesis y que el proceso de escalado requeriría de muchísimas más consideraciones a nivel técnico y económico (228, 284-286).

14. Conclusiones

14. Conclusiones

El interés de este trabajo está motivado por el fuerte crecimiento en la demanda mundial de etileno y propileno para la producción de polímeros, la cual excede en la actualidad los 140 y 100 millones de toneladas anuales, respectivamente. Las principales consultoras internacionales advierten de que la demanda de propileno no puede ser satisfecha solamente como subproducto de los procesos clásicos de craqueo con vapor o FCC, siendo por ello necesario desarrollar alternativas dedicadas para su producción. La deshidrogenación de propano o la metátesis de 1-buteno son algunos ejemplos, aunque su viabilidad depende fuertemente del coste de la alimentación y requieren inversiones importantes. Nuestra propuesta se ha centrado en buscar nuevas posibilidades más sostenibles para producir estas olefinas ligeras. Esto ha llevado a identificar la catálisis ácida como una ruta que permite reducir cuantitativamente el consumo energético respecto al craqueo con vapor, siendo posible, además, aplicarlo a nuevos escenarios en los que aporte valor. Sus posibilidades abarcan desde aditivos mejorados para el proceso de FCC orientado a petroquímica, *High Olefin FCC*, hasta tecnologías satélite de *upgrading* de corrientes de proceso ricas en olefinas, por ejemplo, efluentes de *steam cracking*, FCC o MTO. Aunque algunas de estas tecnologías ya se comercializan a escala industrial, siguen ofreciendo oportunidades de mejora. El desarrollo de procesos realmente interesantes y sostenibles requiere catalizadores más activos, selectivos y estables.

Así, en este trabajo se ha preparado un dispositivo experimental a escala de laboratorio para el estudio de nuevos catalizadores y su optimización posterior. Para demostrar la adecuación del sistema experimental y del procedimiento de estudio se ha evaluado el comportamiento del equipo en condiciones de craqueo térmico y con un catalizador comercial como referencia. El trabajo ha puesto de manifiesto la superior sostenibilidad de la ruta catalítica para la producción de olefinas ligeras, la cual posee una energía de activación aparente mucho menor, permitiendo una reducción en la temperatura de operación del orden de 200 °C. Ello supondría una ventaja económica y ambiental muy importante, pero además, la ruta catalítica se ha mostrado mucho más selectiva hacia los productos de interés, lo que se traduciría en mayores rendimientos y menores costes de separación, mejorando todavía más la sostenibilidad y rentabilidad del proceso.

En este estudio se han empleado como catalizadores zeolitas ácidas, silicoaluminatos cristalinos microporosos con elevada estabilidad térmica e hidrotérmica. El uso de un catalizador

heterogéneo (sólido) supone una gran ventaja al permitir una recuperación, y en su caso regeneración, sencilla del material, minimizando los vertidos del proceso.

El uso de estos materiales en el craqueo de olefinas destaca por su:

- Muy elevada actividad en la isomerización de olefinas como pentenos y butenos. El craqueo térmico produce cierta isomerización del doble enlace hacia la distribución de equilibrio, pero apenas forma isómeros involucrando ramificación. Por el contrario, el catalizador lleva a una distribución de isómeros de doble enlace y de cadena muy próxima a la del equilibrio y a velocidades bastante superiores a las que cataliza el craqueo.
- Elevada actividad en el proceso de craqueo, lo que permite trabajar a tiempos de contacto muy cortos ($WHSV^{-1} < 0.01 \text{ h}$). Ello es posible gracias a la elevada acidez del material, tal como observamos en su caracterización. Es más, las propias características del mecanismo catalítico exigen tiempos de contactos cortos para minimizar las reacciones de transferencia de hidrógeno y lograr selectividades elevadas a los productos deseados. En la práctica ello se traduciría en la posibilidad de emplear equipos más compactos y, por tanto, reducir los costes de inversión.
- Se ha conseguido exceder con facilidad una relación P/E ≥ 1 con conversiones y rendimientos elevados, lo que posiciona el craqueo catalítico de olefinas como un proceso muy prometedor para contribuir a cubrir el creciente desbalance entre la producción de etileno y propileno en la industria petroquímica de forma más sostenible que los procesos actuales de craqueo con vapor.

En este trabajo se ha estudiado el craqueo de 1-hexeno y de 2-penteno sobre ZSM-5. El craqueo de 1-hexeno destaca por su velocidad varias veces superior a la del craqueo de 2-penteno sobre los mismos centros ácidos. Esto se debe al mecanismo de craqueo, el cual puede transcurrir de forma monomolecular en el caso de 1-hexeno involucrando carbocationes secundarios para formar propileno. En el caso del craqueo monomolecular de penteno, involucra un carbocatión primario, lo que aumenta la energía de activación de dicha ruta. Efectivamente, observamos como la energía de activación aparente de la conversión de penteno aumentaba marcadamente entre 500-600 °C comparado con el intervalo 400-500 °C. Así, a 500 °C, una parte importante del penteno se convertiría mediante un mecanismo de oligomerización-craqueo. Esto hace que la relación P/B sea menor que en el craqueo de hexeno (aunque todavía mayor a la del equilibrio, debido en parte a la contribución del craqueo monomolecular). Por otro lado, el craqueo de

hexeno a 500 °C destaca por su elevada relación P/E, dado que transcurre fundamentalmente por craqueo monomolecular y el craqueo simétrico está muy favorecido respecto del conducente a etileno, que siempre involucra un estado de transición tipo carbocatión primario.

Con esta información fue posible proponer un material que podría ofrecer mejoras sustanciales en cuanto a la selectividad en el craqueo a propileno, la Theta-1. Su menor fuerza ácida dificultaría notablemente el craqueo asimétrico de hexeno. Además, su estructura de canales rectos 1D limitaría las reacciones consecutivas indeseadas del propileno. Efectivamente, dicho material mostró una selectividad a propileno en el craqueo de hexeno superior a la de cualquier otro material reportado previamente. Su actividad es inferior a la de una ZSM-5 con el mismo contenido en aluminio, aunque es posible aumentarla mediante ingeniería de los cristales, demostrando que la difusión intracrystal contribuye a limitar la actividad de dicho material.

El craqueo de penteno es más difícil de mejorar, dado que la ratio P/E en el craqueo monomolecular es “solamente” la unidad. La ruta de craqueo bimolecular (oligomerización-craqueo) debería de ser más selectiva a propileno. Para ello, se tiene más flexibilidad si ampliamos las miras a nivel de proceso, como proponemos en el capítulo 13: combinar etapas de oligomerización-craqueo y/o reciclo de las olefinas menos interesantes. Como se puso de manifiesto en el capítulo 1, la flexibilidad de los nuevos procesos parece que será una característica con un valor creciente en los próximos años.

Desde el punto de vista del modelado cinético, hemos visto que una cinética de primer orden puede ajustar los datos a niveles de conversión bajos, como se suele presentar en la bibliografía. No obstante, en esta tesis se ha cubierto una ventana de operación mucho más amplia y se han observado desviaciones del modelo. Por un lado, dada la elevada velocidad de reacción del craqueo de olefinas pueden darse restricciones a la transferencia de materia entre el pellet y el seno de la corriente gaseosa, en los macro- y mesoporos dentro de los pellets de catalizador, e incluso dentro de los (mono)cristales de zeolita.

Por otro lado, a pesar de que ya discutimos en el capítulo 3 que considerando todos los productos de reacción observados la conversión de olefinas podía ser completa, lo cierto es que bajo condiciones cinéticas se puede incurrir en restricciones termodinámicas involucrando olefinas con diferente fórmula molecular. Esto se debería a que el craqueo transcurre a velocidades bastante más elevadas que las reacciones de transferencia de hidrógeno, las cuales son las que, en última instancia, posibilitan la conversión total de olefina en comparación con un pseudoequilibrio sólo entre olefinas. Sin embargo, el modelado se complica dado que tampoco se alcanza un equilibrio parcial entre ningún par de olefinas con diferente número de

átomos de carbono. En concreto, 1) las olefinas ligeras productos del craqueo no están equilibrio parcial, como ya hemos visto, 2) a conversiones elevadas en las que las restricciones termodinámicas se dejarían sentir sobre la conversión empieza a ser más relevante la interconversión entre olefinas ligeras y 3) empiezan también a ser relevante las reacciones de HT.

En base a esta discusión, los modelos cinéticos que se pueden plantear dispondrían de muchos grados de libertad para acomodar todos estos factores (difusividades, coeficientes de transferencia de materia, porosidad, tortuosidad, constantes cinéticas del craqueo, mono- y bimolecular, a los diferentes productos del craqueo...). Dado que estos factores son muchos y tienen una relevancia relativamente pequeña no pueden ser estimados de forma confiable con los resultados disponibles. Por otro lado, la relevancia de estos factores a escala comercial puede cambiar notablemente con el cambio de escala de caudales, conformado de catalizadores técnicos con otros ingredientes además de la zeolita, e incluso la aparición de efectos térmicos que no hemos discutido a escala de laboratorio. Esto no debería desalentar el escalado dado que se ha demostrado beneficios muy importantes en términos de selectividad que sólo dependen del nivel de conversión al que se trabaje.

Por último, se ensayaron otros nuevos materiales, ITQ-64 y ZSM-12 en la conversión de olefinas. Con el sistema de poros 2D de ITQ-64 se aspiraba a obtener un comportamiento intermedio entre la ZSM-5 y la Theta-1, posiblemente heredando los puntos positivos de ambos. Sin embargo, el material mostró una actividad específica inaceptable, debido posiblemente a la relación de aspecto desfavorable de sus cristales y a la elevada extensión de la desaluminación de la red. Con la ZSM-12 se aspiraba a exportar las mejoras observadas con la Theta-1 a las zeolitas de poro grande. Desde el punto de vista de moléculas pequeñas. Habrá que ver qué ocurre con dicha mejora en la conversión de moléculas más voluminosas y/o menos reactivas (alcanos). Otro aspecto crucial si se aspira a incorporar dicho material al FCC, será el estudio de su estabilidad con los ciclos de reacción y su regenerabilidad.

En este sentido, esta tesis deja el camino abierto a investigaciones ulteriores en la aplicación de zeolitas mejoradas en el craqueo catalítico de corrientes clásicas o nuevas.

Nomenclatura

Nomenclatura

Variables

B/E	Relación butenos/etileno.
c_0	Concentración molar en el alimento (mol m^{-3}).
CoC	Coke-on-Catalyst ($\text{g coque g cat}^{-1}$).
C_{WP}	Criterio de Weisz-Prater.
d	Diámetro (m).
D	Difusividad intracristalina ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D_{AA}	Coeficiente de autodifusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D_{AB}	Coeficiente de difusión molecular de A en B ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D^e	Difusividad efectiva (referida a la concentración en la fase gas) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D_K	Difusividad Knudsen ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D_T	Difusividad de transporte ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
D_{TA}^e	Difusividad de transición efectiva (referida a la concentración en la fase gas) en los poros del pellet ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
E_a	Energía de activación (kJ mol^{-1}).
E_{ap}	Energía de activación aparente (kJ mol^{-1}).
FWHM	Full width at half maximum.
H	Coeficiente de reparto, $H = (\text{mol m}^{-3} \text{ cristal zeolita}) (\text{mol m}^{-3} \text{ fase gas})^{-1}$.
HTI	Hydrogen transfer index, $\text{HTI} = (S_{C_3H_8} + S_{C_4H_{10}})/S_{C_3H_6}$.
k	Constante cinética aparente ($\text{mol bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$).
K	Constante de equilibrio.
k_0	Factor preexponencial aparente ($\text{mol bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$).
k_c	Coeficiente individual de transferencia de materia (m s^{-1}).
k_{int}	Constante cinética (intrínseca) ($\text{mol bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$).

m	Caudal másico de reactivo (kg s^{-1})
M_j	Peso molecular de A_j (kg mol^{-1}).
N_j	Densidad de flujo molar de A_j ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
p	Presión parcial de reactivo (bar).
P	Presión total absoluta (bar).
P/B	Relación molar propileno/buteno.
P/E	Relación molar propileno/etileno.
PSI	<i>Pore Size Index</i> , producto del eje mayor y eje menor en una sección de poro elíptica, en Å^2 .
Q_{v0}	Caudal volumétrico alimentado (en las condiciones del alimento) ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).
R	Radio (m).
r	Velocidad de reacción ($\text{mol s}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$).
Y_j	Rendimiento molar a A_j = moles A_j formados mol^{-1} alimento alimentado.
Re	Número de Reynolds.
Sc	Número de Schmidt.
Sh	Número de Sherwood.
S_j	Selectividad molar a A_j = moles A_j formados mol^{-1} alimento reaccionado.
S_p	Superficie específica de la partícula ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$).
STY	Standard time yield ($\text{g g cat}^{-1} \text{h}^{-1}$)
TOF	<i>Turnover frequency</i> ($\text{mol s}^{-1} \text{mol}^{-1}$).
TOS	Time on stream (s).
v	Velocidad de reacción integral por pellet (mol s^{-1}).
V	Volumen (m^3).
WD	<i>Working distance</i> (mm).
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i> = $\text{kg hidrocarburo alimentado h}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$.

X	Conversión = kg (o moles) de hidrocarburo alimento convertido (excepto reacciones de isomerización) /kg (o mol) de hidrocarburo alimentado, expresado en %.
x_j	Fracción molar de A_j .
x_0	Fracción molar del reactivo en el alimento.
δ	Incremento estequiométrico debido a la reacción química.
ϵ	Coefficiente de expansión volumétrico debido a la reacción química.
$\bar{\epsilon}$	Porosidad.
ΔH	Variación de entalpía (kJ mol^{-1}).
ρ	Densidad másica (kg m^{-3}).
τ	Tortuosidad.
τ_{Al}	Tiempo de contacto con los átomos de Al ($\text{mol Al s mol olefina}^{-1}$).
τ_v	Tiempo espacial (s). $\tau_v = V/Q_{v0}$
τ_w	Tiempo de contacto modificado ($\text{kg cat s bar mol olefina}^{-1}$).
v_i	Volumen de difusión atómico del componente i en el método de Fuller, Schettler y Giddings.
ϕ	Módulo de Thiele.
ω_j	Fracción másica.

Subíndices

0	Condiciones de alimentación.
1	Monomolecular.
2	Bimolecular.
ap	Aparente.
c	Cristal.
cat	Catalizador.
chem	Quimisorción.
o	Olefina.

p	Partícula.
phys	Fisorción.
R	Reactivo.
s	Superficie del pellet.

Superíndices

°	Estándar (298 K, 1.013 bar).
c	Cristal.
e	Efectiva.

Acrónimos

ACO	<i>Advanced Catalytic Olefins.</i>
BTX	Benceno, Tolueno, Xilenos.
BD	Butadieno.
CD	<i>Catalytic distillation.</i>
COT	<i>Coil outlet temperature.</i>
CTO	<i>Coal to olefins.</i>
ETBE	Etil <i>tert</i> -butil éter.
EOS	<i>Equation of state</i> (ecuación de estado).
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy.
FBD	<i>Fluidized Bed Dehydrogenation.</i>
FCC	<i>Fluid catalytic cracking.</i>
FT	<i>Fischer-Tropsch.</i>
DCC	<i>Deep Catalytic Cracking.</i>
DMTO	<i>Dalian Methanol to Olefins.</i>
ETH	<i>Ethanol to hydrocarbons.</i>
GTL	<i>Gas to liquids.</i>
HCP	<i>Hydrocarbon Pool.</i>

HDPE	<i>High-density polyethylene.</i>
HOFCC	<i>High Olefins FCC.</i>
HPFCC	<i>High Propylene FCC.</i>
LDPE	<i>Low-density polyethylene.</i>
LLDPE	<i>Linear low-density polyethylene.</i>
MR	<i>Membered rings.</i>
MTBE	<i>Metil tert-butil éter.</i>
MTG	<i>Methanol to gasoline.</i>
MTO	<i>Methanol to olefins.</i>
MTP	<i>Methanol to propylene (Lurgi).</i>
OCT	<i>Olefin Conversion Technology.</i>
ODH	<i>Oxidative dehydrogenation (deshidrogenación oxidativa).</i>
OMM	<i>Ordered mesoporous material.</i>
OTO	<i>Oil To Olefins, Oxygenates To Olefins.</i>
RCTA	<i>Reactor continuo de tanque agitado.</i>
RFP	<i>Reactor de flujo de pistón.</i>
RT	<i>Room temperature (temperatura ambiente).</i>
STAR	<i>Steam Active Reforming.</i>
SBR	<i>Styrene butadiene rubber.</i>
TLE	<i>Transfer line exchanger.</i>
TPD	<i>Temperature-programmed desorption (desorción a temperatura programada).</i>
XTO	<i>X to olefins (X = Coal, Methanol, Oil, Gas, Oxygenates, etc.).</i>

Referencias

Referencias

1. Matar, S.; Hatch, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*; Elsevier Science: 2001.
2. Arora, V. In *In Value Addition by Integrating C3 Derivatives with PDH Units*; AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety: 2013.
3. Dunwoodie, M.; Jones, T.; Boucher-Ferte, V.; Begleiter, D.; Sivalingam, R.; Park, S. Shale gas - opportunities and threats for global chemicals. **2013**.
4. Bender, M. *ChemBioEng Rev.* **2014**, *1*, 136-147.
5. Horncastle, A.; Sastry, A.; Corrigan, J.; Gotpagar, J. Future of Chemicals *Rebalancing Global Feedstocks Disruptions with "On-Purpose" Technologies*. **2012**.
6. Fisher Controls International LLC Chapter 1. Ethylene Production.
<http://www.documentation.emersonprocess.com/groups/public/documents/book/d103417x012.pdf>.
7. Golombok, M. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 228.
8. Moulijn, J. A.; Makkee, M.; van Diepen, A. E. *Chemical process technology*; Wiley: 2013; pp. 566.
9. Sadrameli, S. M. *Fuel* **2015**, *140*, 102-115.
10. Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. *Energy* **2006**, *31*, 425-451.
11. Park, Y.; Lee, C.; Kang, N.; Choi, W.; Choi, S.; Oh, S.; Park, D. *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 75-84.
12. Andersen, C. D.; Dwyer, F. G.; Koch, G.; Niiranen, P. In *In 9th Ibero American Symp. Catal.* 1984.
13. Adewuyi, Y. G.; Klocke, D. J.; Buchanan, J. S. *Appl. Catal., A* **1995**, *131*, 121-133.
14. Degnan, T. F.; Chitnis, G. K.; Schipper, P. H. *Microp. Mesop. Mater.* **2000**, *35-36*, 245-252.
15. Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. J. *Appl. Catal., A* **2012**, *421-422*, 121-134.
16. SONG Shouqiang, LI Minggang, LI Lisheng, WANG Dianzhong, ZHANG Fengmei, SHU Xingtian *ACTA PETROLEI SINICA (PETROLEUM PROCESSING SECTION)* **2014**, *30*, 194.
17. Buchanan, J. S. *Catal. Today* **2000**, *55*, 207-212.
18. Kissin, Y. V. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2001**, *43*, 85-146.
19. Marcilly, C.; Decroocq, D.; Jones, T. *Acido-basic catalysis*; Ed. Technip: Paris, 2005.
20. Kraus, M.; Pajonk, G. M.; Sachtler, W. M. H.; Paál, Z.; Somorjai, G. A.; Block, J. H.; Cocke, D. L.; Kruse, N.; Santilli, D. S.; Gates, B.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Catlow, C. R. A.; Bell, A. T.; Maginn, E. J.; Theodorou, D. N. In *Elementary Steps and Mechanisms: Sections 5.3 - 5.5; Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008; pp. 1051-1188.
21. Hattori, H.; Ono, Y. *Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications*; CRC Press: 2015; pp. 530.

22. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. *Carbocation Chemistry*; Wiley: 2004.
23. Mengual, J. Craqueo térmico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. Cinética, desactivación y estabilización del catalizador. Universitat de València, Valencia, 2010.
24. Weitkamp, J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Applied Catalysis* **1983**, *8*, 123-141.
25. Buchanan, J. S.; Santiesteban, J. G.; Haag, W. O. *J. Catal.* **1996**, *158*, 279-287.
26. Al-Ghrami, M.; Lambert, N.; Vogel, S. *Middle East Downstream Week* **2011**.
27. Parthasarathi, R. S.; Alabduljabbar, S. S. *Appl. Petrochem. Res.* **2014**, *4*, 441-444.
28. Deng, R.; Wei, F.; Jin, Y.; Zhang, Q.; Jin, Y. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 711-716.
29. Cheng, Y.; Wu, C.; Zhu, J.; Wei, F.; Jin, Y. *Powder Technol.* **2008**, *183*, 364-384.
30. Lawler, D.; Letzsch, W.; Dhaidan, F. Advances in FCCU technology for the production of olefins. 2005.
31. Nexant Propylene technology: the next generation. 2009.
32. Akah, A.; Al-Ghrami, M. *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, *5*, 377-392.
33. Grootjans, J.; Vanrysselberghe, V.; Vermeiren, W. *Catal. Today* **2005**, *106*, 57-61.
34. Han, K. T.; Tallman, M. J.; Klavers, R. In *In KBR: CATALYTIC OLEFINS TECHNOLOGY ENHANCES OLEFINS PRODUCERS' FLEXIBILITY AND ECONOMICS*; AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety: 2013.
35. Derouane, E. G. *J. Mol Catal. A* **1998**, *134*, 29-45.
36. Sastre, G.; Corma, A. *J. Mol Catal. A* **2009**, *305*, 3-7.
37. Lucas, A. A.; Derycke, I.; Lambin, P.; Vigneron, J.; Leherte, L.; Elanany, M.; André, J.; Larin, A. V.; Vercauteren, D. P. *J. Mol Catal. A* **2009**, *305*, 16-23.
38. Colombo, F.; de Giordano, A.; Padovan, M.; Papparatto, G.; Contessa, S. EP0109060, 1984.
39. Wang, B.; Gao, Q.; Gao, J.; Ji, D.; Wang, X.; Suo, J. *Appl. Catal., A* **2004**, *274*, 167-172.
40. Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xu, L. *Appl. Catal., A* **2005**, *288*, 134-142.
41. Iwase, Y.; Sakamoto, Y.; Shiga, A.; Miyaji, A.; Motokura, K.; Koyama, T.; Baba, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5182-5196.
42. Treacy, M. M. J.; Foster, M. D. *Microp. Mesop. Mater.* **2009**, *118*, 106-114.
43. Koyama, T.; Hayashi, Y.; Horie, H.; Kawauchi, S.; Matsumoto, A.; Iwase, Y.; Sakamoto, Y.; Miyaji, A.; Motokura, K.; Baba, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2541-2554.
44. Bastianti, R.; Yiu Lau, L.; de Rezende Pinho, A.; Wasserman, R.; Barboza do Espirito Santo, I. Patent US20150094511A1.
45. Abrevaya, H.; Abdo, S. F.; Patton, R. L. Patent US006867341B1.
46. Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. *Nature* **2007**, *450*, 243-251.

47. Balcar, H.; Roth, W. J. In *Chapter 1 - Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis and Related Polymerizations*; Suib, S. L., Ed.; New and Future Developments in Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp. 1-26.
48. Gartside, R. J.; Greene, M. I. Metathesis for maximum propylene. *PTQ* **2006**, Q2, 1-8.
49. Bhasin, M. M.; McCain, J. H.; Vora, B. V.; Imai, T.; Pujadó, P. R. *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 397-419.
50. Buonomo, F.; Fusco, G.; Miracca, I.; Papa, G.; Sanfilippo, D. In *In Fluid bed dehydrogenation of light paraffins: the FBD technology*; Proceedings of Petrotech '96: 1996.
51. Vladimir S Arutyunov and, R. N. M. *Russian Chemical Reviews* **2012**, 81, 790.
52. Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. *Catal. Today* **2007**, 127, 113-131.
53. Gärtner, C. A.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A. *ChemCatChem* **2013**, 5, 3196-3217.
54. Carrero, C. A.; Schlögl, R.; Wachs, I. E.; Schomaecker, R. *ACS Catal.* **2014**, 4, 3357-3380.
55. Ballew, R.; Sabelko, J.; Gruebele, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 1282.
56. Schmidt, L. D.; Goralski, C. T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 491-500.
57. Bodke, A. S.; Olschki, D. A.; Schmidt, L. D.; Ranzi, E. *Science* **1999**, 285, 712-715.
58. Lange, J.; Schoonebeek, R.; Mercera, P.; Van Breukelen, F. *Appl. Catal., A* **2005**, 283, 243-253.
59. Madeira, L. M.; Portela, M. F. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2002**, 44, 247-286.
60. Xiang, D.; Qian, Y.; Man, Y.; Yang, S. *Appl. Energy* **2014**, 113, 639-647.
61. Yang, C.; Jackson, R. B. *Energy Policy* **2012**, 41, 878-884.
62. Ren, T.; Patel, M. K. *Resour. Conserv. Recycling* **2009**, 53, 9, 513-528.
63. Ren, T.; Daniëls, B.; Patel, M. K.; Blok, K. *Resour. Conserv. Recycling* **2009**, 53, 653-663.
64. Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922-1938.
65. Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; León-Escamilla, A.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A. *Science* **2017**, 355, 1051.
66. Paris, C.; Martin, N.; Martinez-Triguero, J.; Moliner, M.; Corma, A. *New J. Chem.* **2016**, 40, 4140-4145.
67. Marin, G.; Yablonsky, G. S. *Kinetics of Chemical Reactions. Decoding complexity*; Wiley: 2011; pp. 446.
68. Teh, Y. S.; Rangaiah, G. P. *Chem. Eng. Res. Des.* **2002**, 80, 745-759.
69. ROBINSON, D. B.; PENG, D.; NG, H. In *Applications of the Peng-Robinson Equation of State*; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1977; Vol. 60, pp. 200-220.
70. Masuku, C. M.; Hildebrandt, D.; Glasser, D. *Chem. Eng. J.* **2012**, 181-182, 667-676.
71. Berdugo-Clavijo, C.; Gieg, L. M. *Front. Microbiol.* **2014**, 5, 197.

72. Yaws, C. L. *Physical properties: A guide to the physical, thermodynamic and transport property data of industrially important chemical compounds*; McGraw-Hill: New York, 1977.
73. Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. J. *Appl. Catal., A* **2012**, 417–418, 220-235.
74. Woods, S. A. *Kinetic studies on the pyrolysis of pentene-1*, The University of British Columbia, 1953.
75. Olahová, N.; Bajus, M.; Hájeková, E.; Šugár, L.; Markoš, J. *Chemical Papers* **2014**, 68, 1678-1689.
76. Pilling, M. J. *Low-temperature Combustion and Autoignition*; Elsevier: 1997; Vol. 35, pp. 793.
77. Magomedov, R. N.; Proshina, A. Y.; Peshnev, B. V.; Arutyunov, V. S. *Kinet. Catal.* **2013**, 54, 394-399.
78. Borchardt, L.; Michels, N.; Nowak, T.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. *Microp. Mesop. Mater.* **2015**, 208, 196-202.
79. Quiceno González, R. *Evaluation of a Detailed Reaction Mechanism for Partial and Total Oxidation of C1 - C4 Alkanes*, Karlsruhe Institute of Technology, 2007.
80. Sadrameli, S. M. *Fuel* **2016**, 173, 285-297.
81. Froment, G. P.; Van, d. S.; Van Damme, P. S.; Narayanan, S.; Goossens, A. G. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1976**, 15, 495-504.
82. Baerlocher, C.; McCusker, L. B. Database of Zeolite Structures.
<http://www.iza-structure.org/databases/>.
83. Schreyeck, L.; Caullet, P.; Mougénel, J. C.; Guth, J. L.; Marler, B. *Microp. Mater.* **1996**, 6, 259-271.
84. Ikeda, T.; Kayamori, S.; Oumi, Y.; Mizukami, F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3466-3476.
85. Rouquerol, F. *Adsorption by powders and porous solids*; Academic Press: Amsterdam, 2014.
86. de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. *J. J. Colloid. Interf. Sci.* **1966**, 21, 405-414.
87. Harkins, W. D.; Jura, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1366-1373.
88. Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J. *Microp. Mesop. Mater.* **2003**, 60, 1-17.
89. Voogd, P.; Scholten, J. J. F.; van Bekkum, H. *Colloids and Surfaces* **1991**, 55, 163-171.
90. Janssen, A. H.; Schmidt, I.; Jacobsen, C. J. H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. *Microp. Mesop. Mater.* **2003**, 65, 59-75.
91. Müller, U.; Unger, K. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 39, 101-108.
92. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.
93. Saito, A.; Foley, H. C. *Microporous Materials* **1995**, 3, 543-556.

94. Borghard, W. S.; Reischman, P. T.; Sheppard, E. W. Argon Sorption in ZSM-5. *J. Catal.* **1993**, *139*, 19-23.
95. Nakai, K.; Sonoda, J.; Yoshida, M.; Hakuman, M.; Naono, H. *Adsorption* **2007**, *13*, 351-356.
96. Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J. C.; Perez-Ramirez, J.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3331-3352.
97. Van Aelst, J.; Verboekend, D.; Philippaerts, A.; Nuttens, N.; Kurttepli, M.; Gobechiya, E.; Haouas, M.; Sree, S. P.; Denayer, J. F. M.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A.; Taulelle, F.; Bals, S.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 7130-7144.
98. Zečević, J.; Gommès, C. J.; Friedrich, H.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4213-4217.
99. Qin, Z.; Melinte, G.; Gilson, J.; Jaber, M.; Bozhilov, K.; Boullay, P.; Mintova, S.; Ersen, O.; Valtchev, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15049-15052.
100. Lopeza, Z. E.; González, G.; Reichelt, R. *Microsc. Microanal.* **2003**, *9* (Suppl. 3), 362.
101. Muraza, O.; Bakare, I. A.; Tago, T.; Konno, H.; Adedigba, A.; Al-Amer, A. M.; Yamani, Z. H.; Masuda, T. *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 367-376.
102. Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering* **2014**, *2014*, pp. 20.
103. Garcia-Martinez, J.; Li, K. In *Surfactant-Templated Messtructuring of Zeolites: From Discovery to Commercialization*; Li, K., Beaver, M., Speronello, B. and Garcia-Martinez, J., Eds.; Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications; Wiley: 2015; pp. 321-348.
104. Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 46-66.
105. Thomas, J. M.; Leary, R. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12020-12021.
106. Milina, M.; Mitchell, S.; Crivelli, P.; Cooke, D.; Pérez-Ramírez, J. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3922.
107. Emeis, C. A. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347-354.
108. Busca, G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5366-5410.
109. Weitkamp, J.; Hunger, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *168*, 787-835.
110. Li, Q.; Hunter, K. C.; East, A. L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6223-6231.
111. Phung, T. K.; Busca, G. *Appl. Catal., A* **2015**, *504*, 151-157.
112. Kobayashi, S.; Kei, M. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *72*, 1373.
113. Perego, C.; Pollesel, P. *Advances in Nanoporous Materials* **2010**, *1*, 97-149.
114. Aslam, W.; Siddiqui, M. A. B.; Rabindran Jermy, B.; Aitani, A.; Čejka, J.; Al-Khattaf, S. *Catal. Today* **2014**, *227*, 187-197.
115. Noda, T.; Suzuki, K.; Katada, N.; Niwa, M. *J. Catal.* **2008**, *259*, 203-210.
116. Wang, Z.; Wang, L.; Jiang, Y.; Hunger, M.; Huang, J. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1144-1147.

117. Gounder, R.; Jones, A. J.; Carr, R. T.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2012**, *286*, 214-223.
118. Gounder, R.; Iglesia, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3491-3509.
119. Gonzales, N. O.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. K. *J Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10058-10064.
120. Lercher, J. A.; Ritter, G.; Vinek, H. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1985**, *106*, 215-221.
121. Guisnet, M.; Ayrault, P.; Coutanceau, C.; Fernanda Alvarez, M.; Datka, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1661-1665.
122. Buzzi-Ferraris, G.; Manenti, F. *Comput. Chem. Eng.* **2010**, *34*, 1904-1906.
123. Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. *J. Catal.* **2015**, *330*, 520-532.
124. Jacobs, P. A.; Leuven, K. U. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1982**, *24*, 415-440.
125. Karge, H. G.; Weitkamp, J. *Acidity and Basicity (Molecular Sieves)*; Springer: 2008; pp. 276.
126. Mirodatos, C.; Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 39-40.
127. Magee, J. S.; Mitchell, M. M. *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis 76*. Elsevier: 1993; pp. 604.
128. Williams, B. A.; Babitz, S. M.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Kung, H. H. *Appl. Catal., A* **1999**, *177*, 161-175.
129. Ong, L. H.; Dömök, M.; Olindo, R.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A. *Microp. Mesop. Mater.* **2012**, *164*, 9-20.
130. Almutairi, S. M. T.; Mezari, B.; Filonenko, G. A.; Magusin, P. C. M. M.; Rigutto, M. S.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 452-466.
131. van Bokhoven, J. A. In *Chapter 24 - Strong Brønsted Acidity in Alumina-Silicates: Influence of Pore Dimension, Steaming and Acid Site Density on Cracking of Alkanes*; Valtchev, V., Mintova, S. and Tsapatsis, M., Eds.; Ordered Porous Solids; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 651-668.
132. Guisnet, M.; Magnoux, P. *Catal. Today* **1997**, *36*, 477-483.
133. Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. *Catalysts* **2015**, *5*, 145.
134. Quintana-Solórzano, R.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B. *Appl. Catal., A* **2006**, *314*, 184-199.
135. Jeffrey Hay, P.; Redondo, A.; Guo, Y. *Catal. Today* **1999**, *50*, 517-523.
136. Miyaji, A.; Sakamoto, Y.; Iwase, Y.; Yashima, T.; Koide, R.; Motokura, K.; Baba, T. *J. Catal.* **2013**, *302*, 101-114.
137. Bortnovsky, O.; Sazama, P.; Wichterlova, B. *Appl. Catal., A* **2005**, *287*, 203-213.
138. Abbot, J.; Wojciechowski, B. W. *Can. J. Chem. Eng.* **1985**, *63*, 462-469.
139. Aitani, A.; Yoshikawa, T.; Ino, T. *Catal. Today* **2000**, *60*, 111-117.
140. Wallenstein, D.; Harding, R. H. *Appl. Catal., A* **2001**, *214*, 11-29.
141. Afshar Ebrahimi, A.; Tarighi, S. *Petrol. Sci. Technol.* **2015**, *33*, 415-421.

142. Amalraj, S.; Pouwels, C. In *In Albemarle's AFX Lifts Propylene to new Levels*; MEDW: 2011.
143. Oliveira, P.; Borges, P.; Pinto, R. R.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Védrine, J. C.; Ribeiro, F. R. *Appl. Catal., A* **2010**, *384*, 177-185.
144. Long, H.; Wang, X.; Sun, W.; Guo, X. *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 378-382.
145. Guisnet, M.; Ramôa Ribeiro, F. *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*; Catalytic Science Series; World Scientific: 2011; Vol. 9, pp. 360.
146. Cheng, S.; Wei, L.; Zhao, X.; Julson, J. *Catalysts* **2016**, *6*.
147. Vannice, M. A. *Kinetics of Catalytic Reactions*; Springer: 2005; pp. 240.
148. Rooney, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *129*, 131-134.
149. Janda, A.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19193-19207.
150. Xu, B.; Bordiga, S.; Prins, R.; van Bokhoven, J. A. *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 245-253.
151. Gounder, R.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1958-1971.
152. Pashkova, V.; Sklenak, S.; Klein, P.; Urbanova, M.; Dědeček, J. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3937-3941.
153. Nazarova, G.; Ivanchina, E.; Ivashkina, E.; Kiseleva, S.; Stebeneva, V. *Procedia Chemistry* **2015**, *15*, 342-349.
154. Campbell, D. R.; Wojciechowski, B. W. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1970**, *48*, 224-228.
155. Tsunoda, T.; Sekiguchi, M. *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 1-5.
156. Zhang, R.; Wang, Z.; Liu, H.; Liu, Z.; Liu, G.; Meng, X. *Appl. Catal., A* **2016**, *522*, 165-171.
157. De Moor, B. A.; Reyniers, M.; Gobin, O. C.; Lercher, J. A.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1204-1219.
158. Masuda, T. *Catal. Surv. Asia* **2003**, *7*, 133-144.
159. Weisz, P. B. *CHEMTECH* **1982**, 424.
160. Burwell, R. L.; Boudart, M. In *Part 1, Ch. 12*; Lewis, E. S., Ed.; *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*; John Wiley: New York, 1974.
161. Davis, M. E.; Davis, R. J., *Fundamentals of chemical reaction engineering*; McGraw-Hill: Boston, 2003.
162. Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2012**, *54*, 135-223.
163. Liu, M.; Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4155-4164.
164. Niwa, M.; Katada, N. *The Chemical Record* **2013**, *13*, 432-455.
165. Choudhary, V. R.; Devadas, P.; Kinage, A. K.; Guisnet, M. *Zeolites* **1997**, *18*, 188-195.

166. Potapenko, O. V.; Doronin, V. P.; Sorokina, T. P.; Gulyaeva, T. I.; Drozdov, V. A. *Catalysis in Industry* **2011**, *3*, 151-156.
167. Gao, Y.; Zheng, B.; Wu, G.; Ma, F.; Liu, C. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 83581-83588.
168. Hoff, T. C.; Thilakaratne, R.; Gardner, D. W.; Brown, R. C.; Tessonnier, J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 20103-20113.
169. Janda, A.; Vlasisavljevich, B.; Lin, L.; Mallikarjun Sharada, S.; Smit, B.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10427-10438.
170. Janda, A.; Vlasisavljevich, B.; Lin, L.; Smit, B.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4739-4756.
171. Sklenak, S.; Dēdeček, J.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Sierka, M.; Sauer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7286-7289.
172. Sklenak, S.; Dedecek, J.; Li, C.; Wichterlova, B.; Gabova, V.; Sierka, M.; Sauer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1237-1247.
173. Pinar, A. B.; Gómez-Hortigüela, L.; McCusker, L. B.; Pérez-Pariente, J. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3654-3661.
174. Pinar, A. B.; Márquez-Álvarez, C.; Grande-Casas, M.; Pérez-Pariente, J. *J. Catal.* **2009**, *263*, 258-265.
175. Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15303-15315.
176. Inagaki, S.; Shinoda, S.; Kaneko, Y.; Takechi, K.; Komatsu, R.; Tsuboi, Y.; Yamazaki, H.; Kondo, J. N.; Kubota, Y. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 74-78.
177. Li, H.; Kadam, S. A.; Vimont, A.; Wormsbecher, R. F.; Travert, A. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4536-4548.
178. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
179. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
180. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643.
181. Pearson, R. G. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley: 1997; pp. 208.
182. Chen, J.; Liang, T.; Li, J.; Wang, S.; Qin, Z.; Wang, P.; Huang, L.; Fan, W.; Wang, J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2299-2313.
183. Zhu, Q.; Kondo, J. N.; Yokoi, T.; Setoyama, T.; Yamaguchi, M.; Takewaki, T.; Domen, K.; Tatsumi, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14598-14605.
184. Yoshioka, M.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4268-4275.
185. Zones, S. I.; Chen, C. Y.; Benin, A.; Hwang, S. J. *J. Catal.* **2013**, *308*, 213-225.
186. Zones, S. I.; Benin, A.; Hwang, S.; Xie, D.; Elomari, S.; Hsieh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1462-1471.

187. Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Janssens, T. V. W.; Beato, P. *J. Catal.* **2011**, *280*, 196-205.
188. Inagaki, S.; Shinoda, S.; Hayashi, S.; Wakihara, T.; Yamazaki, H.; Kondo, J. N.; Kubota, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2598-2604.
189. Vafi, L.; Karimzadeh, R. *Chinese J. Catal.* **2016**, *37*, 628-635.
190. Inagaki, S.; Sato, K.; Hayashi, S.; Tatami, J.; Kubota, Y.; Wakihara, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4488-4493.
191. Zheng, S.; Heydenrych, H. R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *J Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9552-9558.
192. Bauer, F.; Chen, W. H.; Bilz, E.; Freyer, A.; Sauerland, V.; Liu, S. B. *J. Catal.* **2007**, *251*, 258-270.
193. Losch, P.; Boltz, M.; Bernardon, C.; Louis, B.; Palčić, A.; Valtchev, V. *Appl. Catal., A* **2016**, *509*, 30-37.
194. Abdalla, A.; Arudra, P.; Al-Khattaf, S. S. *Appl. Catal., A* **2017**, *533*, 109-120.
195. Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B. *Microp. Mesop. Mater.* **2000**, *35-36*, 483-494.
196. Dedecek, J.; Kaucky, D.; Wichterlova, B.; Gonsiorova, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5406-5413.
197. Gabova, V.; Dedecek, J.; Cejka, J. *Chem. Commun.* **2003**, 1196-1197.
198. Bortnovsky, O.; Tokarova, V.; Wichterlova, B.; Dedecek, J.; Sobalik, Z.; Gonsiorova, O.; Balgova, V. Patent CZ301937, 2010.
199. Pashkova, V.; Klein, P.; Dedecek, J.; Tokarová, V.; Wichterlová, B. *Microp. Mesop. Mater.* **2015**, *202*, 138-146.
200. Dedecek, J.; Balgová, V.; Pashkova, V.; Klein, P.; Wichterlová, B. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3231-3239.
201. Pashkova, V.; Sklenak, S.; Klein, P.; Urbanova, M.; Dědeček, J. *Chemistry* **2016**, *22*, 3937-3941.
202. Derouane, E. G.; Védrine, J. C.; Pinto, R. R.; Borges, P. M.; Costa, L.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2013**, *55*, 454-515.
203. Niwa, M.; Suzuki, K.; Morishita, N.; Sastre, G.; Okumura, K.; Katada, N. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1919-1927.
204. Ristanović, Z.; Kerssens, M. M.; Kubarev, A. V.; Hendriks, F. C.; Dedecker, P.; Hofkens, J.; Roefsaers, M. B. J.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2014**, *54*, 1836-1840.
205. Khabtou, S.; Chevreau, T.; Lavalley, J. C. Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites. *Microporous Materials* **1994**, *3*, 133-148.
206. Eder, F.; Stockenhuber, M.; Lercher, J. A. *J Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5414-5419.
207. Konno, H.; Okamura, T.; Kawahara, T.; Nakasaka, Y.; Tago, T.; Masuda, T. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207-208*, 490-496.

208. Javaid, R.; Urata, K.; Furukawa, S.; Komatsu, T. *Appl. Catal., A* **2015**, *491*, 100-105.
209. Lakiss, L.; Ngoye, F.; Canaff, C.; Laforge, S.; Pouilloux, Y.; Qin, Z.; Tarighi, M.; Thomas, K.; Valtchev, V.; Vicente, A.; Pinard, L.; Gilson, J.; Fernandez, C. *J. Catal.* **2015**, *328*, 165-172.
210. Guisnet, M.; Magnoux, P. *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 83-96.
211. Cerqueira, H. S.; Magnoux, P.; Martin, D.; Guisnet, M. *Appl. Catal., A* **2001**, *208*, 359-367.
212. Barakov, R.; Shcherban, N.; Yaremov, P.; Solomakha, V.; Vyshnevskyy, A.; Ilyin, V. *J. Porous Mat.* **2016**, *23*, 517-528.
213. Chester, A. W.; Derouane, E. G. *Zeolite characterization and catalysis*; Springer: Dordrecht; London, 2009; pp. 358.
214. Hargreaves, J. S. J. *Catalysis, Structure & Reactivity* **2016**, *2*, 33-37.
215. Kondo, J. N.; Yoda, E.; Ishikawa, H.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *J. Catal.* **2000**, *191*, 275-281.
216. Hoffmann, P.; Lobo, J. A. *Microp. Mesop. Mater.* **2007**, *106*, 122-128.
217. Arudra, P.; Bhuiyan, T. I.; Akhtar, M. N.; Aitani, A. M.; Al-Khattaf, S.; Hattori, H. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4205-4214.
218. Kumar, A. V. A. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1306-1310.
219. van Santen, R. A.; Neurock, M. *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
220. Krishna, R.; van Baten, J. M. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28*, 160-167.
221. Ying, L.; Zhu, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Li, X. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *33*, 80-90.
222. Huang, X.; Aihemaitijiang, D.; Xiao, W. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 222-232.
223. Borges, P.; Pinto, R. R.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Védrine, J. C.; Derouane, E. G.; Ribeiro, F. R. *Appl. Catal., A* **2007**, *324*, 20-29.
224. Welty, J. R.; Wicks, C. E.; Wilson, R. E.; Rorrer, G. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 5th ed.* John Wiley & Sons: 2006.
225. Perego, C.; Peratello, S. *Catal. Today* **1999**, *52*, 133-145.
226. Perego, C.; Ingallina, P. *Catal. Today* **2002**, *73*, 3-22.
227. Aris, R. *Mathematical Modeling: A Chemical Engineer's Perspective*; Academic Press: 1999.
228. Mitchell, S.; Michels, N.; Perez-Ramirez, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6094-6112.
229. Urata, K.; Furukawa, S.; Komatsu, T. *Appl. Catal., A* **2014**, *475*, 335-340.
230. Konno, H.; Tago, T.; Nakasaka, Y.; Ohnaka, R.; Nishimura, J.; Masuda, T. *Microp. Mesop. Mater.* **2013**, *175*, 25-33.
231. Konno, H.; Ohnaka, R.; Nishimura, J.; Tago, T.; Nakasaka, Y.; Masuda, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4265-4273.

232. Perez-Ramirez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530-2542.
233. Koriabkina, A. O. *Diffusion of alkanes in MFI-type zeolites*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2003.
234. Schuring, D.; Koriabkina, A. O.; de Jong, A. M.; Smit, B.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7690-7698.
235. Snurr, R. Q.; Hagen, A.; Ernst, H.; Schwarz, H. B.; Ernst, S.; Weitkamp, J.; Kärger, J. *J. Catal.* **1996**, *163*, 130-137.
236. Masuda, T.; Fujikata, Y.; Nishida, T.; Hashimoto, K. *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, *23*, 157-167.
237. Heink, W.; Karger, J.; Pfeifer, H.; Datema, K. P.; Nowak, A. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3505-3509.
238. Tzoulaki, D.; Heinke, L.; Schmidt, W.; Wilczok, U.; Kärger, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3954-3957.
239. Gueudré, L.; Binder, T.; Chmelik, C.; Hibbe, F.; Ruthven, D. M.; Kärger, J. *Materials* **2012**, *5*, 721-740.
240. Roque-Malherbe, R. M. A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*; CRC Press: 2007; pp. 269.
241. Karger, J.; Ruthven, D. M.; Theodorou, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials, 2 Volume Set*; Wiley: 2012; pp. 902.
242. Kärger, J.; Vasenkov, S. *Microp. Mesop. Mater.* **2005**, *85*, 195-206.
243. Mochizuki, H.; Yokoi, T.; Imai, H.; Watanabe, R.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, *145*, 165-171.
244. Schneider, D.; Mehlhorn, D.; Zeigermann, P.; Karger, J.; Valiullin, R. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3439-3467.
245. Kim, J.; Ryoo, R.; Opanasenko, M. V.; Shamzhy, M. V.; Čejka, J. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2596-2604.
246. Zhang, X.; Liu, D.; Xu, D.; Asahina, S.; Cychosz, K. A.; Agrawal, K. V.; Al Wahedi, Y.; Bhan, A.; Al Hashimi, S.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Tsapatsis, M. *Science* **2012**, *336*, 1684.
247. Zečević, J.; de Jong, K. P. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 417-418.
248. Chang, A.; Hsiao, H.; Chen, T.; Chu, M.; Yang, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11939-11942.
249. Chang, C.; Teixeira, A. R.; Li, C.; Dauenhauer, P. J.; Fan, W. *Langmuir* **2013**, *29*, 13943-13950.
250. Prasomsri, T.; Jiao, W.; Weng, S. Z.; Garcia Martinez, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8900-8911.
251. Sachse, A.; García-Martínez, J. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3827-3853.
252. Galarneau, A.; Guenneau, F.; Gedeon, A.; Mereib, D.; Rodriguez, J.; Fajula, F.; Coasne, B. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1562-1569.

253. Linares, N.; Sachse, A.; Serrano, E.; Grau-Atienza, A.; De, O. J.; Silvestre-Albero, J.; Cordeiro, M. A. L.; Fauth, F.; Beobide, G.; Castillo, O.; Garcia-Martinez, J. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8971-8979.
254. Piccini, G.; Alessio, M.; Sauer, J.; Zhi, Y.; Liu, Y.; Kolvenbach, R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6128-6137.
255. Nguyen, C. M.; De Moor, B. A.; Reyniers, M.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23831-23847.
256. Yoda, E.; Kondo, J. N.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1464-1472.
257. Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. J. *J. Catal.* **2015**, *330*, 520-532.
258. Alberty, R. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4999-5002.
259. Alberty, R. A. *Thermodynamics of Biochemical Reactions*; Wiley: 2005; pp. 408.
260. von Aretin, T.; Schallmoser, S.; Standl, S.; Tonigold, M.; Lercher, J. A.; Hinrichsen, O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 11792-11803.
261. von Aretin, T.; Hinrichsen, O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19460-19470.
262. Tang, X. P.; Zhou, H. W.; Wei, F.; Jin, Y. *ACTA PETROLEI SINICA (PETROLEUM PROCESSING SECTION)* **2008**, *24*, 22-27.
263. Oliveira, P.; Hudebine, D.; Guillaume, D.; Verstraete, J. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles* **2016**, *71*, 45.
264. Trigueiro, F. E.; Monteiro, D. F. J.; Zotin, F. M. Z.; Falabella Sousa-Aguiar, E. *J. Alloys Compounds* **2002**, *344*, 337-341.
265. Sousa-Aguiar, E. F.; Trigueiro, F. E.; Zotin, F. M. Z. *Catal. Today* **2013**, *218-219*, 115-122.
266. Falabella Sousa-Aguiar, E.; Camorim, V. L. D.; Zotin, F. M. Z.; Correa dos Santos, R. L. *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, *25*, 25-34.
267. Shu, Y.; Travert, A.; Schiller, R.; Ziebarth, M.; Wormsbecher, R.; Cheng, W. *Top. Catal.* **2015**, *58*, 334-342.
268. Guisnet, M.; Ramôa Ribeiro, F. *Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*; EDP Sciences: 2006; pp. 258.
269. Guisnet, M.; Costa, L.; Ribeiro, F. R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *305*, 69-83.
270. Qi, L.; Li, J.; Wang, L.; Xu, L.; Liu, Z. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 894-901.
271. Liu, D.; Bhan, A.; Tsapatsis, M.; Al Hashimi, S. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 7-17.
272. Guisnet, M.; Magnoux, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *88*, 53-68.
273. Wand, B. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterization of coke precursors and acidity, product distribution, University College London, 2007.
274. Wang, B.; Manos, G. *Chem. Eng. J.* **2008**, *142*, 217-223.
275. Corma, A.; Sauvanaud, L. *Catal. Today* **2013**, *218-219*, 0, 107-114

276. Corma, A.; Corresa, E.; Mathieu, Y.; Sauvanaud, L.; Al-Bogami, S.; Al-Ghrami, M.; Bourane, A. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 12-46.
277. Xu, W.; Abba, I. Patent WO2013188729.
278. Corma, A.; Melo, F.; Sauvanaud, L.; Ortega, F. J. *Appl. Catal., A* **2004**, *265*, 195-206.
279. Zhang, J.; Shan, H.; Chen, X.; Li, C.; Yang, C. *Appl. Petrochem. Res.* **2014**, *4*, 395-400.
280. Takashi, T.; Mitsuhiro, S.; Tokitaka, K. Patent US5968342.
281. Takashi, T.; Mitsuhiro, S. Patent US6307117.
282. Tang, X.; Zhou, H.; Qian, W.; Wang, D.; Jin, Y.; Wei, F. *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 380-385.
283. von Aretin, T.; Standl, S.; Tonigold, M.; Hinrichsen, O. *Chem. Eng. J.* **2017**, *309*, 886-897.
284. Rostrup-Nielsen, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *163*, 157-162.
285. Cheng, C. P. In *Scale-Up of Catalyst Recipes to Commercial Production*; Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts; John Wiley & Sons, Inc.: 2010; pp. 103-112.
286. Harmsen, J. *Industrial Process Scale-up: A Practical Innovation Guide from Idea to Commercial Implementation*; Elsevier: 2013; pp. 112.

Índice de figuras

Figura 1. Principales transformaciones industriales del etileno (1).....	4
Figura 2. Costes de producción de etileno por regiones según IHS y Deutsche Bank.	5
Figura 3. Evolución del nº de publicaciones anuales indizadas por Scopus® relacionadas con zeolitas y craqueo en los campos { <i>title, abstract y keywords</i> }	6
Figura 4. Principales transformaciones industriales del propileno (1).	7
Figura 5. Mecanismo de craqueo térmico de etano (8).....	10
Figura 6. Esquema de una planta de craqueo térmico (Metso Automation Inc.).	11
Figura 7. Esquema de un horno de craqueo térmico (adaptado de Emerson Process).	13
Figura 8. Fraccionamiento primario y <i>quenching</i> en la planta TVK Olefin-II.	14
Figura 9. Influencia del reactor sobre la distribución de tiempos de residencia. Tomado de (27).	24
Figura 10. Distribución de productos en varios procesos <i>high olefin</i> (29-31). Tomado de (32). 24	
Figura 11. Posible integración del proceso OCP en una planta de craqueo con vapor. <i>Reprinted from (33) with permission from Elsevier.</i>	26
Figura 12. Diagrama de una planta de metátesis de etileno y C ₄ con configuración <i>back-end</i> (ABB Lummus) (48).	32
Figura 13. Temperaturas necesarias para lograr un 10 % y un 40 % de conversión de parafinas C ₂ -C ₁₅ a 1.013 bar. <i>Reprinted from (49) with permission from Elsevier.</i>	34
Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de deshidrogenación de propano STAR de Uhde.	36
Figura 15. Algunos iones carbenio observados en zeolitas 8-MR en la conversión de metanol. <i>Reproduced from (64). Copyright 2015 American Chemical Society.</i>	38
Figura 16. Diagrama del proceso DMTO-II. <i>Reproduced from (64). Copyright 2015 American Chemical Society.</i>	39
Figura 17. Composición de equilibrio de hidrocarburos C ₁ -C ₈ (no H ₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio. P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.	52
Figura 18. Detalle de las olefinas C ₁ -C ₄ en el equilibrio de C ₁ -C ₈ (no H ₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio. P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.	53
Figura 19. Detalle de los butenos en el equilibrio de C ₁ -C ₈ (no H ₂). Alimento: 6.44 % molar 2-penteno en helio. P = 1.013 bar. Ecuación de estado de Peng-Robinson.	53
Figura 20. Relación molar propileno/etileno de equilibrio en función de la presión parcial de propileno en el equilibrio.....	54

Figura 21. Relación molar propileno/butenos de equilibrio en función de la presión parcial de propileno en el equilibrio.	54
Figura 22. Energía libre de formación estándar de algunos compuestos en función de la temperatura (72).	56
Figura 23. Difractogramas de polvo de la zeolita ZSM-5 (CBV-3024E) tras ser prensada a diferentes presiones. Radiación Cu K α , geometría θ : θ	61
Figura 24. Diagrama de flujo de proceso del dispositivo experimental empleado.	64
Figura 25. Craqueo térmico de 2-penteno. $\tau_v = 1.4-2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	70
Figura 26. Distribución experimental de isómeros del 2-penteno. $\tau_v = 1.4-2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	71
Figura 27. Distribuciones de equilibrio de a) todos los isómeros, b) isómeros de doble enlace y c) diastereoisómeros del 2-penteno. Alimento = 6.44 % molar de 2-penteno en helio. $P = 1.013$ bar, EOS Peng-Robinson. ¹	72
Figura 28. Efecto del tiempo espacial sobre la conversión de 2-penteno a a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	74
Figura 29. Estimación de la energía de activación de la conversión térmica de 2-penteno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).	76
Figura 30. Linealización de la conversión en un RFP ideal en el que se desarrolla una reacción de primer orden con aumento en el número de moles. Craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).	77
Figura 31. Rendimientos molares en el craqueo térmico de 2-penteno a a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	79
Figura 32. Efecto del tiempo de contacto en el craqueo térmico de 1-hexeno a a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).	81
Figura 33. Estimación de la energía de activación de la conversión térmica de 1-hexeno ($x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar).	82
Figura 34. Linealización de la conversión en un RFP ideal en el que se desarrolla una reacción de primer orden con aumento en el número de moles. Craqueo de 1-hexeno, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	83
Figura 35. Rendimientos molares en el craqueo térmico de 1-hexeno a a) 600 °C, b) 650 °C, c) 700 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	84
Figura 36. Difractogramas de polvo de algunas zeolitas estudiadas en esta tesis.	90
Figura 37. Estructura MFI vista en la dirección a) [010] y b) [100] (82).	92
Figura 38. Estructura TON vista en la dirección [001] (82).	93

Figura 39. a) Obtención de la zeolita ITQ-64 a partir del precursor laminar de la zeolita Ferrierita, LM1 (PREFER) (65). b) Estructura de la zeolita APZ-4 vista en la dirección [010] (izquierda) y [100] (derecha) (84).....	94
Figura 40. a) Estructura MTW vista en la dirección [010]. b) Estructura FAU vista en la dirección [010] (82).....	95
Figura 41. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K sobre zeolitas MFI con diferente relación Si/Al: a) CBV-3024E, b) CBV-5020, c) CBV-8020, d) CBV-28014.....	99
Figura 42. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K sobre diferentes zeolitas estudiadas en esta tesis.	100
Figura 43. Imágenes SEM de la zeolita CBV-3024E.....	103
Figura 44. Imagen FE-SEM de la zeolita CBV-5020.	104
Figura 45. Imagen FE-SEM de la zeolita CBV-8020.	105
Figura 46. Imágenes SEM de la zeolita CBV-28014.....	106
Figura 47. Imágenes FE-SEM de la zeolita 3546.....	107
Figura 48. Imágenes FE-SEM de la zeolita 3889.....	108
Figura 49. Imágenes FE-SEM de la zeolita nano-ZSM-5.	109
Figura 50. Imágenes SEM de la zeolita Theta-1.	111
Figura 51. Imágenes FE-SEM de la zeolita ITQ-64.....	112
Figura 52. Imágenes FE-SEM de la zeolita ZSM-12.	114
Figura 53. Imágenes FE-SEM de la zeolita CBV-500.....	115
Figura 54. Espectros de piridina-FTIR de algunas zeolitas: a) CBV-3024E, b) CBV-8020, c) CBV-28014, d) Theta-1, e) Treated Theta-1. La distancia entre las marcas del eje Y es de 0.2 unidades de absorbancia.....	118
Figura 55. Espectros IR de la zeolita nano-ZSM-5 previo a su saturación con piridina (RT) y tras saturar y evacuar a 150, 250 y 350 °C.....	122
Figura 56. Isómeros del 2-penteno en presencia de CBV-3024E. WHSV = 156 h ⁻¹ , x ₀ = 0.065, P = 1.013 bar. ¹	125
Figura 57. a) Conversiones iniciales de 2-penteno sobre CBV-3024E a diferentes tiempos de contacto y temperaturas (x ₀ = 0.065, P = 1.013 bar). En trazo continuo se muestra el ajuste de una cinética de primer orden a un RFP. b) Arrhenius plot de las constantes cinéticas del apartado a).	129
Figura 58. Estabilidad de la zeolita ZSM-5 (CBV-3024E) en el craqueo de 2-penteno. x ₀ = 0.065, P = 1.013 bar.	131
Figura 59. a) Rutas de craqueo monomolecular y bimolecular (oligomerización-craqueo) en la conversión de pentenos. <i>Reprinted from (137) with permission from Elsevier.</i> b) Detalle del	

<p>craqueo monomolecular de 2-metil-2-buteno y 2-penteno. <i>Reprinted from (136) with permission from Elsevier.</i>.....</p>	134
<p>Figura 60. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 400 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	135
<p>Figura 61. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 500 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	135
<p>Figura 62. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre los productos principales a 600 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	136
<p>Figura 63. Efecto de la temperatura, tiempo de contacto y desactivación sobre la relación propileno/etileno.</p>	138
<p>Figura 64. Rendimientos iniciales a butenos del craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. $WHSV = 312 \text{ h}^{-1}$, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.</p>	139
<p>Figura 65. Efecto de la temperatura, tiempo de contacto y desactivación sobre la transferencia de hidrógeno.</p>	140
<p>Figura 66. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 400 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	142
<p>Figura 67. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 500 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	143
<p>Figura 68. Efecto del tiempo de contacto y desactivación sobre la fracción BTX a 600 °C. $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.....</p>	143
<p>Figura 69. Efecto de la presión parcial sobre la actividad en la conversión de 2-penteno sobre CBV-3024E en función del a) $WHSV^{-1}$ y b) tiempo de contacto modificado, τ_w. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar. Los trazos continuos se provienen del ajuste en la Figura 57.....</p>	147
<p>Figura 70. Efecto de la presión parcial sobre la estabilidad de la zeolita CBV-3024E en el craqueo de 2-penteno. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.....</p>	148
<p>Figura 71. Efecto de la presión parcial sobre la selectividad a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.</p>	148
<p>Figura 72. Efecto de la presión parcial sobre la selectividad a productos de HT en el craqueo de 2-penteno sobre CBV-3024E. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.</p>	150
<p>Figura 73. Craqueo de 2-penteno sobre distintas zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500$ °C, $x_0 = 0.290$, $P = 1.013$ bar.....</p>	151
<p>Figura 74. Estimación de la constante cinética (TOF) asumiendo una cinética de primer orden en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes ZSM-5 comerciales. $T = 500$ °C, $x_0 = 0.290$, $P = 1.013$ bar.....</p>	154

Figura 75. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	156
Figura 76. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 2-penteno sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	159
Figura 77. Conversión de hexenos en función del tiempo de contacto a presión parcial baja y presión parcial intermedia sobre zeolita CBV-3024E en función de a) $WHSV^{-1}$ y b) τ_w . T = 500 °C, P = 1.013 bar. El trazo continuo corresponde al ajuste de un modelo de primer orden a todos los puntos simultáneamente.	164
Figura 78. Conversión de hexeno con el TOS a presión parcial del alimento a) intermedia, $x_0 = 0.251$, y b) baja, $x_0 = 0.065$, a dos tiempos de contacto diferentes ($WHSV^{-1} = 2.49, 1.25, 9.62$ y 2.39 s, respectivamente).	166
Figura 79. Selectividades en el craqueo de hexeno sobre CBV-3024E a distintos tiempos de contacto y distintos tiempos de reacción, a presión parcial baja ($x_0 = 0.065$, verde) e intermedia ($x_0 = 0.251$, rojo). P = 1.013 bar, T = 500 °C.	168
Figura 80. Efecto de la temperatura sobre la actividad en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E. $x_0 = 0.065$, P = 1.013 bar.	172
Figura 81. Desactivación del catalizador CBV-3024E durante el craqueo de 1-hexeno ($x_0 = 0.065$, P = 1.013 bar).	174
Figura 82. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, P = 1.013 bar.	175
Figura 83. Rendimientos a productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-3024E a diferentes temperaturas. $x_0 = 0.065$, P = 1.013 bar.	178
Figura 84. Conversión de hexeno en función del tiempo de contacto sobre diferentes zeolitas ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	181
Figura 85. Dependencia de la velocidad de reacción inicial de 1-hexeno con el tiempo de contacto sobre centros aluminio en las muestras ZSM-5 comerciales. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	182
Figura 86. Estabilidad con el tiempo de reacción de diferentes zeolitas ZSM-5 en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	184
Figura 87. Rendimiento a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	186
Figura 88. Rendimiento a principales productos de transferencia de hidrógeno en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas ZSM-5. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	188
Figura 89. Actividades en el craqueo de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$)	191

Figura 91. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha) sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.	194
Figura 92. Relaciones P/E y B/E en el craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha) sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.	195
Figura 92. Posible mecanismo de formación de benceno en el craqueo de 2-penteno.	196
Figura 93. a) Rendimientos a tolueno sobre zeolitas ZSM-5 comerciales. Distribuciones de BTX sobre b) CBV-8020 y c) CBV-3024E. Craqueo de 2-penteno ($x_0 = 0.290$, izquierda) y 1-hexeno ($x_0 = 0.251$, derecha). $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.	198
Figura 94. Detalle de a) la cavidad Ferrierita ($[5^86^68^2]$) en el material FER-pirr-TMA con la molécula de TMA, b) material FER-pirr-TMA con pirrolidina, y (c) FER-pirr con pirrolidina. Los átomos de oxígeno más cercanos al OSDA se han destacado como esferas rojas. <i>Reprinted with permission from</i> (173). Copyright 2013 American Chemical Society.	200
Figura 95. Espectros IR de las zeolitas 3546 (a, b) y 3889 (c, d) tras evacuar a $400\text{ }^\circ\text{C}$, y tras saturar con piridina y desorber a 150 , 250 y $350\text{ }^\circ\text{C}$, en las regiones del ion piridonio (a,c) y de los hidroxilos (b, d). La distancia entre marcas del eje Y es de 0.2 unidades de absorbancia.	207
Figura 96. Actividad en el craqueo de 1-hexeno de zeolitas ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	208
Figura 97. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	209
Figura 98. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 con distinta distribución de los sitios de aluminio. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	211
Figura 99. Actividad de la zeolita 3546 comparada con las zeolitas ZSM-5 comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	212
Figura 100. Actividad de la zeolita 3546 comparada con las zeolitas ZSM-5 comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	213
Figura 101. a) Actividad y b) estabilidad de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	217
Figura 102. Rendimientos a olefinas ligeras de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	218
Figura 103. Rendimientos a aromáticos de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina frente a las comerciales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_0 = 0.251$, $P = 1.013\text{ bar}$.	220
Figura 104. a) Difractogramas de polvo de algunas de las zeolitas tipo MFI estudiadas. b) Ensanchamiento de pico en la zeolita nano-ZSM-5.	222
Figura 105. Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de 1-hexeno a distinta presión parcial en el alimento: a) $x_0 = 0.065$, b) $x_0 = 0.251$. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1.013\text{ bar}$.	227

Figura 106. Esquema de las estructuras idealizadas a) TON y b) MFI. La estructura TON presenta un sistema de canales rectos monodireccional, mientras que la MFI posee canales rectos y en zig-zag interconectados, resultando en un sistema tridimensional.	228
Figura 107. Rendimientos molares iniciales en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas a presión parcial de alimento intermedia. $x_0 = 0.251$, $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C.	230
Figura 108. Rendimientos molares iniciales (a,b) e índice de transferencia de hidrógeno (c) en el craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas a presión parcial de alimento intermedia. $x_0 = 0.251$, $P = 1.013$ bar, $T = 500$ °C.	231
Figura 109. a) Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre las zeolitas Theta-1 y Treated Theta-1. b) Análisis BJH de los resultados en a).	235
Figura 110. Difractogramas de polvo de las zeolitas Theta y Treated Theta-1.	237
Figura 111. Banda de absorción IR de los silanoles en las zeolitas Theta-1 y Treated Theta-1 tras calcinarlas a 400 °C.	237
Figura 112. Imágenes FE-SEM de la zeolita Treated Theta-1.	238
Figura 113. Desactivación de las zeolitas Theta-1 y Theta-1 tratada en función del TOS a a) presión parcial media, $x_0 = 0.251$, y b) baja, $x_0 = 0.065$	240
Figura 114. Rendimientos molares iniciales en el craqueo de 1-hexeno sobre Theta-1 y Treated Theta-1 ($x_0 = 0.251$, $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar).	241
Figura 115. Esquema de craqueo monomolecular y de oligomerización-craqueo de 1-hexeno sobre centros ácidos de la zeolita, ilustrando las reacciones de β -escisión (rojo), β -eliminación (azul) y alquilación/dimerización (verde).	246
Figura 116. Relación molar butenos/etileno sobre materiales seleccionados a presión parcial a) baja ($x_0 = 0.065$) y b) intermedia ($x_0 = 0.251$) de 1-hexeno en el alimento.	247
Figura 117. Incremento estequiométrico δ en la conversión de 2-penteno ($x_0 = 0.290$) 251	251
Figura 118. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre Theta-1 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.	253
Figura 119. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre CBV-28014 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.	255
Figura 120. a) Efecto de la presión parcial en la conversión de 1-hexeno sobre Treated Theta-1 y b) linealización de acuerdo con una cinética de primer orden. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.	256
Figura 121. Regresión no lineal de una ley cinética potencial (ec. 21) a los resultados de conversión de 1-hexeno sobre a) CBV-3024E, b) CBV-28014, c) Theta-1 y d) Treated Theta-1. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar. Los parámetros de ajuste se recogen en la Tabla 18.	257
Figura 122. Ajuste de la conversión de 2-penteno sobre diferentes catalizadores a una cinética de primer orden. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar.	258

Figura 123. Efecto del caudal total sobre la conversión de 1-hexeno sobre CBV-3024E. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	262
Figura 124. a) Ilustración del efecto del tamaño de poro sobre la difusión de moléculas de distinto tamaño. b) Efecto del diámetro de poro sobre la difusividad y la energía de activación de la difusión (103).....	264
Figura 125. Efecto del tamaño de pellet sobre la conversión de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre CBV-3024E. T = 500 °C, P = 1.013 bar.....	265
Figura 126. Efecto del tamaño de pellet sobre la selectividad en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	266
Figura 127. Solución gráfica de la ecuación $F(\phi) = 0$ para 1-hexeno y 2-penteno con los datos a tiempos de contacto más cortos de la Tabla 22.....	270
Figura 128. Imágenes SEM de octaedros de silicalita-1 jerarquizada preparada mediante ramificación repetitiva en la nanoescala (248).	278
Figura 129. Definición de las energías de fisisorción, quimisorción y protonación de un alqueno en una zeolita. <i>Reprinted with permission from</i> (255). Copyright 2011 American Chemical Society.	279
Figura 130. Efecto de la longitud de cadena sobre las constantes de equilibrio de fisisorción de α -olefinas en H-ZSM-5 a 800K.	281
Figura 131. Cálculo de la variación de las olefinas quimisorbidas en el craqueo de a) 2-penteno ($x_0 = 0.290$) y b) 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) sobre ZSM-5 (CBV-28014). T = 500 °C, P = 1.013 bar... ..	284
Figura 132. Equilibrio entre olefinas $C_2^=$ - $C_6^=$ (excluidos los etil- y dimetilalquenos) tras alimentar a) penteno ($x_0 = 0.065$), b) penteno ($x_0 = 0.290$), c) hexeno ($x_0 = 0.065$), d) hexeno ($x_0 = 0.251$). P = 1.013 bar.....	289
Figura 133. Distribución de equilibrio a) {pentenos, etileno, propileno} ($x_0 = 0.290$), b) {hexenos, butenos, propileno, etileno} ($x_0 = 0.251$) y b) {hexenos, propileno}. Se han excluido los etil- y dimetilalquenos.....	290
Figura 134. Relación entre la constante de equilibrio de la reacción en el interior de la zeolita con la constante de equilibrio en fase gas. <i>Reprinted with permission from</i> (261). Copyright 2014 American Chemical Society.	291
Figura 135. Actividad en el craqueo de 1-hexeno sobre zeolita ITQ-64. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	296
Figura 136. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre zeolita ITQ-64. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	297
Figura 137. Actividad específica y desactivación de la zeolita ZSM-12 en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	302

Figura 138. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.....	303
Figura 139. Rendimientos a HT en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-12. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$, P = 1.013 bar.	305
Figura 140. Espectros IR de piridina de las zeolitas a) CBV-500 y b) ZSM-12.	308
Figura 141. Desactivación de las zeolitas ZSM-12 y CBV-500 en el craqueo de 1-hexeno. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$	309
Figura 142. Rendimientos a olefinas ligeras en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500. T = 500 °C, $x_0 = 0.251$	310
Figura 143. Mecanismos de reacción de a) desproporción de tolueno y b) isomerización de etilbenceno a xilenos catalizada por ácidos. Adaptado de (65).....	312
Figura 144. Rendimientos a productos de HT en el craqueo de 1-hexeno sobre CBV-500.....	313
Figura 145. Efecto de la presión parcial sobre la conversión inicial de 1-hexeno sobre zeolita USY CBV-500. T = 500 °C, P = 1.013 bar.	315
Figura 146. Efecto de la presión parcial sobre los rendimientos a a) propileno y b) benceno, en la conversión de 1-hexeno sobre CBV-500. T = 500 °C, P = 1.013 bar.	316
Figura 147. Termogramas de las zeolitas a) ZSM-12 (WHSV ⁻¹ = 5.0 s), b) CBV-500 (WHSV ⁻¹ = 5.0 s) y c) CBV-500 (WHSV ⁻¹ = 10.0 s) tras un TOS = 600 s en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C (negro). Se ha superpuesto en rojo el termograma diferencial (DTG) y en azul el análisis SDTA.	319
Figura 148. Esquema de proceso combinando pretratamiento del crudo, <i>steam cracking</i> y craqueo catalítico de la fracción más pesada. b) Posible esquema del reciclado de nafta en el FCC. Adapted from (276) with permission of The Royal Society of Chemistry. c) Esquema del proceso MFT FCC. Tomado de (279).	324
Figura 149. Esquema de craqueo sobre dos catalizadores en serie para aumentar la selectividad a propileno y reducir la transferencia de hidrógeno.	326
Figura 150. Esquema de craqueo-separación-equilibración para maximizar la selectividad a propileno.....	328
Figura 151. Diagrama de flujo simplificado del proceso OMEGA. Tomado de (155). Copyright Springer Science+Business Media, LLC 2008.	329
Figura 152. Resultados del proceso OMEGA empleando 1-buteno como olefina alimento a 600 °C y 1.013 bar. Tomado de (155). Copyright Springer Science+Business Media, LLC 2008.....	330
Figura 153. Proceso integrado de craqueo selectivo y metátesis, lo cual permitiría extender la alimentación empleada actualmente en metátesis.....	332

Figura 154. Conversión simulada en un reactor de ZSM-5 isoterma en función de la temperatura a un tiempo de contacto constante de $W/F = 28.6 \text{ kg cat s mol}^{-1}$ penteno. *Reprinted from (283) with permission from Elsevier*..... 333

Figura 155. Perfiles de concentración en un reactor de dos zonas en serie a 633 K y 733 K (centro). Comparación con un reactor isoterma a 633 K (izquierda) y a 733 K (derecha). 6 vol.% de 1-penteno en el alimento. *Reprinted from (283) with permission from Elsevier*. 334

Índice de tablas

Tabla 1. Rendimientos típicos (wt.%) del craqueo con vapor de diversas cargas (The Catalyst Group, 2013).	15
Tabla 2. Tipos β -escisión según las especies carbenio involucradas (24, 25).	20
Tabla 3. Valores típicos de algunas tecnologías de craqueo presentadas en este capítulo. Tomado de (32).	25
Tabla 4. Origen de los catalizadores empleados en esta tesis.	59
Tabla 5. Rendimientos molares obtenidos en el craqueo térmico de 2-penteno y 1-hexeno en las condiciones de los tests catalíticos. $\tau_v = 1.4-2.0$ s, $x_0 = 0.065$, $P = 1.013$ bar.	85
Tabla 6. Características cristalográficas de algunas redes de zeolitas.	91
Tabla 7. Propiedades texturales de las zeolitas estudiadas.	98
Tabla 8. Determinación de la acidez de los materiales estudiados mediante espectroscopia FTIR. BXXX y LXXX representan la cantidad de moléculas de piridina que permanecen quimisorbidas sobre centros ácidos Brønsted y Lewis a $T = XXX$ °C, respectivamente.	120
Tabla 9. Energías de activación y adsorción de algunos alcanos en el craqueo monomolecular sobre ZSM-5 (131).	130
Tabla 10. Comparación de los modelos cinéticos para reacciones de primer orden en fase homogénea y heterogénea.	146
Tabla 11. Cinética del craqueo de 2-penteno sobre distintas zeolitas ZSM-5 comerciales. $T = 500$ °C, $x_0 = 0.290$, $P = 1.013$ bar, $TOS = 0$	156
Tabla 12. Estimación del TOF en los distintos materiales en el craqueo de 1-hexeno. $T = 500$ °C, $x_0 = 0.251$	182
Tabla 13. TOFs aparentes en el craqueo de olefinas sobre ZSM-5 comerciales. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar, $TOS = 0$	191
Tabla 14. Resumen de caracterizar dos zeolitas sintetizadas con diferentes métodos mediante intercambio con Co(II) y espectroscopia en el visible.	206
Tabla 15. Resultados del craqueo de 2-penteno sobre Theta-1 y comparación con resultados seleccionados con otras zeolitas.	226
Tabla 16. Algunas características del craqueo de 1-hexeno sobre diferentes zeolitas estudiadas.	233
Tabla 17. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 1-hexeno a una cinética de primer orden empleando datos a dos presiones parciales de alimento. $T = 500$ °C, $P = 1.013$ bar. k_1 en $\text{mol kg}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$	254

Tabla 18. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 1-hexeno a una ley cinética potencial. T = 500 °C, P = 1.013 bar. k_1 en $\text{mol kg}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$	257
Tabla 19. Resultados de la regresión no lineal de la conversión de 2-penteno a modelos de primer orden. T = 500 °C, P = 1.013 bar. k_1 en $\text{mol kg}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$	259
Tabla 20. Cálculo de las limitaciones difusionales externas e internas en el craqueo de 1-hexeno a 500 °C. La difusividad se estimó en $D_{AB} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, resultando en un coeficiente de transporte $k_c = 0.57 \text{ m s}^{-1}$	260
Tabla 21. Cálculo de las limitaciones difusionales externas e internas en el craqueo de 2-penteno a 500 °C. La difusividad se estimó en $D_{AB} = 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, resultando en un coeficiente de transporte $k_c = 0.63 \text{ m s}^{-1}$	261
Tabla 22. Análisis de los resultados de conversión de 1-hexeno y 2-penteno tras variar el tamaño de partícula del catalizador (condiciones en Figura 125).....	269
Tabla 23. Diámetros de partícula estimados para lograr una eficacia determinada en la conversión de 1-hexeno ($x_0 = 0.251$) y 2-penteno ($x_0 = 0.290$) a 500 °C sobre CBV-3024E.	271
Tabla 24. Eficacia intracristalina en el craqueo de 1-hexeno sobre ZSM-5 a 500 °C.....	275
Tabla 25. Constantes de equilibrio de fisorción de 1-alquenos en función del número de átomos de carbono a 300, 500 y 800 K sobre zeolitas Y, Beta, Mordenita y ZSM-5. <i>Reprinted with permission from</i> (255). Copyright 2011 American Chemical Society.	280
Tabla 26. Energías, entalpías y entropías de quimisorción de alquenos lineales sobre ZSM-5 obtenidas mediante cálculos de termodinámica estadística combinados QM-Pot(MP2//B3LYP:GULP) (255).	283
Tabla 27. Conversiones obtenidas a tiempos de contacto largos sobre diferentes catalizadores.	286
Tabla 28. Caracterización <i>post-mortem</i> de los catalizadores ZSM-12 y CBV-500.	318

