

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA

CRAQUEO TÉRMICO Y CATALÍTICO, CON Y SIN VAPOR DE AGUA, DE ALCANOS SOBRE ZEOLITAS. CINÉTICA, DESACTIVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

JESÚS MENGUAL CUQUERELLA

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Servei de Publicacions
2010

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 30 d'octubre de 2009 davant un tribunal format per:

- Dr. Juan B. Montón Castellano
- Dr. Miguel Ángel Galán Serrano
- Dr. Arturo Romero Salvador
- Dr. Jaime Primo Millo
- Dr. Antoni V. Orchillés Balbastre

Va ser dirigida per:

Dr. Avelino Corma Canós

Dr. Pablo J. Miguel Dolz

©Copyright: Servei de Publicacions
Jesús Mengual Cuquerella

Dipòsit legal: V-1055-2011

I.S.B.N.: 978-84-370-7791-8

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Arts Gràfiques, 13 baix

46010 València

Spain

Telèfon:(0034)963864115



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

**CRAQUEO TÉRMICO Y CATALÍTICO, CON Y SIN VAPOR DE AGUA, DE
ALCANOS SOBRE ZEOLITAS. CINÉTICA, DESACTIVACIÓN Y
ESTABILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.**

Memoria que para optar al grado de Doctor presenta

JESÚS MENGUAL CUQUERELLA

Valencia, septiembre de 2009

D. PABLO JOAQUÍN MIGUEL DOLZ, profesor titular del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

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

Certifican: Que D. JESÚS MENGUAL CUQUERELLA ha realizado bajo su dirección el trabajo que con el título de: **“CRAQUEO TÉRMICO Y CATALÍTICO, CON Y SIN VAPOR DE AGUA, DE ALCANOS SOBRE ZEOLITAS. CINÉTICA, DESACTIVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DEL CATALIZADOR”** presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universitat de València.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente en Valencia a 1 de septiembre de 2009.

Dr. D. Pablo J. Miguel Dolz

Dr. D. Avelino Corma Canós

AGRADECIMIENTOS

Me siento enormemente afortunado al haber podido disfrutar durante este periodo de unos directores de tesis como los Doctores D. Avelino Corma y D. Pablo J. Miguel, quienes han supuesto para mi verdaderos maestros, estando siempre a mi lado, animándome y alentándome, y que sin sus inestimables consejos y ayuda la realización de esta Tesis no hubiera sido posible. Por todo os estoy profundamente agradecido.

No me quiero olvidar de los miembros del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, con los que he compartido tan gratos momentos y que, aunque el destino me haya hecho recalar en otra universidad, siempre os llevaré conmigo; gran parte de lo que soy como investigador y docente os lo debo a vosotros.

También querría agradecer a los miembros del Instituto de Tecnología Química las ayudas y consejos que me habéis ofrecido (y alguna que otra fiestecilla) durante la realización de esta Tesis.

Por supuesto agradecer a todos los amigos que me han animado y apoyado durante este largo periodo de tiempo y en especial a Joan, Alberto, Jose y Bea, aquellos “intrépidos” que decidimos iniciarnos en este mundo (aunque alguno lo dejara) y que, entre otras, sirvió para fortalecer nuestra amistad.

Finalmente quería agradecer a mis padres y hermanos, especialmente a mi madre, el cariño y los ánimos recibidos, además de la paciencia que habéis tenido. Y a Cloti, porque sigues siendo lo mejor que tengo.

*A mis abuelos Ismael y José María,
con cariño y admiración.*

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS	2
1.1.1 EVOLUCIÓN HISTÓRICA	2
1.1.2 EL PROCESO EN LA ACTUALIDAD	7
1.1.3 RE-INVENTANDO EL CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO	10
1.1.3.1 CRAQUEO CATALÍTICO PROFUNDO (DCC)	13
1.1.3.2 PROCESO UOP MSCC	15
1.1.3.3 PROCESO NEXCC	16
1.1.3.4 PROCESO INDMAX	17
1.1.3.5 CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO DE ALTA SEVERIDAD	18
1.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO	20
1.2.1 ZEOLITAS	20
1.2.2 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALÍTICA. PARÁMETROS QUÍMICOS Y ESTRUCTURALES	22
1.2.3 ZEOLITAS TÍPICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINA LIGERA	26
1.2.3.1 ZEOLITA ZSM-5	26
1.2.3.2 ZEOLITA IM-5	29
1.3 QUÍMICA DEL CRAQUEO DE HIDROCARBUROS	33
1.3.1 MECANISMO DE CRAQUEO TÉRMICO	33
1.3.1.1 ETAPA DE INICIACIÓN DE LA CADENA	33
1.3.1.2 ETAPA DE PROPAGACIÓN DE LA CADENA	34
1.3.1.3 ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA	35
1.3.2 MECANISMO DE CRAQUEO CATALÍTICO	37
1.3.2.1 ETAPA DE INICIACIÓN DE LA CADENA. FORMACIÓN DE CARBOCATIONES	38
1.3.2.2 ETAPA DE PROPAGACIÓN DE LA CADENA	42
1.3.2.3 ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA	49
1.4 DESACTIVACIÓN CATALÍTICA	52
1.4.1 "FOULING": FORMACIÓN Y NATURALEZA DEL COQUE	53
1.4.2 PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA. DESALUMINIZACIÓN DE ZEOLITAS	54
1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	69
2.1 OBJETIVOS Y ALCANCE	70

2.1	PLAN DE TRABAJO	72
3	PARTE EXPERIMENTAL	75
3.1	REACTIVOS Y MATERIALES	76
3.1.1	REACTIVOS	76
3.1.2	MATERIALES	76
3.2	CATALIZADORES	78
3.2.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	78
3.2.1.1	ANÁLISIS QUÍMICO	78
3.2.1.2	ANÁLISIS TEXTURAL	78
3.2.1.3	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE PIRIDINA	80
3.2.1.4	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	81
3.2.1.5	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	82
3.2.2	ZEOLITA ZSM-5	83
3.2.3	ZEOLITA IM-5	85
3.2.4	ZEOLITAS IMPREGNADAS CON FÓSFORO	87
3.3	MONTAJE EXPERIMENTAL	89
3.3.1	SISTEMA DE ALIMENTACIÓN	90
3.3.2	VAPORIZADOR-PRECALENTADOR	90
3.3.3	REACTOR	91
3.3.4	SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS	93
3.4	ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS	94
3.5	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	99
3.5.1	CAUDALES DE ALIMENTACIÓN	99
3.5.2	TEMPERATURAS	100
3.5.3	PRUEBAS DE DIFUSIÓN	101
3.6	DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO	103
3.6.1	CARGA DEL REACTOR	103
3.6.2	ACONDICIONAMIENTO-ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	103
3.6.3	REACCIÓN	104
3.7	CÁLCULOS Y BALANCES	106

3.8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
-----	----------------------------------	-----

4 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN

	DE RESULTADOS	117
4.1	CRAQUEO TÉRMICO DE n-ALCANOS	118
4.1.1	CINÉTICA DE CRAQUEO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE VAPOR DE AGUA	118
4.1.2	EFFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA DE REACTANTE	126
4.1.3	RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS	127
4.1.4	CONCLUSIONES	132
4.1.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
4.2	CRAQUEO CATALÍTICO EN AUSENCIA DE VAPOR DE AGUA	134
4.2.1	CINÉTICA DE CRAQUEO. CORRECCIÓN DEL CRAQUEO TÉRMICO	134
4.2.1.1	DESARROLLO TEÓRICO	134
4.2.1.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES. DETERMINACIÓN DE X_C	142
4.2.2	COEFICIENTE DE EXPANSIÓN VOLUMÉTRICO. ESTUDIO DE VARIACIÓN	143
4.2.3	k_C – CONSTANTE CINÉTICA CATALÍTICA APARENTE DE PSEUDO-PRIMER ORDEN. GRÁFICO DE ARRHENIUS	150
4.2.4	MECANISMO Y CINÉTICA DUAL (MONO-BIMOLECULAR)	156
4.2.4.1	FORMULACIÓN DE MECANISMOS DE CRAQUEO	156
4.2.4.2	DESARROLLO TEÓRICO DEL MODELO DUAL (M + B)	170
4.2.4.3	CINÉTICA DUAL AMPLIADA ($M_1 + M_2 + B$)	181
4.2.4.4	DISPOSICIÓN DEL CRAQUEO TÉRMICO. INFLUENCIA EN EL CRAQUEO CATALÍTICO	190
4.2.4.5	ADICIÓN DE OLEFINAS EN EL ALIMENTO. CONFIRMACIÓN DEL MECANISMO DUAL	199
4.2.5	RAZÓN MONO/BIMOLECULAR DEL GRADO DE CONVERSIÓN CATALÍTICO	205
4.2.6	RELEVANCIA DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN VOLUMÉTRICO	213
4.2.7	DISTRIBUCIÓN DE FUERZAS DE CENTROS CATALÍTICOS	219
4.2.7.1	CALOR ISOSTÉRICO ($q^{st,\theta}$)	221
4.2.7.2	CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCIÓN	248
4.2.8	MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR–HINSHELWOOD	253

4.2.9	FACTOR DE FRECUENCIA. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA	262
4.2.10	RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS	268
4.2.11	CONCLUSIONES	286
4.2.12	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	290
4.3	CRAQUEO CATALÍTICO EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA	293
4.3.1	CATALIZADOR ZSM-5(3020)	293
4.3.1.1	DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA	293
4.3.1.2	IMPORTANCIA DE LAS MEDIDAS A TIEMPOS CORTOS DE REACCIÓN	299
4.3.1.3	INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA	300
4.3.1.4	EFECTO DE COMPENSACIÓN	308
4.3.1.5	CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN	316
4.3.1.5.1	<i>Desarrollo Teórico</i>	316
4.3.1.5.2	<i>Estudio del Efecto de la Temperatura</i>	322
4.3.1.5.3	<i>Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua</i>	326
4.3.1.6	OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN	327
4.3.1.7	RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS	333
4.3.1.7.1	<i>Estudio del Efecto de la Temperatura</i>	333
4.3.1.7.2	<i>Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua</i>	349
4.3.2	OTROS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS	365
4.3.2.1	CATALIZADORES ZSM-5 CON DIFERENTE RELACIÓN Si/Al	365
4.3.2.1.1	<i>Estudio de Actividad y Desactivación</i>	365
4.3.2.1.2	<i>Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua</i>	369
4.3.2.1.3	<i>Estudio de la Longitud de Cadena de la Parafina Reactante</i>	371
4.3.2.2	CATALIZADOR IM-5	373
4.3.2.2.1	<i>Estudio del Efecto de la Temperatura</i>	373
4.3.2.2.2	<i>Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua</i>	377
4.3.2.2.3	<i>Optimización de Variables de Operación</i>	379
4.3.2.3	RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS	384
4.3.2.3.1	<i>Estudio del Efecto de la Relación Si/Al</i>	384
4.3.2.3.2	<i>Estudio del Efecto del Tipo de Zeolita</i>	393
4.3.3	ESTABILIZACIÓN DE CATALIZADORES CON FÓSFORO	408
4.3.3.1	CATALIZADORES ZSM-5 E IM-5 ESTABILIZADOS	411
4.3.3.1.1	<i>Estudio de la Actividad Inicial</i>	411

4.3.3.1.2	<i>Estudio de la Desactivación</i>	414
4.3.3.2	OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN	414
4.3.3.2.1	<i>Estudio del Efecto del Contenido en Fósforo</i>	414
4.3.3.2.2	<i>Estudio del Efecto de la Temperatura</i>	418
4.3.3.2.3	<i>Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua</i>	419
4.3.3.3	RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS	420
4.3.3.3.1	<i>Estudio del Efecto del Contenido en Fósforo</i>	420
4.3.3.3.2	<i>Estudio del Efecto del Tipo de Zeolita</i>	429
4.3.4	CONCLUSIONES	440
4.3.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	446
5	CONCLUSIONES GENERALES	451
6	APÉNDICE	463
6.1	RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS. CURVAS DE SELECTIVIDAD	464
6.2	ESTUDIO MATEMÁTICO DEL MODELO DUAL	471
6.2.1	CONVERSIÓN CATALÍTICA (X_c) vs. TIEMPO MÁSIKO (τ_w)	472
6.2.2	LINEALIZACIÓN DEL MODELO DUAL	480
6.2.3	CONSTANTE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN	483
6.3	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	491
7	NOMENCLATURA	493

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS

1.1.1 EVOLUCIÓN HISTÓRICA

El crudo y las fracciones de petróleo no son estables a elevadas temperaturas, sufriendo una descomposición cuando se los calienta por encima de 673 K. Este fenómeno fue observado en las primeras instalaciones de destilación cuando se forzaba el calentamiento en las calderas, comprobándose una serie de efectos:

- Formación de coque, que se depositaba en las paredes de los tubos de las calderas
- Aumento de las fracciones ligeras, con aparición de compuestos olefínicos, a costa de los más pesados
- Producción de gases, detectándose etileno, propileno, además de aumentar la cantidad de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular

La explicación parecía evidente desde un punto de vista exclusivamente estequiométrico; se producía una rotura de las moléculas de gran tamaño en otras menores, así como reacciones de deshidrogenación.

A este fenómeno se le denomina craqueo de hidrocarburos y consiste en la rotura de moléculas pesadas para transformarse en otras de menor peso molecular.

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

La aparición del automóvil, a principios del siglo XX, condujo a que la gasolina, utilizada hasta ese momento como subproducto de la destilación, pasara a convertirse en el producto principal. Este hecho provocó el rápido auge del craqueo térmico y ya en 1913, W.M. Burton lo desarrolló industrialmente. Frente al rápido incremento de la demanda, M.W. Kellogg en 1924 desarrolló un nuevo proceso a alta presión, lo que

permitió aumentar considerablemente la producción de gasolina. La incorporación de aditivos de plomo por parte de la Standard Oil Co. en 1922 permitió aumentar el octanaje de la gasolina.

Con todo esto, en 1943 más del 50% de la gasolina obtenida del refino se producía por craqueo térmico¹. Desgraciadamente, la gasolina producida por craqueo térmico era rica en olefinas y diolefinas, las cuales polimerizaban durante su almacenamiento provocando una disminución del octanaje de la misma.

Simultáneamente a los avances del craqueo térmico, se empezó a desarrollar el proceso de craqueo catalítico que acabaría desbancando a su predecesor. Los primeros intentos de craqueo catalítico fueron llevados a cabo en 1915 por E.W. Gray y A.M. McAfee de la Gulf Oil Corp., quienes pretendían convertir residuos de destilación empleando tricloruro de aluminio. Sin embargo, el proceso resultaba inviable económicamente debido a la dificultad de recuperar el catalizador.

Eugene Houdry propuso en 1928 la utilización de arcillas acidificadas como catalizadores de craqueo. Aunque el catalizador se desactivaba rápidamente por deposición de carbón, este podía quemarse con aire en una etapa posterior, recuperando así el catalizador su actividad inicial.

En 1936, la Socony-Vacuum Oil Co., basándose en los descubrimientos de E. Houdry, comercializó la primera unidad de craqueo catalítico en lecho fijo utilizando una montmorillonita acidificada. La unidad funcionaba cíclicamente, es decir, una vez el catalizador se había desactivado, este se purgaba con vapor y finalmente se regeneraba, volviendo a iniciar el ciclo, tal y como se muestra en la Figura 1.1.1. Posteriormente se desarrolló el concepto de lecho móvil, lo que permitía incrementar la capacidad de esas unidades. Este fue aplicado a través de un sistema de cangilones desde el regenerador hasta el reactor. Este sistema mecánico fue sustituido posteriormente por uno neumático, el cual se conoce como «Thermofor Catalytic Cracking (TCC)».

En 1938 varias compañías, lideradas por la Standard Oil Co. se unieron para formar un grupo de investigación «Catalytic Research Associates (CRA)». El propósito era desarrollar un nuevo proceso de craqueo catalítico para evitar las patentes de Houdry. El resultado de estas investigaciones fue la puesta en marcha de la primera

unidad comercial de craqueo catalítico en fase fluida (FCC) en 1942. Estas unidades constituyen hoy en día la base de la mayoría de las unidades de craqueo catalítico.

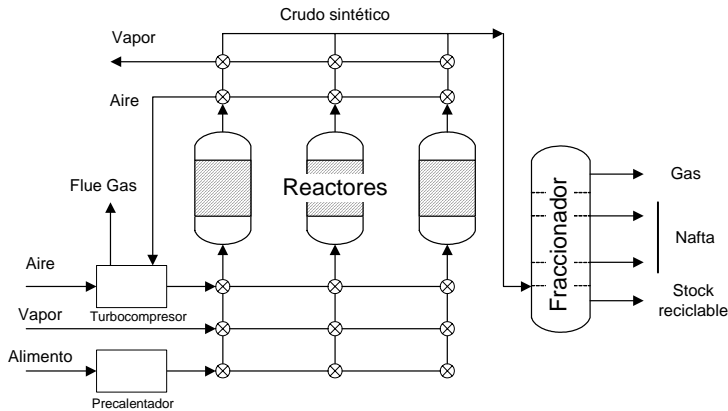


Figura 1.1.1 – Proceso Houdry original

Estas unidades fueron introduciendo paulatinamente distintas mejoras en cuanto a su configuración, diseño apilado, utilización de ciclones internos, etc. Los catalizadores empleados eran arcillas naturales acidificadas, las cuales no tenían buena estabilidad térmica e hidrotérmica debido a la presencia de impurezas. Esto obligaba a utilizar temperaturas durante la etapa de regeneración inferiores a 873 K.

A principios de los años 50 las arcillas naturales fueron sustituidas por el primer catalizador sintético microesferoidal, las sílices-alúminas amorfas con bajo contenido en alúmina. Esta introducción supuso un incremento en la actividad, estabilidad y selectividad en el proceso de craqueo. La mayor estabilidad permitió alcanzar mayores temperaturas en el regenerador², disminuyendo así el tiempo de residencia en este. Con todo, la actividad del catalizador seguía siendo relativamente baja y el craqueo se llevaba a cabo en un lecho fluidizado con tiempos de residencia del catalizador del orden de 30 a 120 segundos.

A mediados de esa década se aumentó la proporción de alúmina en el catalizador hasta un 25% en peso, mejorando de esta forma la actividad y la estabilidad hidrotérmica. Este hecho posibilitó el desarrollo, por parte de Shell, del reactor tipo montante o «riser», en el que se llevaba a cabo una parte sustancial de la

reacción², permitiendo reducir considerablemente el tiempo de residencia del catalizador con respecto al lecho denso (entre 5 y 15 segundos con esta nueva disposición), incrementando aún más la capacidad de producción.

Sin embargo, la verdadera revolución todavía estaba por llegar: la utilización de zeolitas sintéticas como catalizador. Su uso como catalizador de craqueo fue propuesto en 1960^{3,4}. El empleo de las zeolitas presentaba varias ventajas frente a las sílice-alúminas amorfas:

- Mayor actividad debido a una mayor densidad de centros ácidos; mayor concentración de especies adsorbidas y la presencia de campos electrostáticos que facilitan la formación y evolución de los intermedios de reacción
- Mayor selectividad a gasolina y menor a gas seco y coque
- Mayor estabilidad frente a procesos térmicos e hidrotérmicos, mayor resistencia mecánica a la atrición y mayor resistencia frente a la presencia de metales envenenantes, como níquel y vanadio.

La Union Carbide Co. sintetizó y comercializó en los años cincuenta las primeras zeolitas X e Y⁵. En 1962 la Mobil Oil Co. empleó la zeolita X como catalizador de craqueo⁶, aunque esta fue sustituida rápidamente por la zeolita Y, la cual era más estable bajo las condiciones de operación empleadas en el regenerador.

Las ventajas de estos catalizadores permitieron emplear condiciones más severas en las unidades de craqueo, con el fin de aumentar la conversión y capacidad de procesado. Se generalizó el empleo del reactor tipo «riser», debido a que el catalizador convertía la carga y se desactivaba en pocos segundos. Esto condujo a su vez a una modificación de los antiguos diseños de FCC. La zeolita Y también sufrió una serie de modificaciones durante los siguientes años, tal como la ultraestabilización (USY), obtenida por tratamiento hidrotérmico con el fin de llevar a cabo una desaluminización controlada, o la introducción de tierras raras (REY), mejorando la estabilidad y selectividad.

A mediados de los años 70, y en plena crisis energética, se tuvo la necesidad de incrementar la economía del proceso introduciendo un porcentaje cada vez mayor de residuo de destilación. El problema principal era el alto contenido en metales, fundamentalmente níquel y vanadio, así como el alto nivel de «Carbon Conradson»,

principal contribuyente a la formación de coque. Las ventajas que conllevaría el procesado de residuo serían un mayor aprovechamiento de los fondos del barril, con menor producción de asfalto y mayor rendimiento a gasolina aunque la fracción diesel fuese de peor calidad⁷.

En 1974 aparecieron los primeros aditivos de catalizador, promotores de combustión basados generalmente en platino. Estos permitieron aumentar la eficiencia del regenerador oxidando completamente el CO a CO₂, evitando de esta manera la presencia de puntos calientes^{8,9}. A finales de los 70 aparecieron los aditivos pasivadores de metales, basados en compuestos de antimonio o bismuto, con lo que se conseguía mejorar el procesado de residuos. Con todo este desarrollo, empezaron a comercializarse nuevas unidades para procesado de residuo, como la que presentó Stone&Webster/IFP-Total en 1981¹⁰. Esta unidad incluía una regeneración en dos etapas, lo que permitía mantener el catalizador a una temperatura superior a la pseudo-crítica del residuo.

Durante los años 80 la legislación limitó el uso del tetraetilplomo como aditivo antidetonante en la gasolina, lo que condujo a una búsqueda de catalizadores que fueran capaces de aumentar el octanaje de la gasolina de FCC. En 1983 se llevó a cabo la primera prueba comercial en una unidad TCC («Thermofofor Catalytic Cracking») empleando como aditivo un catalizador zeolítico de tamaño de poro medio, la zeolita ZSM-5¹¹. Esta zeolita, cuya síntesis fue descrita en 1972 por Landolt y Argauer¹², permite aumentar el octanaje y el rendimiento a olefinas ligeras a expensas del rendimiento a gasolina¹³.

En la siguiente década, la creciente presión medioambiental marcó la evolución del proceso de FCC. Dichas restricciones medioambientales afectaban tanto a las emisiones nocivas de estas unidades como a las emisiones provocadas por los vehículos que emplean los productos del FCC. En este escenario se propició la introducción de numerosos aditivos destinados, por una parte, a limitar las emisiones nocivas, principalmente de SO_x y NO_x a la salida del regenerador, así como a mejorar la distribución de productos hacia la reformulación de gasolina (aumento del octanaje, producción de propeno y butenos para alquilación).

También se llevaron a cabo mejoras en el proceso tales como la introducción de nuevas boquillas de inyección, que facilitaban el contacto inicial entre catalizador y gasóleo, equipamientos destinados a limitar la conversión térmica en la zona del separador, etc.

1.1.2 EL PROCESO EN LA ACTUALIDAD

Dentro de la compleja estructura de unidades que conforman una refinería, el proceso de craqueo catalítico es, tal vez, el de mayor rentabilidad e importancia económica global. Esta unidad procesa los destilados de vacío, de bajo valor económico, para producir en algunos casos hasta un 50% de la corriente de gasolina, de elevado valor añadido. Se debe tener en cuenta que esta unidad trabaja casi a presión atmosférica y que la energía necesaria para llevar a cabo el proceso se produce en la misma unidad.

Otra ventaja importante de estas unidades es su capacidad de adaptación, ya que es capaz de procesar la mayoría de las diferentes corrientes de hidrocarburos que se producen en las refinerías, únicamente con simples cambios en el diseño y el catalizador^{7,14,15}.

La capacidad mundial de procesamiento de este tipo de unidades era de 14,21 millones de barriles por día (b/d) en 2002 con un incremento estimado de 0,92 millones de b/d hasta 2005, únicamente superada por las unidades de hidrotratamiento¹⁶, lo que da idea de su importancia.

Todas las unidades de FCC constan de una etapa de reacción, una de separación o «stripping» y una final de regeneración.

La carga convencional del FCC se compone principalmente de gasóleo de vacío, a la que se le pueden añadir proporciones variables de residuo proveniente de la torre de destilación atmosférica o de la torre de vacío y gasóleo de la unidad de coquización o de la unidad de hidrocrqueo.

El catalizador caliente (953 K – 1023 K) proveniente del regenerador se mezcla con la carga precalentada (423 K – 643 K) por la base de la línea ascendente del reactor. El alimento se dispersa en forma de fina niebla (atomización) al entrar en el reactor a través de un conjunto de boquillas, lo que facilita su vaporización. El calor del catalizador es el que vaporiza el alimento y lo lleva a la temperatura deseada de reacción. La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburo reacciona mientras es transportada a lo largo del tubo de reacción o «riser». En este tipo de reactores los tiempos de contacto en el interior del reactor «riser», donde se producen las reacciones, son del orden de 1 a 3 segundos¹⁷. Se ha demostrado que en los sistemas

modernos, la mayor parte de la conversión se realiza en los primeros metros del reactor «riser»¹⁸, mientras que el resto de este actúa como un medio de transporte neumático hasta el separador.

Los vapores de los distintos hidrocarburos junto con el catalizador desactivado llegan al separador donde se separa el catalizador de los productos en fase gas mediante un tren de ciclones. Interesa que esta separación sea lo más rápida posible para minimizar reacciones secundarias indeseables, por lo que la mayoría de unidades poseen un medio de separación rápido conectado al final del reactor «riser» que desemboca, posteriormente, en el tren de ciclones.

Tras esta primera fase el catalizador todavía contiene hidrocarburos, aquellos que se encuentran entre las partículas de sólido y los adsorbidos sobre el catalizador. Estos son separados en la siguiente sección que consta, como mínimo, de dos anillos de fluidización en los que se produce un contacto adecuado entre el catalizador y el vapor de agua. La temperatura en esta zona es entre 303 K y 333 K inferior a la del reactor.

Todos los vapores de hidrocarburo recogidos son enviados a la columna de fraccionamiento para su separación en productos líquidos y gaseosos por la parte superior de esta sección. El catalizador desactivado se encuentra recubierto de coque. El rendimiento a este producto depende de un conjunto de variables, entre las que cabe destacar la del «Carbon Conradson» del alimento, el cual es el principal contribuyente con un 75% de su peso transformado en coque aproximadamente. Otros factores que afectan son el tipo de catalizador y las condiciones de operación empleadas.

El catalizador coquizado pasa al regenerador donde se quema el coque presente con aire, proporcionando la energía necesaria para el funcionamiento del proceso. En efecto, estas unidades funcionan sobre la base de un perfecto balance energético mediante el cual, el calor liberado en la combustión del coque se utiliza para precalentar la mezcla reactante y proporcionar la energía necesaria para que se realice la reacción endotérmica, actuando el catalizador como transportador de calor^{7,19}.

Hoy en día, la mayoría de los regeneradores funcionan con un lecho turbulento a temperaturas superiores a 973 K y en combustión completa. Las unidades que procesan residuo suelen tener un regenerador de dos etapas que permite alcanzar

temperaturas del catalizador regenerado superiores a 1023 K, lo que favorece la vaporización de la carga residual en el reactor. Existen unidades que poseen un enfriador de catalizador integrado al regenerador, generalmente en unidades diseñadas para procesar residuos.

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

En la figura siguiente se ilustra el esquema correspondiente a una unidad típica de FCC, el modelo Orthoflow, diseño de la M.W. Kellogg Company²⁰.

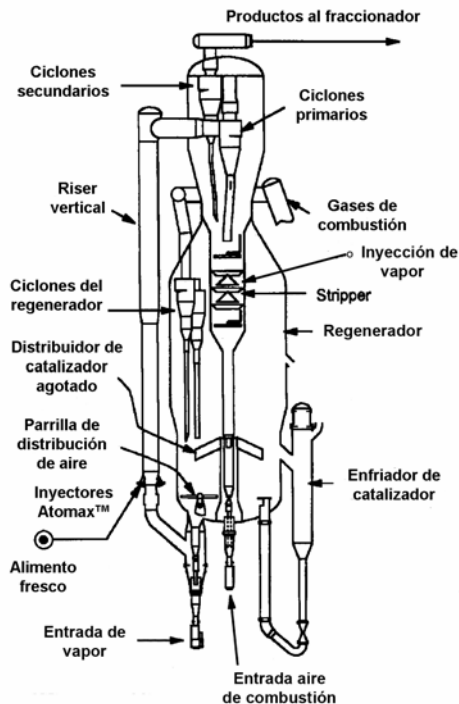


Figura 1.1.2 – Unidad de craqueo Orthoflow, de M.W. Kellogg Company

1.1.3 RE-INVENTANDO EL CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO

El refino de petróleo, como cualquier actividad económica, debe aportar valor tanto al cliente como al accionista del refinador para ser una actividad viable.

Así, el refino consiste en la obtención de carburantes, combustibles y otros derivados del petróleo, de alta calidad, en la cantidad que demande el mercado y a un precio razonable (valor para el cliente). Conjuntamente, debe asegurarse la viabilidad económica del proceso, generando márgenes que aseguren una cuenta de resultados favorable y una razonable rentabilidad de las inversiones (valor para el accionista).

El margen económico de refino puede formularse como una expresión sencilla, tal como se muestra en la siguiente figura.

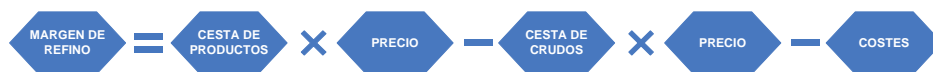


Figura 1.1.3 – Margen económico de refino

El mercado del refino demanda cada vez mayor cantidad de productos con una mejor calidad, tanto técnica como medioambiental, lo que conlleva elevados costes de inversión para poder adaptarse al mismo. Sin embargo, dentro de este mercado, el precio del producto final no suele reconocer el mayor coste asociado a la mejora de las calidades debido a:

- Mercados muy competitivos
- Tecnologías fácilmente accesibles
- Calidad reglada, etc.

Como claro ejemplo se puede citar el del carburante diesel, que en 1996 pasó a tener 500 ppm de azufre, cuando antes tenía 2000 ppm, para adaptarse a la norma EN590. Tras unos meses, el diferencial de precios se situó en unos niveles medios de [6-8] \$/Tm, inferiores a los [12-14] \$/Tm estimados para cubrir los costes extra de operación y asegurar una rentabilidad razonable de las inversiones realizadas.

Con las nuevas especificaciones de calidad que están entrando en vigor en Europa se están produciendo paulatinamente aumentos estructurales del diferencial de precios.

El aumento del margen económico que debe compensar este coste extra, debido fundamentalmente a la mejora de calidad de los productos, al incesante incremento del coste de la cesta de crudos y a la mejora de calidad ambiental de los procesos productivos, debe generarse mediante la obtención de más cantidad de productos procesados (economías de escala) y de mayor valor añadido (conversión de pesados a ligeros). Además, es necesario sumar otros factores de competitividad como:

- Combinación adecuada de crudos y tecnologías para su procesado
- Localización geográfica favorable
- Integración y sinergias con otros sectores
- Adecuación de la capacidad de producción a la demanda (flexibilidad)
- Reducción de costes

En la Figura 1.1.4 se recoge un diagrama de los principales factores que afectan al margen económico de refino así como la interactividad que presentan.

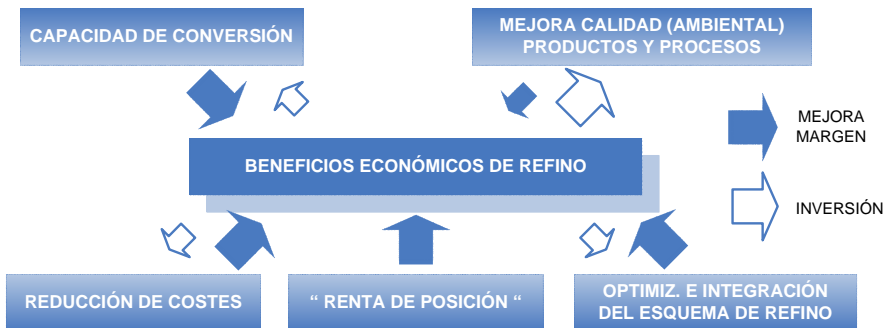


Figura 1.1.4 – Factores que intervienen en el margen de refino

La economía del proceso puede ser mejorada incorporando cargas con cantidades crecientes de residuo, aunque sin obviar los problemas asociados por el empleo de estas alimentaciones. También se debe tener presente el incremento de la demanda de olefinas ligeras que se está produciendo en el mercado (propileno, isobuteno, isoamileno). Se estima que la demanda de propileno crecerá a razón de un 4,7% anual durante esta década, pasando de una producción en 2002 de 52,8 millones de toneladas métricas al año (MMTm) a 91 MMTm en el 2010²¹.

El propileno, así como otras olefinas ligeras, se obtienen como productos secundarios en las unidades de FCC y de craqueo en presencia de vapor «Steam Crackers (SC)». La producción por medio del FCC ocupa aproximadamente el 30% de la producción total, mientras que la obtenida por la vía del SC representa el 64%²². Sin embargo, con el incremento del empleo de etano como alimentación en las unidades de SC, se está produciendo una disminución en la razón propileno a etileno obtenido en estas unidades, no esperándose cambios de tendencia importantes²³. A su vez, esta operación es una de las que más energía consume en la industria química²⁴. Se estima que consume aproximadamente el 40% del total de energía consumida por la industria petroquímica²⁵, con las consiguientes emisiones de gases de efecto invernadero correspondientes.

En definitiva, una alternativa para mejorar el margen de refino sería la de producir más olefinas con una carga de peor calidad, con más metales, asfaltenos y que tiende a incrementar las selectividades a gas seco y coque. Se deben buscar operaciones que mejoren la eficiencia energética del proceso mediante el aumento de la transferencia de calor, aumenten la severidad de la etapa de reacción, minimicen la producción de coque y maximicen el rendimiento a olefinas²⁴.

En este contexto, la unidad de FCC, dada su gran rentabilidad e importancia económica dentro del esquema general de refino, así como su gran adaptabilidad y versatilidad para el procesado de distintas corrientes y obtención de diferentes productos, juega un papel central como una de las tecnologías primarias sobre las que poder actuar para incrementar el margen económico de refino^{26,27,28}.

Es posible incrementar de forma considerable el rendimiento a propileno alcanzado en las unidades actuales de FCC optimizando el sistema catalítico basado en zeolita ZSM-5 y empleando procesos más severos²². Sin embargo, parece existir una limitación en la cantidad de olefinas ligeras que pueden obtenerse en estas unidades

convencionales manteniendo controladas la robustez de la unidad y la cantidad de gas seco generado^{29,30,31}. Por consiguiente, ir un paso más allá requerirá cambios sustanciales tanto en la filosofía del proceso de FCC como en los catalizadores.

En los últimos años, varias combinaciones nuevas de proceso-catalizador están emergiendo en busca de un incremento en la producción de olefinas ligeras y procesado creciente de residuos. Estos procesos se encuentran a medio camino entre las unidades FCC convencionales y los sistemas de craqueo con vapor, presentando una alternativa real para el incremento en la producción de olefina ligera. A continuación se muestran un conjunto de este tipo de tecnologías disponibles en el sector del refino.

1.1.3.1 CRAQUEO CATALÍTICO PROFUNDO (DCC)

El proceso de Craqueo Catalítico Profundo (DCC) se basa en un proceso de FCC modificado para incrementar la producción de olefinas ligeras a partir de alimentaciones pesadas. Dicho proceso ha sido diseñado conjuntamente por Stone & Webster y Sinopec³².

Excepto por la mayor temperatura de reacción y, en apariencia, la menor presión parcial de hidrocarburo, las condiciones de operación son similares a las de un FCC. Existen dos versiones comerciales, DCC Tipo I y Tipo II, las cuales pretenden maximizar la selectividad a propileno y etileno o a isobutileno e isoamileno, respectivamente. En la Tabla 1.1.1 se muestran las condiciones de operación típicas de estas unidades.

Tabla 1.1.1 – Condiciones de operación de DCC, FCC y SC³².

	DCC Tipo I Max. C ₃	DCC Tipo II Max. i-C ⁼	FCC	SC
Temperatura /K				
Reactor	823–838	798–823	783–823	1033–1053
Regenerador	943–973	943–973	943–1003	–
Presión de reacción estimada /kg cm ⁻²	0,7–1,0	1,0–1,4	1,4–2,1	1,0
Tiempo de residencia /s	*	2 («riser»)	2 («riser»)	0,1–0,2
Catalizador/alimento /p p ⁻¹	9–15	7–11	5–8	–
Inyección de vapor /p %p alimento ⁻¹	20–30	10–15	2–7	30–80

* Tiempo de residencia en el «riser» aproximado 2 s y 2–8 WHSV «Weight Hourly Space Velocity» en el lecho del reactor

En la Tabla 1.1.2 aparecen los diferentes rendimientos a productos obtenidos para estos procesos. Se puede apreciar que el proceso DCC, fundamentalmente el de Tipo I por su mayor temperatura de reacción, genera grandes cantidades de gas seco, del orden de 2–3 veces el de una unidad FCC, con el consiguiente incremento del coste energético asociado a la posterior etapa de compresión previa a la separación³³. Sin embargo, este gas es rico en etileno, el cual puede ser recuperado para su venta como materia prima. El DCC produce de manera considerable menos gas seco y más gases licuados del petróleo (LPG) que el SC.

Tabla 1.1.2 – Rendimientos a productos

Componente	% (p p ⁻¹) del alimento			
	DCC (Tipo I) ³⁴	DCC (Tipo II) ³⁵	FCC ²⁹	SC ³⁴
H ₂	0,3	n.d.	0,1	0,6
Gas seco (C ₁ -C ₂)	12,6	5,6	3,8	44,0
LPG (C ₃ -C ₄)	42,3	34,5	27,5	25,7
Nafta (C ₅ -478 K)	20,2	39,0	47,9	19,3
Aceite ligero ciclico (478-603 K)	7,9	9,8	8,7	4,7
Aceite de fondo (603 K+)	7,3	5,8	5,9	5,7
Coque	9,4	4,3	6,1	–
Olefinas ligeras:				
C ₂	5,7	2,3	0,9	28,2
C ₃	20,4	14,3	8,2	15,0
C ₄	15,7	20,8	13,1	4,1

n.d. – No determinado

La parte más crítica del proceso DCC es el catalizador. Los catalizadores DCC tienen propiedades similares a los de FCC. Un buen catalizador para una unidad DCC debe de poseer las siguientes características³²:

- Alto grado de estabilidad hidrotérmica
- Baja actividad de transferencia de hidrógeno
- Baja selectividad a coque

Se emplean catalizadores patentados basados en zeolita ZSM-5. Estos incluyen en su estructura tierras raras que mejoran la estabilidad. Pueden estabilizarse además, con un tratamiento post-síntesis empleando fósforo³⁶.

1.1.3.2 PROCESO UOP MSCC

Este diseño pretende aumentar el rendimiento a olefinas ligeras sin aumentar el rendimiento a gas seco mediante la reducción del tiempo de contacto a la vez que se aumenta la severidad del proceso. Existe actualmente una oferta comercial, el reactor MSCC («Milli-Second Catalytic Cracking Process»), también denominado «FCC de tiempo de contacto ultracorto» de UOP³⁷.

Este dispositivo, representado en la Figura 1.1.5, presenta una zona de craqueo, la cual no puede considerarse como «riser», donde el alimento se inyecta casi perpendicularmente sobre una cortina de catalizador descendente, al que le sigue una rápida separación. Esta forma de operar permite tiempos de contacto mucho menores de un segundo^{38,39}.

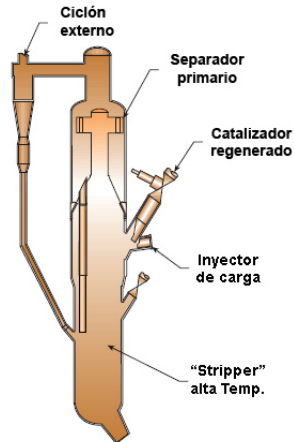


Figura 1.1.5 – Proceso MSCC

Debido a la posición relativa del reactor respecto al regenerador, es posible extraer una corriente de catalizador caliente del regenerador e inyectarla directamente al separador, con lo que se incrementa la temperatura del separador «stripper» de alta temperatura aumentando así su eficacia. Además, debido a esta elevada temperatura en el separador, es posible la conversión de componentes más refractarios, los cuales no habían sido transformados en la primera zona de reacción. Este hecho se traduce en un incremento en el rendimiento de conversión de la propia unidad⁴⁰.

1.1.3.3 PROCESO NEXCC

El proceso NeXCC^{41,42} se basa en un sistema de craqueo catalítico que trabaja a tiempos de contacto más cortos, mayor temperatura de reacción y razón catalizador/alimento que los FCC convencionales. El elemento clave del proceso es un diseño completamente novedoso el cual hace posible la construcción de reactores de menores tamaños y más compactos. En este dispositivo el reactor y regenerador han sido construidos en una configuración concéntrica con los canales del «riser».

El sistema emplea ciclones de múltiple entrada para separar el catalizador del flujo de gas, tanto en el reactor como en el regenerador⁴³. La eficacia de separación de estos ciclones es mayor que la de los ciclones convencionales, y es óptima para tratar flujos de gas con una concentración de partículas elevada.

Las condiciones de operación de la unidad NexCC incluyen altas temperaturas de reacción (823 K – 893 K), tiempo de residencia cortos (0,7 s – 2,2 s) y elevadas razones catalizador-alimento (10 p p^{-1} – 20 p p^{-1}). La corriente producto es más olefínica que la corriente de un FCC convencional. En la Figura 1.1.6 se muestra un esquema de este tipo de unidad.

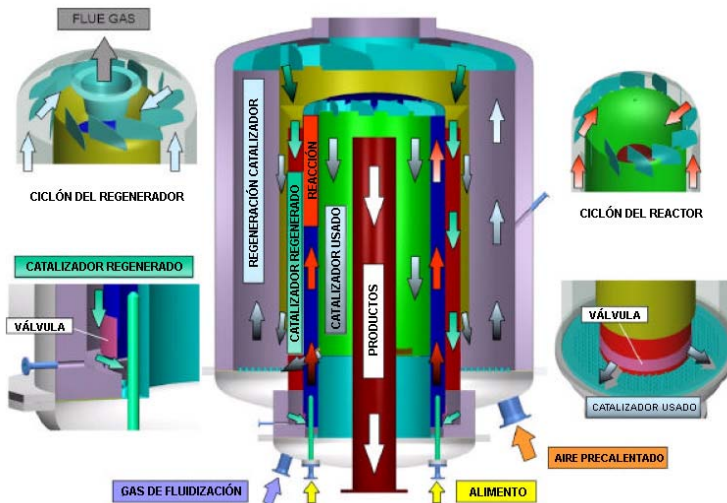


Figura 1.1.6 – Proceso NEXCC

1.1.3.4 PROCESO INDMAX

INDMAX⁴⁴ es un proceso desarrollado por la IndianOil Technologies Ltd. el cual maximiza la producción de LPG, olefinas ligeras y gasolina de alto octanaje a partir de VGO (Vacuum Gas Oil) y fracciones residuales. Es similar al FCC pero emplean unas condiciones de operación y catalizador diferente. El catalizador está patentado y posee tres componentes funcionales diferentes:

- Un componente de craqueo de fondos que proporciona centros ácidos para la conversión de las moléculas de alimento pesadas y reduce la formación de coque y gas seco
- Un componente con selectividad de forma, para facilitar el craqueo hacia las olefinas ligeras sin incrementar la producción de coque y gas seco
- Zeolita USY convencional, la cual muestra un efecto de sinergia con los otros dos componentes

En la Tabla 1.1.3 se muestran las condiciones de operación de la unidad comparadas con las del proceso convencional de FCC así como los rendimientos a los productos de mayor interés.

Tabla 1.1.3 – Características del proceso INDMAX

Proceso	FCC	INDMAX
Condiciones de operación típicas		
Temperatura /K		
Reactor	763–783	823–853
Regenerador	923–1003	943–973
Presión reacción abs. /kg cm ⁻²	3,0–3,5	2,4–2,6
Catalizador/alimento /p p ⁻¹	4–7	15–25
Inyección de vapor /% p p ⁻¹ de alimento	2–7	15–20
Rendimientos a productos (% peso)		
Gas seco	2,9	6,1
LPG	12,1	50,4
Gasolina	31,2	19,4
Diesel	40,0	12,1
Fondos («Bottom»)	8,3	5,5
Coque	5,5	6,4
Rendimiento a olefinas ligeras		
Propileno	3,6	21,2
Isobutileno	1,2	6,1

La elevada cantidad de vapor de agua que se introduce en el reactor permite disminuir la presión parcial del hidrocarburo, lo que ayuda a disminuir la velocidad de formación de coque, aumentar la olefinicidad de los productos debido a la minimización de las reacciones de transferencia de hidrógeno y producir menor cantidad de coque en el catalizador.

La mejora en la selectividad a coque permite utilizar razones catalizador-alimento más altas (15–25), lo que mejora la eficacia en el transporte de calor desde el regenerador al reactor.

1.1.3.5 CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO DE ALTA SEVERIDAD HS-FCC

Este proceso ha sido desarrollado conjuntamente por la Petroleum Energy Center (Tokio-Japón) y la King Fahd University of Petroleum and Minerals (Dhahran-Arabia Saudí)^{45,46}. El objetivo principal del proceso es aumentar el margen de refino a través de las materias primas («feedstocks» petroquímicos) y de los productos finales³¹. Dependiendo del modo de operación, el proceso HS-FCC puede doblar la cantidad de olefinas ligeras o llegar incluso a triplicarla, acompañado por una mínima pérdida del rendimiento a gasolina⁴⁷.

Las características claves de este sistema son:

- Elevada temperatura de reacción (aprox. 823 K)
- Reactor de flujo descendente, el cual permite suprimir la retro-mezcla y mejorar el control sobre la distribución de tiempos de residencia
- Tiempo de contacto corto (menor a 1 s)
- Alta razón catalizador/alimento, lo que minimiza el craqueo térmico, el sobre craqueo y las reacciones de transferencia de hidrógeno

Como resumen, la mayoría de los dispositivos anteriores presentan en común las siguientes características comparadas con el proceso FCC convencional:

- ✚ Aumento de la temperatura de reacción, con lo que se incrementa la severidad del proceso
- ✚ Disminución del tiempo de contacto para reducir la producción de gas seco como consecuencia del incremento de la severidad del proceso
- ✚ Aumento de la cantidad de vapor empleada, que: favorece la dispersión de la alimentación, disminuye la selectividad a coque y mejora la gasificación del formado, uniformiza las temperaturas en la masa reaccionante y favorece la olefinicidad
- ✚ Aumento de la razón catalizador/alimento, que incrementa el calor transferido al alimento

Teniendo en cuenta estas tendencias en las condiciones de operación, a la hora de seleccionar el catalizador se tendrá presente lo siguiente:

- ✚ Debe poseer una estabilidad hidrotérmica aceptable hasta unos 1023 K en presencia de vapor
- ✚ El coste de fabricación no debe ser muy elevado, debido a las grandes cantidades a emplear en estas unidades.
- ✚ Debe minimizar las reacciones de transferencia de hidrógeno para preservar las olefinas ligeras formadas y disminuir la selectividad a coque.

El empleo de catalizadores que presenten selectividad de forma puede favorecer el conjunto de los requisitos anteriores.

1.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO

Desde la aplicación comercial del craqueo catalítico se ha dirigido un esfuerzo considerable de la investigación en este campo hacia la búsqueda de catalizadores más activos, selectivos a los productos de interés y estables frente a las condiciones de operación.

El primer catalizador empleado en el proceso de FCC fue una arcilla convenientemente tratada para adquirir propiedades ácidas. Estos catalizadores fueron desplazados por sílice-alúminas sintéticas a principios de la década de los 50, debido a su mayor actividad y selectividad. Además, evitaban el inconveniente de los contaminantes de las arcillas naturales, especialmente de hierro.

Las altas temperaturas que se alcanzaban en la etapa de regeneración, por la combustión del coque, forzaron la evolución de estos catalizadores hacia altos contenidos en alúmina, llegando a un 25% en peso de Al_2O_3 , los cuales poseían mayor actividad y estabilidad hidrotérmica.

Los catalizadores de sílice-alúmina presentan una estructura aleatoria tridimensional amorfa de tetraedros de sílice y alúmina interconectados entre sí. Cada átomo de aluminio trivalente con coordinación tetraédrica, unido a otros átomos de silicio o aluminio a través de enlaces de oxígeno, presenta una carga negativa que queda compensada por la presencia de cationes. En el caso de que el catión sea el H^+ , aparecen grupos OH que muestran un carácter ácido fuerte⁴⁸, constituyendo el centro activo de estos catalizadores.

Los catalizadores de sílice-alúmina fueron competitivos durante la década de los 50 y principios de los 60. Sin embargo, quedaron totalmente desplazados por las zeolitas, materiales cristalinos cuya introducción se produjo hacia los años 60. La utilización de las mismas ha supuesto la mayor revolución en el campo del craqueo catalítico por las grandes ventajas que aportan, respecto a sus predecesores amorfos.

1.2.1 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos, naturales o sintéticos, con una estructura cristalina formada por un sistema tridimensional de tetraedros constituidos por átomos de silicio o aluminio, rodeados por cuatro átomos de oxígeno que actúan como

puentes entre los distintos tetraedros que conforman la red tridimensional. La unión de estos tetraedros provoca la aparición de canales y cavidades de diferentes tamaños.

El tamaño de los poros y canales de las zeolitas varía habitualmente entre 3,5 Å y 12 Å, pudiendo conformar un sistema de canales mono, bi o tridireccional. En función de este tamaño de poro, las zeolitas se pueden clasificar en zeolitas de poro pequeño, mediano, grande o extragrande según que el número de átomos de oxígeno presentes en el anillo sea de 8, 10, 12 o mayor de 12, respectivamente.

La sustitución isomorfa de Si^{+4} por Al^{+3} origina un defecto de carga en la red que es compensado por distintos cationes, los cuales se localizan en los canales y cavidades. Estos cationes suelen pertenecer al grupo de alcalinos y alcalinotérreos, o bien puede ser un catión orgánico.

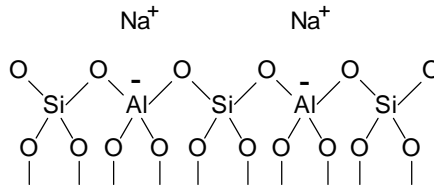
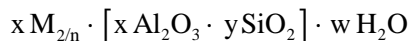


Figura 1.2.1 – Estructura de las zeolitas

La fórmula química por celda unidad de la zeolita puede representarse como:



donde:

- M:** catión de valencia n
- x, y:** número de tetraedros de Al y Si respectivamente
- w:** números de moléculas de agua adsorbidas

Cuando la estructura cristalina contiene otros elementos tetraédricamente coordinados, como P o incluso elementos del grupo I al V (B, Ga, Fe, Cr, Ti, V, Zn, Mn, Co, Cu) recibe el nombre de zeotipo.

Las múltiples disposiciones posibles de los tetraedros confieren a las zeolitas una diversidad potencial enorme. Las zeolitas son ampliamente empleadas como catalizadores ácidos en diversos procesos⁴⁹, tales como el craqueo catalítico en lecho fluidizado, hidro-craqueo, isomerización parafínica, alquilación aromática, isomerización de xilenos, etc. El número de estructuras conocidas ha aumentado considerablemente en solo 40 años, desde unas pocas más de 30, a finales de la década de los 50, a más de 125 en el año 2001⁵⁰, como resultado de un importante avance en el conocimiento teórico y de aplicación práctica de estos materiales. Sin embargo, muy pocas de estas zeolitas tienen aplicación en procesos catalíticos industriales^{51,52}.

Teniendo presente que al comienzo del siglo XXI, entre el 80% y 90% de los productos que se utilizan en la vida diaria han sido catalizados en algún punto durante su manufacturación, las expectativas futuras apuntan a un continuo descubrimiento de nuevos materiales catalíticos, entre los que seguro que las zeolitas juegan un papel primordial, alentado en las próximas décadas por el contexto energético y medioambiental⁵⁰, y que citando al Prof. Dr. A. Corma⁵³, «*el único límite para investigar nuevos materiales potenciales es nuestra imaginación*».

1.2.2 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALÍTICA. PARÁMETROS QUÍMICOS Y ESTRUCTURALES

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa. Esta microporosidad es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea, además de ser capaz de adsorber gran cantidad de moléculas. Este hecho junto a la posibilidad de generar centros activos dentro de los canales ha llevado a considerar a una zeolita como un *microrreactor catalítico*⁵⁴. La molécula, dentro de este microrreactor, sigue un conjunto de etapas consecutivas: difusión a través de los poros, adsorción del reactante sobre el centro activo, reacción química, desorción del producto y difusión del mismo a través de los canales. Todo este conjunto de etapas consecutivas afectará a la actividad y selectividad final del catalizador.

Tal como se ha indicado anteriormente, las zeolitas tienen la capacidad de sustituir isomórficamente átomos de silicio por aluminio, lo que confiere a la

estructura un defecto de carga que debe ser contrarrestado con la introducción de cationes de compensación. Si estos cationes son intercambiados por protones, se generan centros ácidos Brønsted dando lugar a la forma ácida de la zeolita. El protón se encuentra conectado al átomo de oxígeno perteneciente a los átomos de silicio y aluminio vecinos, generando un grupo hidroxilo ácido.

En primera aproximación, la función ácida Brønsted puede ser descrita como un grupo Si–OH fuertemente influenciado por un aluminio vecino tricoordinado, lo que provocaría una polarización del enlace O–H⁵⁵, de una manera similar a lo que sucede en las sílice-alúminas amorfas. Este primer modelo fue mejorado considerando que el enlace entre el oxígeno del grupo hidroxilo y el aluminio era real⁵⁶. Actualmente, se considera que existe un híbrido de resonancia entre dos estructuras⁵³, tal como se muestra en la Figura 1.2.2.

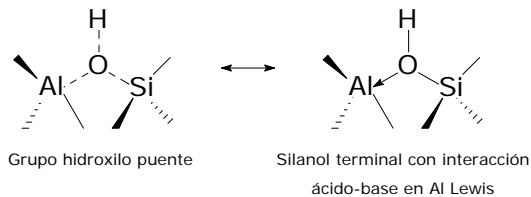


Figura 1.2.2 – Híbrido de resonancia de la acidez Brønsted en sílice-alúmina

El número de centros Brønsted totales dependerá de la concentración de aluminio de red, ya que cada aluminio introducido necesita de un protón para compensar la carga negativa. Esto es, cuanto mayor sea la cantidad de aluminio presente en la estructura, mayor número de centros Brønsted poseerá. Sin embargo, tan importante como el número de centros es la fuerza ácida de los mismos. A través de medidas por infrarrojos de la frecuencia de vibración del grupo hidroxilo y estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno⁵⁷, se constata que la fuerza ácida por centro aumenta cuando disminuye la concentración de aluminio en la segunda esfera de coordinación del átomo de aluminio asociado. El mismo resultado ha sido obtenido por cálculos teóricos⁵⁸, corroborando de esta forma los resultados experimentales obtenidos. Así, el entorno químico de los centros ácidos afecta a la fuerza de los mismos.

Además de la influencia de la concentración de aluminio en la segunda esfera de coordinación del centro asociado sobre su fuerza ácida, existen otras variables que también afectan a las propiedades ácidas de las zeolitas.

La presencia de especies de aluminio extra-red (EFAL) puede modificar dichas propiedades ácidas. Este aluminio no estructural es capaz de generar acidez Lewis⁵⁹, y en determinadas condiciones llegar a aumentar la acidez del centro ácido Brønsted por un efecto de polarización^{60,61,62}. Este efecto inductor se ve favorecido cuando dichas especies se encuentran muy dispersas y poco polimerizadas.

También, las características estructurales de cada zeolita afectan a la acidez de los centros ácidos. El ángulo del enlace Si–O–Al y su longitud puede afectar a la fuerza ácida del centro, presentando mayor fuerza aquellas zeolitas que poseen menores ángulos T–O–T^{63,64}.

Derouane⁶⁵ introdujo el concepto de *efecto de confinamiento* para explicar el aumento de la reactividad de las moléculas debido a las interacciones que sufren en el sistema de canales de las zeolitas. Las moléculas adsorbidas tienden a optimizar sus interacciones de van der Waals con los alrededores, y la curvatura de la superficie de los muros de los canales interaccionando con el reactante amplifica dicho efecto.

A parte de este efecto de confinamiento, también se ha de considerar un efecto de *confinamiento electrónico*⁶⁶ provocado por los elevados gradientes de campo presentes en el interior de los canales. Este efecto se basa, fundamentalmente, en una contracción de los orbitales de la molécula alojada en el interior de los canales y cavidades con el cambio consecuente en los niveles energéticos, lo que provoca un aumento de la energía de los orbitales frontera y por tanto una preactivación de la molécula. Este hecho lleva a actuar a los centros ácidos de la zeolita con una fuerza mayor solo por el hecho de actuar en un espacio confinado.

Mas allá de la importancia que presentan los anteriores parámetros, tanto químicos como estructurales, en la actividad catalítica del centro hay que destacar las implicaciones que presentan sobre la selectividad catalítica. Como ya se ha citado, los centros activos de las zeolitas se encuentran localizados en canales y cavidades, por lo que las velocidades de difusión de reactantes y productos así como la formación de productos intermedios, va a estar influida por el tamaño relativo de las moléculas respecto a los canales y cavidades.

Weisz⁶⁷, a ese respecto, introdujo el concepto de *difusión configuracional* para describir el tránsito por el interior del cristal de moléculas con tamaños similares al del poro. Esta difusión depende en gran medida del tamaño de poro, de la composición química, de la naturaleza del reactante así como de la temperatura. Esta propiedad permite actuar a las zeolitas como verdaderos tamices moleculares discriminando las moléculas que pueden acceder a su interior.

Relacionado con el tamaño de los poros y cavidades intracristalinas se encuentra el concepto de *selectividad de forma* («*shape selectivity*») que fue descrito por primera vez por Weisz & Frillette⁴. Este tipo de selectividad está ligada al tamaño y la forma de las moléculas que se difunden y se generan en el interior de la zeolita. Esta selectividad de forma puede manifestarse como^{4,65,68}:

- ❖ *Selectividad a reactantes*: las moléculas demasiado grandes no pueden difundirse por los poros hacia el interior de las zeolitas
- ❖ *Selectividad a productos*: únicamente podrán difundirse aquellas moléculas de productos formados en el interior de las cavidades que tengan dimensiones inferiores a la de los poros
- ❖ *Selectividad al estado de transición*: solo podrán tener lugar los mecanismos de reacción que presenten estados de transición permitidos en el espacio interior de las cavidades
- ❖ *Selectividad de tránsito molecular*⁶⁹: en una misma zeolita con diferentes tamaños o geometría de canales; los reactantes y productos de diferente tamaño pueden difundir solo por unos canales concretos

La selectividad catalítica también puede ser modificada variando las propiedades de adsorción de la zeolita. Es posible modificar la adsorción de productos de reacción que compiten con los reactivos por los centros activos, variando tan solo un parámetro de composición química como la relación Si/Al. Un aumento de este parámetro confiere mayor hidrofobia a la zeolita, de manera que puede adsorber preferentemente los compuestos orgánicos disueltos en agua⁷⁰. En el craqueo catalítico de hidrocarburos sobre zeolitas USY de diferentes relaciones Si/Al, la disminución de la capacidad de adsorción de la zeolita Y al ser desaluminizada (aumento de la relación Si/Al), conduce a un aumento del craqueo monomolecular

frente al bimolecular, con el consiguiente aumento de la olefinicidad de los productos y el número de octano de la gasolina^{71,72}.

Como se ha podido ver, tanto la actividad como la selectividad catalítica dependen de factores tales como la composición química, estructura zeolítica, tamaño y geometría de los poros, etc. La modificación coherente de estos factores permite, dentro de los límites del rango de acidez de estos materiales, fabricar una zeolita a medida para las necesidades que se precisen de la reacción.

1.2.3 ZEOLITAS TÍPICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINA LIGERA

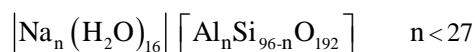
Como se ha indicado previamente, una alternativa para mejorar el margen de refino consistiría en la producción de olefina ligera en las unidades de FCC, con el objetivo de obtener materia prima de mayor valor añadido.

Aparte de las condiciones de operación anteriormente resaltadas para alcanzar el objetivo marcado, se precisan de catalizadores que, debido a sus características físico-químicas, ayuden a incrementar la selectividad a estos productos. Dichos catalizadores suelen ser aquellos que presentan tamaños de celda unidad bajos, tal como las zeolitas de tamaño de poro medio^{73,74}.

Un catalizador de estas características y ampliamente utilizado en la industria del refino es la zeolita ZSM-5, la cual, presente en mayor proporción en el inventario del catalizador de las unidades de FCC, se ha observado que incrementa los rendimientos a isobutano y olefinas ligeras a expensas del rendimiento a gasolina^{13,29,30,73,75,76}.

1.2.3.1 ZEOLITA ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es una zeolita de poro medio sin análogo natural que se caracteriza por su alto porcentaje en silicio (relación Si/Al entre 15 e infinito⁷⁷) y cuya celda unidad tiene la siguiente fórmula empírica en forma sódica⁷⁸:



La síntesis fue descrita por Argauer y Landolt en 1972, de la Mobil Oil Co., quienes le dieron el nombre de ZSM-5 («Zeolite Synthetic Mobil-5»). También se la denomina MFI («Mobil Five»).

Esta zeolita pertenece a la familia pentasil⁷⁹, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias⁸⁰. La estructura de la ZSM-5 se obtiene a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros T(Si,Al)O₄; la asociación de estas unidades conduce a cadenas que al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de esta familia de zeolitas (Figura 1.2.3).

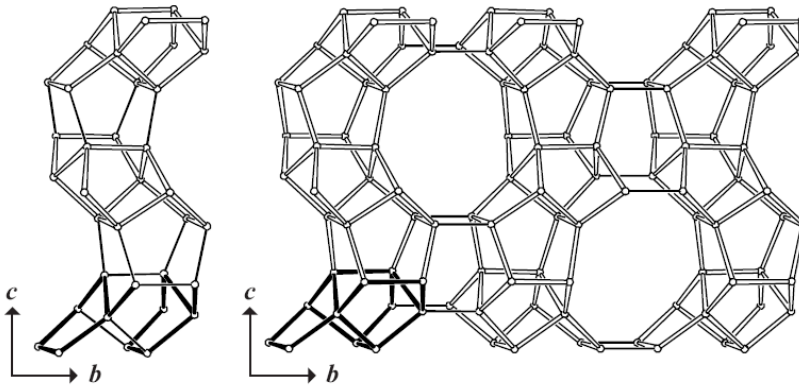


Figura 1.2.3 – Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5

La estructura de la ZSM-5 es tridimensional de simetría ortorrómbica, existiendo una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. Presenta un sistema bidireccional de canales entrecruzados formados por anillos de 10 átomos de oxígeno, siendo uno de ellos rectilíneo y el otro sinusoidal. Las aberturas de dichos canales son elípticas de 5,1 Å x 5,5 Å y de 5,3 Å x 5,6 Å, tal y como se muestra en la Figura 1.2.4.

Las intersecciones de los canales presentan diámetros de 9 Å⁸¹, y son probablemente los lugares donde están ubicados los centros ácidos fuertes y la actividad catalítica de la ZSM-5^{82,83} (Figura 1.2.4).

En su forma protonada esta zeolita presenta acidez Brønsted y Lewis. Los espectros de IR muestran una banda de fuerte acidez debida mayoritariamente a los grupos OH localizados en la intersección de los canales⁸⁴ y otra banda de acidez débil, debida probablemente a grupos silanoles terminales sobre la superficie de la zeolita⁸⁵. El aumento de la temperatura de calcinación por encima de 673 K conduce a la deshidroxilación, disminuyendo la acidez Brønsted y aumentando la Lewis. Los tratamientos con vapor provocan una desaluminización estructural y disminución en la concentración de grupos OH fuertemente ácidos⁸⁶.

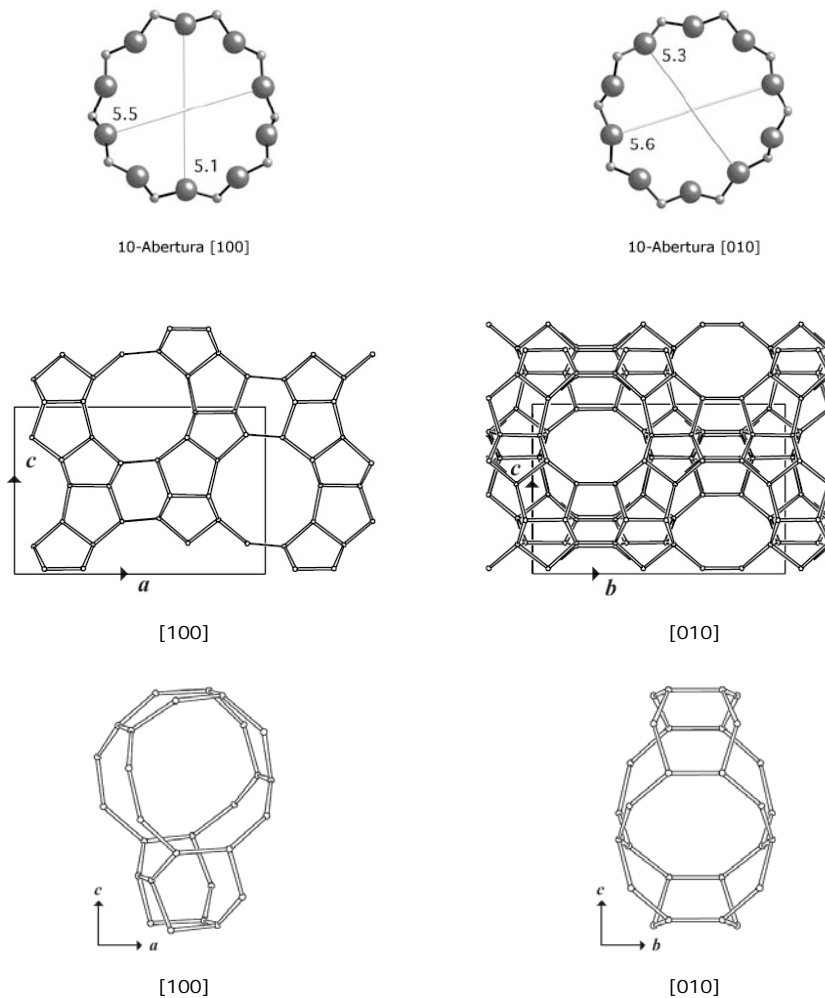


Figura 1.2.4 – Estructura de la zeolita ZSM-5 (Unidades expresadas en Å)

Las dimensiones de poro que presenta esta zeolita, las cuales le confieren propiedades interesantes en lo que se refiere a selectividad de forma, le han servido para encontrar una amplia aplicación en distintos campos industriales. La ZSM-5 se puede utilizar en la obtención de combustibles sintéticos y refino de petróleo, en procesos de reducción de óxidos de nitrógeno y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) así como aditivo en el catalizador de craqueo catalítico en las unidades de FCC (como vía económica para aumentar el octanaje de la gasolina y para producir olefinas ligeras).

1.2.3.2 ZEOLITA IM-5

La zeolita IM-5 es un material poroso descubierto por Benazzi et al.⁸⁷ hace pocos años y que presenta interesantes propiedades de selectividad de forma, similares a las mostradas por las zeolitas con estructura tipo MFI y MEL. La determinación precisa de la estructura no ha sido una tarea sencilla, tardando casi 10 años en su resolución definitiva, aunque durante este tiempo se han llevado a cabo determinaciones generales del sistema de canales mediante tests de reacciones catalíticas⁸⁸. Estas determinaciones catalíticas sugerían una estructura formada por canales de 10 miembros que se cruzaban entre ellos o por canales de 10 miembros con ensanchamientos en su recorrido. El diámetro medio estimado de poro era de 5,5 Å.

La determinación concreta de la estructura de esta zeolita se debe a Baerlocher et al.⁸⁹. Dicha estructura presenta 24 átomos de silicio topológicamente distintos, lo que le confiere una gran complejidad en la resolución de su estructura, similar a la TNU-9⁹⁰. Definido como uno de los materiales zeolíticos de estructura cristalina más compleja, la IM-5 tiene una gran unidad de celda de 864 átomos presentando una pseudosimetría, lo que significa que tiene partes de la estructura del cristal similares pero no idénticas.

A través de cálculos teóricos, He et al.⁹¹ han determinado que hay alrededor de 40 aluminios preferentes en cada celda unidad, en los que los protones presentan una elevada acidez relativa. Para estos autores esta es una de las razones por las que dicho catalizador es tan activo en numerosas reacciones, y, en todo caso, más que la zeolita ZSM-5.

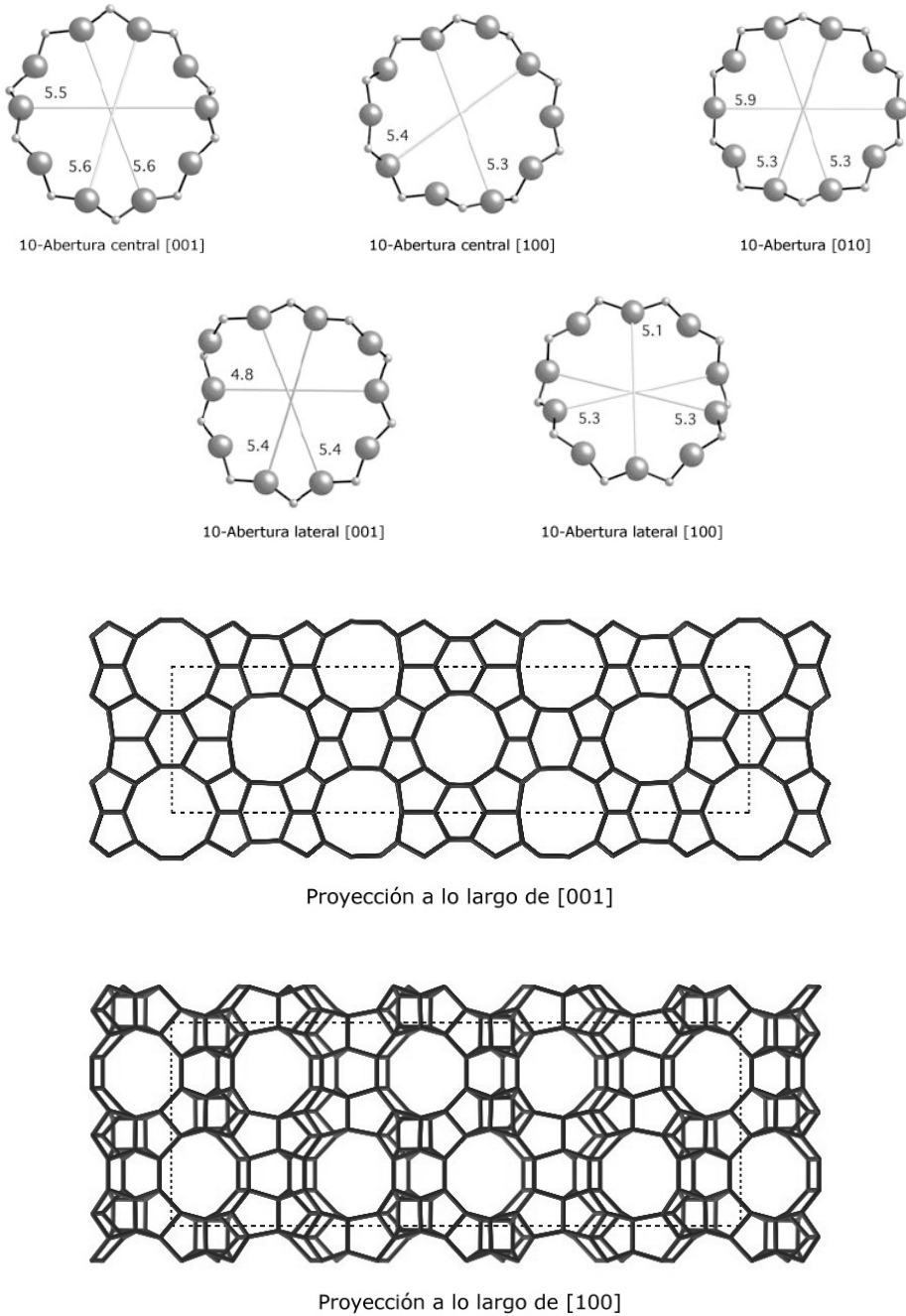


Figura 1.2.5 – Estructura de la zeolita IM-5 (Unidades expresadas en Å)

La proyección a lo largo de la dirección [001] es muy parecida a la encontrada en varias zeolitas que presentan altos contenidos en silicio (Ferrierita, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-57⁷⁸). No obstante, la conexión a lo largo de esta dirección es significativamente diferente, generando un sistema de poros inusual. Se trata de un sistema bidireccional de un canal central conectado, a través de aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno (zeolita de poro medio) a lo largo de la dirección [010], a otros dos sistemas de canales bidireccionales a ambos lados del canal central. Dicha conectividad presenta una limitada tercera dimensión. Estas conexiones forman un sistema de cavidades de grosor próximo a los 25 Å, sin que existan otras conexiones a lo largo de la dirección [010]. El tamaño de poro efectivo está comprendido entre 4,8 Å y 5,5 Å⁸⁹.

La abertura del sistema de canales se lleva a cabo a través de 5 diferentes anillos de 10 átomos de oxígeno. Dichas aberturas con sus dimensiones, así como otras proyecciones de interés de la estructura de la zeolita IM-5 se muestran en la Figura 1.2.5. El sistema de poros determinado está de acuerdo con los resultados sugeridos por Corma et al.⁸⁸ a través de tests catalíticos.

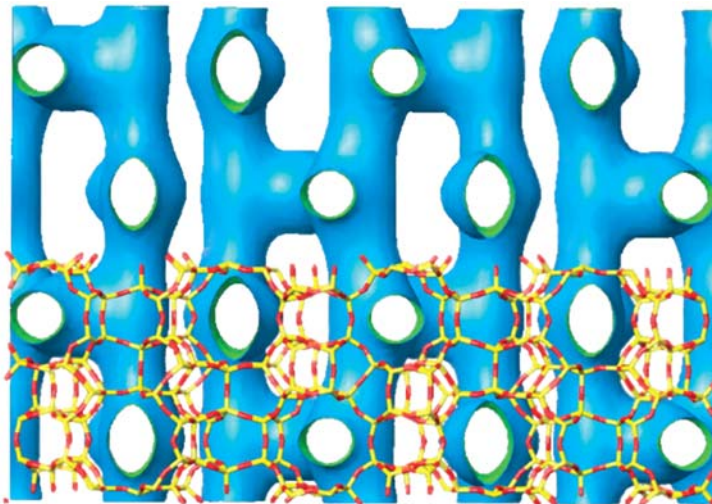


Figura 1.2.6 – Sistema bidireccional de canales de la IM-5. Proyección [100]

En la Figura 1.2.6 se muestra el sistema de canales atípico presente en esta estructura zeolítica, en la que se pueden apreciar las conexiones entre los canales laterales y el central en la dirección [001]. Esta estructura atípica de canales ofrece la posibilidad a esta zeolita de presentar un carácter de sistema de canales tridireccional, con intersecciones complejas que pueden acomodar intermedios de reacción voluminosos, mientras mantienen el efecto de un catalizador bidireccional con restricciones difusionales en solo dos direcciones⁸⁹.

La zeolita IM-5 ha sido sintetizada en el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, modificando ligeramente las condiciones de síntesis de la patente original⁸⁷, obteniéndose la zeolita en su forma ácida. Dicha zeolita en forma ácida ha mostrado una estabilidad hidrotérmica y comportamiento en reacciones de craqueo muy interesantes⁹². A. Corma y colaboradores observaron mayores conversiones en reacciones de craqueo así como mayor estabilidad térmica e hidrotérmica frente a procesos de desaluminización que la ZSM-5, siendo un excelente candidato como aditivo para las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido. La zeolita IM-5 se ha mostrado como un catalizador térmicamente estable para reacciones de craqueo de hidrocarburos y reacciones de reducción de óxidos de nitrógeno^{93,94,95,96}.

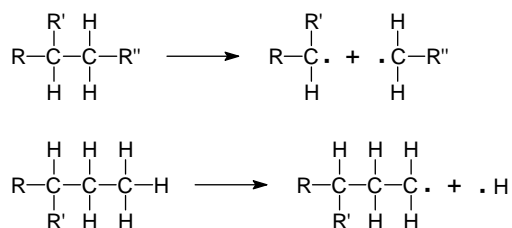
1.3 QUÍMICA DEL CRAQUEO DE HIDROCARBUROS

1.3.1 MECANISMO DE CRAQUEO TÉRMICO

En la actualidad se admite, para el mecanismo de craqueo térmico, el modelo propuesto por Rice⁹⁷ en 1934 y posteriormente desarrollado y ampliado por Benson⁹⁸. Este consiste en un proceso en cadena, en el que coexisten tres tipos de reacciones, que en el caso de las parafinas se pueden concretar en:

1.3.1.1 ETAPA DE INICIACIÓN DE LA CADENA

Los radicales libres se forman por parejas, a través de una rotura homolítica de un enlace carbono-carbono o carbono-hidrógeno:



La propia energía de enlace será la que determine la probabilidad de que se produzca la escisión de los mismos. Así, para un enlace C–C primario, esta es aproximadamente de 79 kcal mol⁻¹, siendo de 75 kcal mol⁻¹ y 74 kcal mol⁻¹ para enlaces secundarios y terciarios, respectivamente. Los enlaces C–H, más cortos (1,09 Å frente a 1,54 Å), presentan energías aproximadas de 95 kcal mol⁻¹, 89 kcal mol⁻¹ y 85 kcal mol⁻¹, dependiendo que el átomo de C sea primario, secundario o terciario respectivamente.

En función de lo expuesto anteriormente, cabe esperar que la rotura se produzca principalmente en los enlaces C–C. Sin embargo, hay que tener presente que estos procesos se llevan a cabo, generalmente, a elevadas temperaturas, por lo que se considera que todos los enlaces llegan a romperse en mayor o menor medida.

1.3.1.2 ETAPA DE PROPAGACIÓN DE LA CADENA

Los radicales libres son muy reactivos y toman parte en múltiples reacciones dando lugar a distintos productos. Este conjunto de etapas de propagación es de sumo interés, dado que constituye la clave para entender la distribución de productos obtenidos.

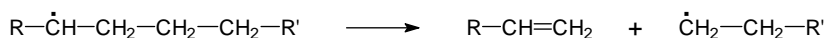
❖ *Reacciones de activación o de abstracción de hidrógeno*

Reacción bimolecular a través de la cual un radical libre entra en contacto con una molécula de hidrocarburo, tomando de esta un átomo de hidrógeno para estabilizarse y originando un nuevo radical. La energía de formación del nuevo enlace proporciona parte de la energía necesaria para la rotura, por lo que estas reacciones se encuentran favorecidas cuando el enlace que se rompe es más débil que el formado. En hidrocarburos alifáticos la velocidad de abstracción sigue el orden:

primario < secundario < terciario

❖ *Reacciones de β -escisión*

La presencia de un electrón desapareado debilita el enlace C-C en posición β , por lo que los radicales libres pueden estabilizarse rompiendo ese enlace, para formar una olefina y otro radical libre.



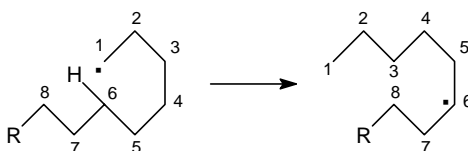
El radical primario resultante puede seguir sufriendo etapas de β -escisión, dando olefinas, hasta dejar un radical residual etilo, propilo o, más raramente, metilo.

Las reacciones de β -escisión son las responsables de la gran cantidad de olefinas producidas en los procesos de craqueo térmico de parafinas. En contraposición, la polimerización de radicales libres, como reacción inversa a la β -escisión, se

encuentra limitada por las elevadas temperaturas del proceso de craqueo y ocurre marginalmente.

❖ Reacciones de isomerización

Con radicales libres primarios suficientemente largos puede producirse una abstracción de hidrógeno intramolecular (preferentemente a partir de la posición 5, debido a los ángulos de enlace) originando radicales secundarios, que pueden sufrir seguidamente las reacciones de fisión.



Estas reacciones reducen la formación de etileno y propileno, aumentando la formación de olefinas mayores.

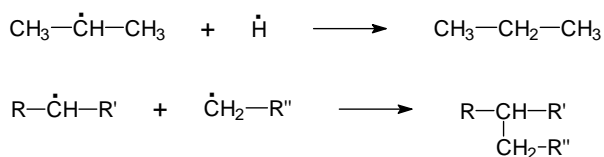
Las reacciones de isomerización no producen ramificaciones de cadena, que solo pueden formarse por migración de grupos alquilo.

1.3.1.3 ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA

Conjunto de reacciones bimoleculares en las que dos radicales colisionan entre sí de forma que quedan neutralizados.

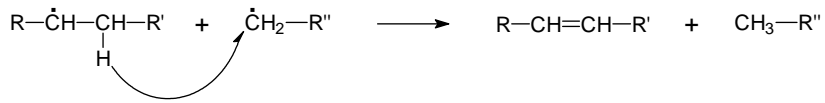
❖ Reacciones de combinación

En las que intervienen dos radicales libres neutralizándose entre sí.



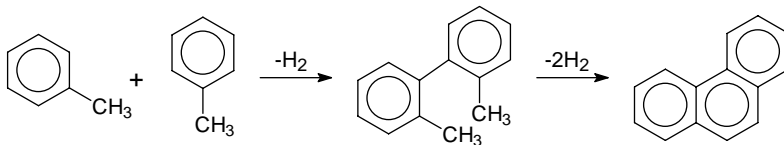
❖ *Reacciones de desproporción*

En las que se transfiere un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono contiguo respecto al que soporta el electrón impar.

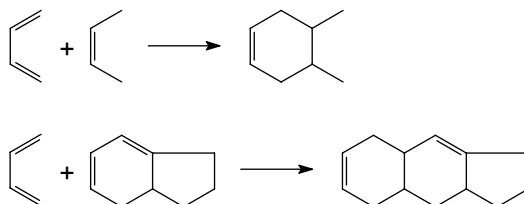


Debe tenerse en cuenta que todas estas reacciones son consecutivas (de etapas elementales) pero también simultáneas, y que cualquier producto de reacción, como el caso de las olefinas formadas, puede intervenir una y otra vez en diferentes reacciones.

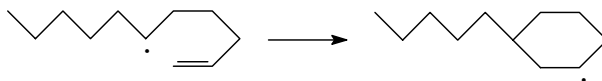
Simultáneamente con estas reacciones características de pirólisis (craqueo térmico) tienen lugar, en mayor o menor extensión, reacciones de deshidrogenación entre átomos de carbono contiguos o, incluso, de diferentes moléculas. Así, se produce directamente etileno a partir de etano, y los naftenos quedan insaturados. Los aromáticos, que no pueden deshidrogenarse más, pueden reaccionar entre sí y deshidrogenarse dando moléculas polinucleares:



El hidrógeno molecular producido en estas reacciones se consume, en su mayor parte, saturando los dobles enlaces de olefinas y naftenos insaturados. También se dan reacciones secundarias de condensación, por reacción de hidrocarburos insaturados, lineales o cíclicos, entre sí y con aromáticos:



Las ciclaciones de parafinas son raras, aunque también se pueden dar por reajuste electrónico en radicales que contienen un doble enlace:



1.3.2 MECANISMO DE CRAQUEO CATALÍTICO

Las grandes diferencias en la naturaleza y composición de los productos del craqueo catalítico respecto al craqueo térmico ponen de manifiesto diferencias en el mecanismo de reacción. El craqueo térmico, da como productos mayoritarios gases de la fracción C_2 así como metano, y la gasolina producida es rica en olefinas con pocos productos ramificados. Por el contrario, el craqueo catalítico produce un mayor rendimiento a gasolinas con un mayor contenido en compuestos ramificados, así como aromáticos⁹⁹.

El craqueo catalítico de hidrocarburos se cree que transcurre a través de la teoría del ion carbenio desarrollada por Whitmore¹⁰⁰ y completada posteriormente por Hansford¹⁰¹ y Thomas¹⁰². Esta se desarrolla a través de carbocationes, especies iónicas con carga positiva, en los centros ácidos (centros activos) del catalizador. El craqueo catalítico sigue un mecanismo de reacción en cadena que consta de tres etapas fundamentales^{103,104}:

- *Etapas de iniciación de la cadena:* Consiste en el ataque de un centro activo a una molécula para producir el complejo activado, el cual debería de corresponder a la formación de un carbocatión
- *Etapas de propagación:* Se representa por la transferencia de un ion hidruro desde una molécula reactante a un carbocatión inestable adsorbido en el centro activo y su posterior transformación.
- *Etapas de terminación:* Desorción del carbocatión adsorbido dando una olefina y restaurando el centro activo original.

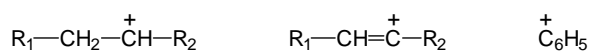
A pesar de los considerables avances tecnológicos y la enorme cantidad de trabajo llevada a cabo en cuanto al estudio del mecanismo de craqueo, todavía existen

lagunas acerca de la naturaleza exacta de los centros activos, la naturaleza del estado de transición o incluso la posible existencia de más de una ruta a través de la cual se desarrolle la reacción¹⁰⁴.

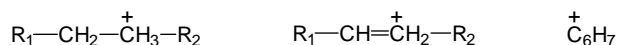
1.3.2.1 ETAPA DE INICIACIÓN DE LA CADENA. FORMACIÓN DE CARBOCACIONES

Existen dos tipos de carbocationes que intervienen en las reacciones de craqueo catalítico, los cuales reciben el nombre de:

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



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



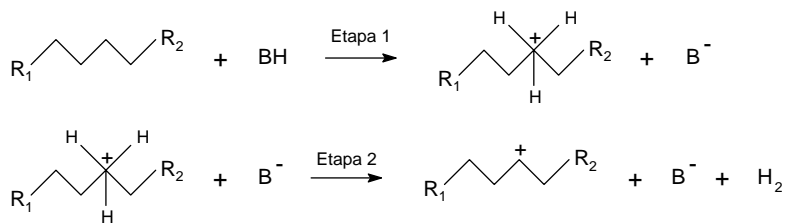
Debido a un efecto inductivo dador de los grupos alquilo y a un posible efecto de hiperconjugación, la estabilidad de los carbocationes aumenta con la ramificación. Así, los carbocationes terciarios son más estables que los secundarios, y estos a su vez, más que los primarios¹⁰⁵.

Existe un acuerdo generalizado en la literatura acerca de la naturaleza del centro activo así como del mecanismo a través del cual se produce el craqueo de olefinas y alquilaromáticos. Sin embargo, no sucede lo mismo en el caso del craqueo de parafinas, donde la etapa de iniciación ha sido ampliamente debatida¹⁰⁴. Se muestran a continuación los diferentes mecanismos propuestos en la literatura.

❖ *Adición de protón a molécula saturada en centro Brønsted*

Protonación del enlace C–H

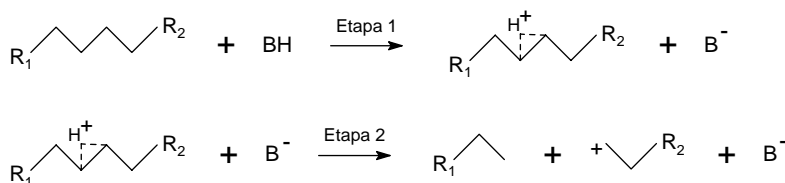
Se genera un ion carbonio por ataque del centro Brønsted en el enlace C–H (Etapa 1), que evoluciona para dar H₂ y un ion carbenio adsorbido (Etapa 2)^{106,107}.



La protonación del enlace C–H no se lleva a cabo en carbonos primarios¹⁰⁸, obteniéndose principalmente H₂ con parafinas que contienen carbonos terciarios^{109,110}.

Protonación del enlace C–C

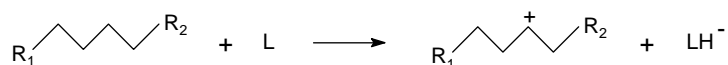
Ataque del protón sobre el enlace C–C para dar un ion carbonio. Este craquea protolíticamente para dar una parafina en la fase gas y un ion carbenio más corto adsorbido sobre el centro Brønsted^{111,112,113}.



En cuanto a parafinas lineales, la probabilidad de rotura de cada uno de los enlaces C–C obedece únicamente a criterios estadísticos sin que esto implique grandes barreras energéticas¹¹⁴. Estudiando el mecanismo por medio de cálculos de orbitales moleculares se observa que la menor energía de activación requerida para el craqueo protolítico en los átomos centrales, se ve compensada por la mayor entropía de activación de los átomos externos¹¹⁵.

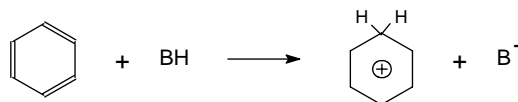
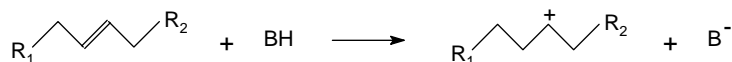
❖ *Abstracción de ion hidruro (H⁻) en centro Lewis*

Diversos investigadores^{116,117,118} han propuesto esta vía para la formación de la primera superficie carbenia, en la cual un centro Lewis abstrae directamente un ion hidruro generando un ion carbenio.



❖ *Adición de protón a molécula insaturada en centro Brønsted*

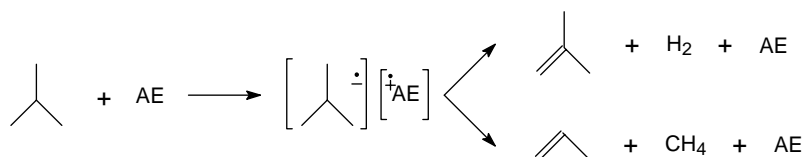
Al principio se creía que la presencia de olefinas, siempre en niveles traza, era necesaria para iniciar el craqueo de parafinas^{119,120}. Estas son protonadas en los centros Brønsted formando un ion carbenio adsorbido, el cual es capaz de inducir el mecanismo de craqueo al abstraer un ion hidruro de la parafina.



Si bien se ha observado un efecto inductivo, promovido por la adición de olefinas sobre el craqueo de parafinas^{121,122}, Riekert y Zhou¹²³ mostraron que la aparición o no de dicho efecto depende de las condiciones de operación.

La formación de estas olefinas también ha sido tema de profundo debate. Estas podrían estar presentes en niveles traza en la alimentación o formarse por craqueo térmico^{124,125}. También ha sido atribuido a un ataque directo de un protón sobre un enlace C–H de una parafina, para dar H₂ y una olefina¹²⁶.

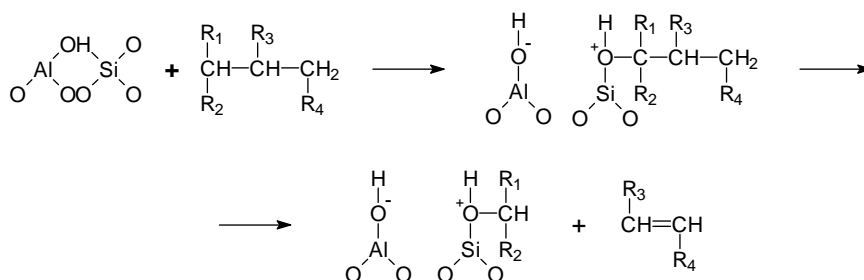
McVicker¹²⁷ propuso un mecanismo según el cual, en los momentos iniciales de la reacción de craqueo, puede tener lugar la interacción entre una molécula de alcano y un aceptor de electrones (AE), para producir H₂ o CH₄ y una olefina. Estas se adsorberían rápidamente en los centros Brønsted generando la superficie catalítica (superficie carbenia):



Este efecto promotor por parte de aceptores de electrones (y que en el caso de zeolitas está asociado con especies de aluminio de red parcialmente coordinado, o aluminio extra-red (EFAL)¹²⁸) también ha sido puesto en evidencia por Corma et al.^{128,129}.

Sommer et al.^{130,131,132} han llevado a cabo un interesante estudio que pone de manifiesto que cuando se craquea isobutano a baja temperatura, en presencia de catalizadores sólidos ácidos, o incluso con superácidos, la formación de una olefina debe de ser la primera etapa en vez del ataque directo del protón al enlace C–C. Los mismos autores concluyen dicho estudio afirmando que, a bajas temperaturas, el mecanismo de activación de las parafinas aún no ha sido claramente demostrado, existiendo ambigüedades.

Recientemente, Kissin^{133,134} ha propuesto un nuevo mecanismo de iniciación en el craqueo de isoalcanos a temperaturas comprendidas entre 423 K y 523 K, en el cual están involucrados los centros ácidos Brønsted. El autor propone que el isoalcano reacciona con el centro Brønsted y forma un ion hidroxiloxonio transitorio $>\text{Si}-\text{O}^+(\text{H})-\text{C}<$. El craqueo ocurre en el enlace C–C situado en posición α respecto al centro activo, el cual está siempre localizado en un carbono terciario.



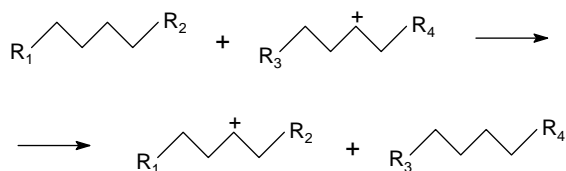
Esta propuesta es interesante, aunque la temperatura de trabajo dista mucho de la empleada en los procesos industriales. Además, este mecanismo predice la producción de importantes cantidades de olefinas, lo que implica la formación de H_2 molecular, que desafortunadamente, tampoco ha sido determinado experimentalmente por el autor.

En conclusión, hoy en día se considera que la ruta de activación más probable sobre catalizadores ácidos sólidos, por lo menos a elevadas temperaturas, conlleva el ataque de un protón de un centro Brønsted a un enlace C–C o C–H, este último caso principalmente si hay hidrógenos terciarios. Sin embargo, la formación de olefinas a partir de las parafinas iniciales en centros ácidos Brønsted y/o Lewis (tal como el EFAL), también debe ser considerada como un mecanismo de iniciación, o cuanto menos, como uno complementario durante el craqueo de parafinas.

1.3.2.2 ETAPA DE PROPAGACIÓN DE LA CADENA

❖ *Abstracción de ion hidruro (H^-) mediante reacción bimolecular*

Una vez generado el ion carbenio en la superficie del catalizador, este es capaz de abstraer un ion hidruro de la molécula reactante, desorbiendo como una parafina. Mientras, la molécula reactante se transforma en un ion carbenio continuando de esta forma el mecanismo de reacción en cadena.



Además, para poder explicar la amplia distribución de productos que se obtienen durante el craqueo de parafinas es necesario definir un conjunto de reacciones consecutivas y/o paralelas que tienen lugar sobre los iones carbenio generados. Estas también se desarrollan a través de carbocationes y son catalizadas por centros ácidos. La extensión de cada una de estas reacciones vendrá dada tanto

por la naturaleza del carbocatión formado como por la fuerza y densidad de los centros activos u otros factores relacionados con la estructura del catalizador¹⁰⁵.

❖ *Isomerización de carga*

Consiste en el movimiento de un ion hidruro a lo largo de la cadena de un ion carbenio, esto es, una transferencia de hidruro intramolecular.



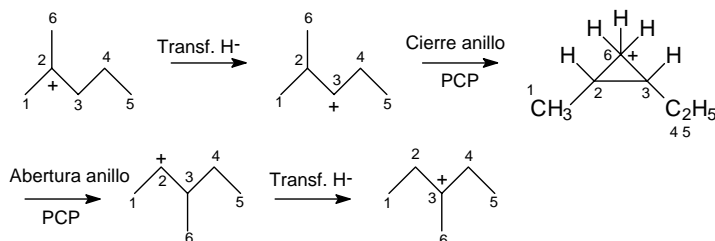
Esta reacción, denominada «1-2 Hydride Shift» se produce entre átomos de carbono contiguos, aunque también se han observado reacciones de tipo «1-3 Hydride Shift»¹³⁵.

❖ *Isomerización de cadena*

Este tipo de reacción suele ser del orden de 1000 veces más lenta que la isomerización de carga. Se pueden distinguir dos tipos:

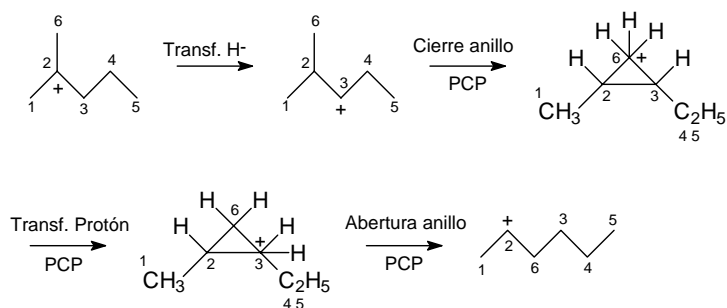
Tipo A

Se produce en iones carbenio con grupo metilo (alquilo) ramificado, por un proceso de transferencia de grupo metilo (alquilo) de tipo 1-2 «1-2 Methyl Shift». Este proceso tiene lugar a través de un mecanismo que implica un sistema de anillos de ciclopropano protonado (PCP)¹³⁶. El resultado es el desplazamiento del grupo metilo (alquilo) sin variación en la ramificación de la cadena.



Tipo B

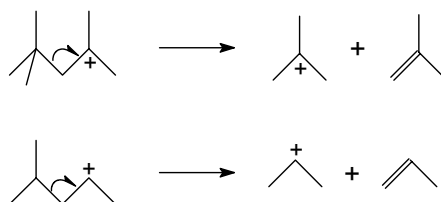
Este proceso causa una variación en la ramificación de la cadena. El mecanismo es similar al anterior pero con un paso adicional, la transferencia de un protón en el ciclo PCP, lo cual explica la menor velocidad de este proceso frente al de tipo A¹³⁷.

❖ *Rotura de enlaces C-C*

Además del craqueo protolítico que sufren los iones carbonio pentacoordinados en la etapa de iniciación, los iones carbenio pueden craquear a través de los siguientes mecanismos:

Rotura monomolecular por β -escisión (iones carbenio)

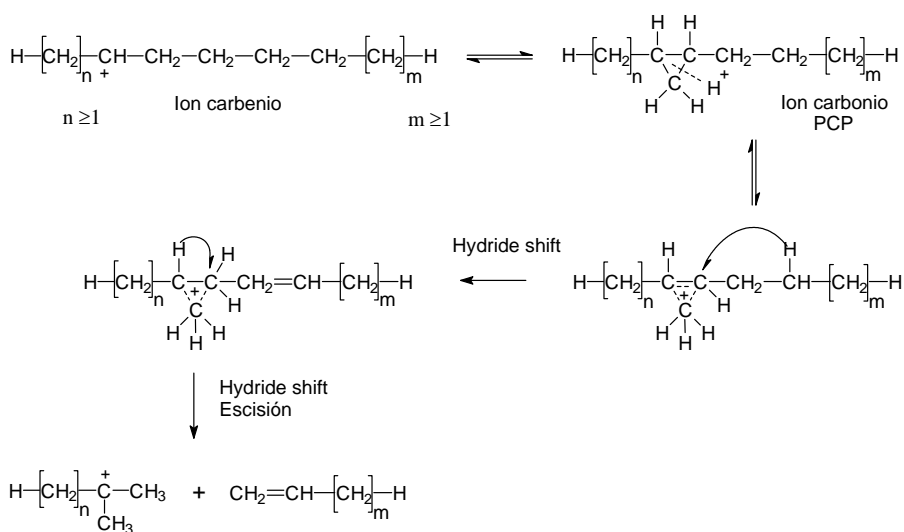
La rotura del enlace C-C se produce en la posición β respecto al átomo de carbono cargado positivamente. Mediante este tipo de reacciones el ion carbenio se rompe para dar una α -olefina y un ion carbenio más corto que queda adsorbido.



La velocidad de la reacción vendrá dada por la estabilidad relativa de los iones carbenio inicial y final, resultando la forma más desfavorecida la del carbenio primario.

Rotura monomolecular a través de PCP's

Sie^{138,139} ha propuesto un mecanismo, para el craqueo de iones carbenio con un número de átomos de carbono ≥ 7 , a través de la formación de una especie dialquilciclopropano protonada (PCP). La evolución de esta especie origina una olefina lineal y un ion carbenio terciario.



Este mecanismo permite evitar directamente la formación de carbenios primarios, reacción altamente endotérmica¹⁴⁰, durante el craqueo de parafinas lineales y monoramificadas. Además, puede explicar el alto rendimiento a isoparafinas obtenido durante el craqueo de parafinas lineales.

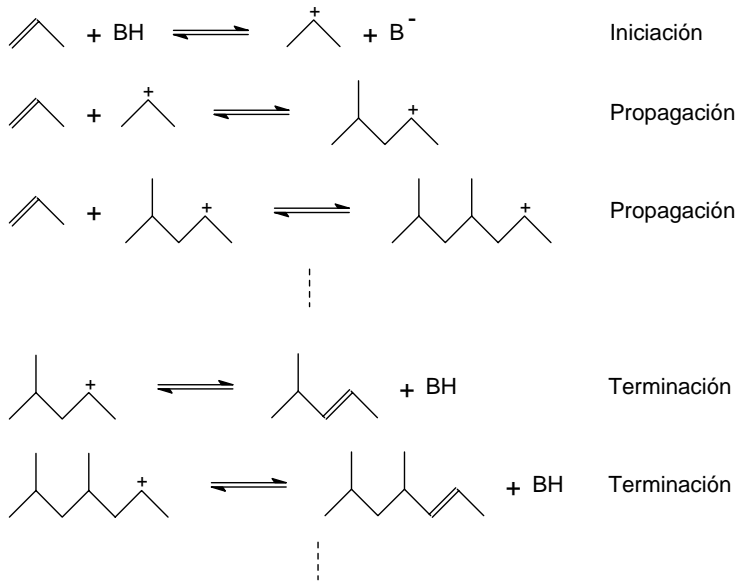
❖ *Formación de enlaces C-C*

Estas reacciones son las inversas a las de rotura de enlaces por lo que están favorecidas a temperaturas bajas, cosa no habitual en los procesos de craqueo. Sin embargo, este tipo de reacciones tiene lugar en el caso de craqueo de

parafinas a través de reacciones secundarias, lo que puede llegar a tener gran repercusión en la distribución final de productos.

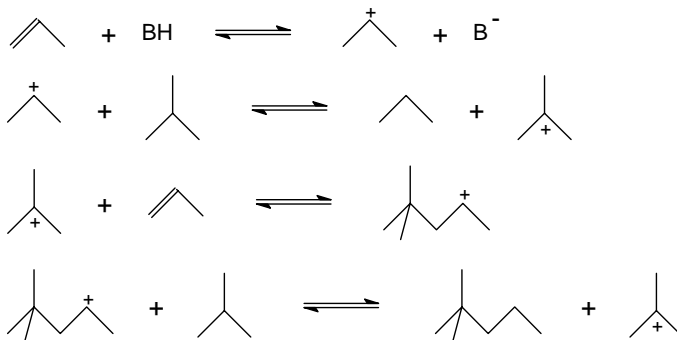
Reacciones de polimerización

La polimerización de olefinas es la más clara de este tipo de reacciones:



Reacciones de alquilación

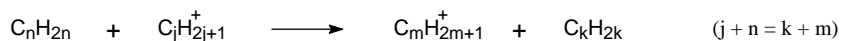
Como caso típico aparece la alquilación de isoparafinas por olefinas con participación de centros ácidos fuertes:



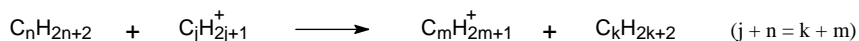
❖ *Desproporción*

Esta es una reacción entre la formación y la rotura de enlaces C–C, ya que se produce inicialmente una formación de un enlace entre dos moléculas, para posteriormente, romper otro enlace distinto al formado inicialmente.

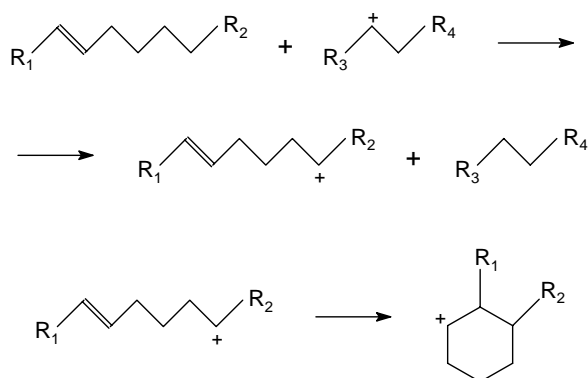
Puede darse una oligomerización de olefinas seguida de una β -escisión^{141,142}:



También puede producirse por ataque de un ion carbenio a una parafina, seguido de craqueo protolítico¹⁴³:

❖ *Ciclación*

La ciclación es un proceso a partir del cual se pueden obtener compuestos aromáticos mediante la formación de un ion carbenio olefínico por transferencia de hidruro en un átomo alejado del doble enlace, el cual puede evolucionar con un ataque intramolecular sobre el doble enlace, con la consiguiente ciclación:

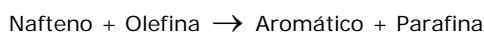


Una vez generado el ion carbenio cíclico, se deshidrogena hasta producir un compuesto aromático.

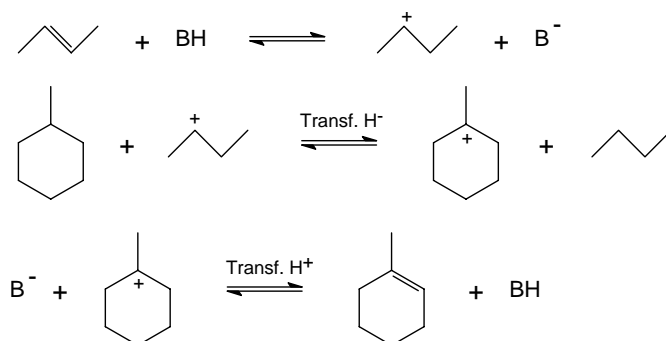
❖ *Transferencia de hidrógeno y formación de coque*

Estas reacciones tienen un importante papel durante las reacciones de craqueo, influyendo notablemente en la distribución final de productos. Reducen la cantidad de olefinas, deshidrogenan cicloalcanos y contribuyen a la formación de coque^{144,145,146}.

La reacción de transferencia de hidrógeno tiene lugar en dos etapas: una transferencia de ion hidruro y una posterior transferencia de protón. Produce la hidrogenación de una especie y la deshidrogenación de otra, tal como sucede entre naftenos y olefinas^{147,148}:



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

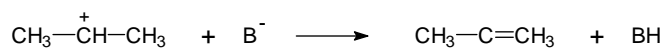


Las deshidrogenaciones sucesivas del metilciclohexeno conducirían a la formación de tolueno.

Los precursores de coque, entre los que aparecen las olefinas, poliolefinas, naftenos, cicloolefinas y aromáticos, son moléculas muy activas como dadores de hidrógeno, que evolucionan hacia productos con mayores razones C/H, a través de reacciones de alquilación, condensación y polimerización con pérdidas de H₂, para dar especies cíclicas y policíclicas condensadas además de parafinas^{5,125,149}.

1.3.2.3 ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA

La reacción en cadena finaliza cuando el ion carbenio situado en la superficie del catalizador es desorbido regenerándose el centro Brønsted ácido^{109,150}. Este paso es el inverso a la adsorción de una olefina y puede representarse como:



Con este simple paso, el mecanismo de craqueo catalítico se completa.

Como resumen general del mecanismo de craqueo expuesto anteriormente, en la Figura 1.3.1 se muestra un esquema con las posibles reacciones que se han descrito, así como su interacción y productos finales obtenidos, fundamentalmente formuladas para el craqueo de n-parafinas.

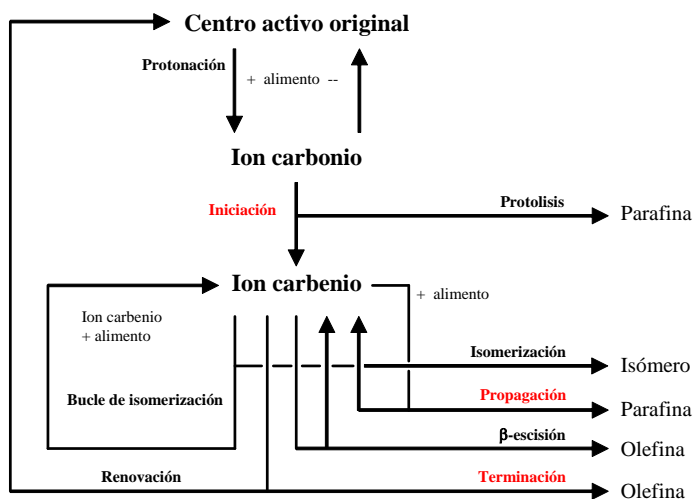


Figura 1.3.1 – Mecanismo de craqueo de parafinas¹⁰³

Tal como se puede ver, los iones carbenio, producidos en el primer craqueo protolítico, evolucionan fundamentalmente a través de dos mecanismos posibles, uno monomolecular y otro bimolecular^{103,151}:

- Craqueo protolítico (monomolecular) + terminación si el ion carbenio se desorbe y regenera el centro ácido Brønsted original
- Abstracción de ion hidruro (bimolecular) + β -escisión

Así, los iones carbenio producidos pueden reaccionar con otras moléculas de alimento o producto, reacción bimolecular, produciendo parafinas más cortas o terminar el ciclo desorbiendo como olefina. Debido a este hecho, existe un punto común entre los dos mecanismos, ya que el ion carbenio generado en el mecanismo monomolecular puede iniciar, tal y como se muestra en la Figura 1.3.1, un proceso bimolecular.

Por tanto, la contribución relativa de cada uno de ellos dependerá de las velocidades relativas de desorción del ion carbenio y de la transferencia de hidruro, las cuales dependerán de las condiciones de reacción y de la naturaleza del catalizador. A saber, el craqueo protolítico se verá favorecido a altas temperaturas, baja presión parcial de reactante y baja conversión^{114,123}, de manera que se asegure un bajo recubrimiento de la superficie del catalizador y se disminuya la probabilidad de reacciones bimoleculares. Asimismo, zeolitas con alta relación Si/Al estructural y pequeño tamaño de poro favorecerán, a su vez, dicho mecanismo monomolecular.

El que se produzca uno u otro mecanismo va a ser de suma importancia, ya que va a dirigir la selectividad hacia los productos finales. El craqueo protolítico permite la producción de hidrógeno y C₁-C₂; el craqueo bimolecular no lo hace, por la imposibilidad de generar carbocationes primarios, generando principalmente productos ramificados. El craqueo protolítico, como puede apreciarse en la Figura 1.3.1, generará una razón olefina/parafina inicial cercana a la unidad, mientras que en el proceso bimolecular, dicha razón tendrá un valor inferior ya que produce fundamentalmente parafinas¹⁵².

En cualquier caso, Corma y colaboradores demostraron que no es posible determinar con exactitud la contribución separada del mecanismo mono y bimolecular, respecto al proceso global de craqueo, a partir de datos macroscópicos como la conversión y la selectividad. La existencia de una *banda de incertidumbre* no permite

diferenciar entre ambos mecanismos. Solo en aquellos casos en los que es posible diferenciar claramente entre los productos que proceden de un mecanismo mono o bimolecular, se puede construir un único mecanismo de reacción y establecer las selectividades para cada uno de los conjuntos de reacciones, tal como sucede con el craqueo de alcanos con menos de 5 átomos de carbono^{153,154}.

1.4 DESACTIVACIÓN CATALÍTICA

El proceso de desactivación catalítica conlleva una pérdida progresiva de la actividad y, generalmente, de la selectividad del catalizador, lo que constituye un grave inconveniente en sistemas reactivos catalizados. Las causas de esta desactivación son varias, que pueden ser agrupadas en cuatro clases¹⁵⁵:

1. **Envenenamiento (Poisoning)** – Proceso de naturaleza química en el que la pérdida de actividad está asociada a la adsorción por parte de los centros activos del catalizador de determinadas sustancias. Estas se encuentran presentes bien como contaminantes en las corrientes de alimentación (envenenamiento por impurezas), o pueden producirse a través de productos secundarios resultantes del proceso reactivo (auto-envenenamiento o auto-inhibición), siendo adsorbidas preferentemente por los centros activos del catalizador.
2. **Ensuciamiento (Fouling)** – Dicho término se emplea generalmente para describir el bloqueo de los centros activos fundamentalmente debido a residuos carbonosos, que se encuentran presentes o se producen en la mayoría de los procesos con fracciones de petróleo. Su naturaleza puede ser física o química. Es una desactivación de tipo reversible y no puede ser evitada con el tratamiento previo de la corriente alimento, aunque puede reducirse su formación.
3. **Sinterización** – Proceso de naturaleza física de tipo irreversible que se fundamenta en la pérdida progresiva de superficie catalítica por colapso como consecuencia de temperaturas anormalmente altas.
4. **Pérdida de especies activas** – Se trata de un proceso irreversible de transformación de las especies activas presentes en el catalizador en otras formas menos activas o selectivas, tal como ocurre con ciertos complejos de óxidos metálicos en reacciones de oxidación parcial o procesos de desaluminización en zeolitas.

Debido a los condicionantes anteriormente introducidos, en el presente trabajo se tendrán en cuenta los procesos de «Fouling» y, fundamentalmente la pérdida de especies activas por procesos de desaluminización.

1.4.1 «FOULING»: FORMACIÓN Y NATURALEZA DEL COQUE

El término coque engloba, generalmente, a aquellos depósitos carbonosos deficientes en hidrógeno que se van formando gradualmente sobre superficie del catalizador en el transcurso de la reacción. La continua acumulación de estos depósitos reduce la actividad del catalizador hasta el punto de necesitar regenerarlo con el fin de recuperar su actividad inicial. Sin embargo, su formación resulta útil ya que la posterior combustión del coque en el regenerador aportará el calor necesario para llevar a cabo la reacción endotérmica de craqueo.

La naturaleza de estos depósitos es compleja y varía sustancialmente con las condiciones bajo las que se ha formado. La mayoría coinciden en que está formado por olefinas y diolefinas adsorbidas, compuestos aromáticos polinucleares y grafiticos y compuestos filamentosos carbonosos^{156,157,158}.

El mecanismo de formación de coque es complejo. Este se forma por una serie de complejas reacciones de alquilación de aromáticos y oligomerización de olefinas, seguidas por ciclaciones, aromatizaciones a través de reacciones de transferencia de hidrógeno y condensaciones entre reactantes y productos^{159,160}.

Los diferentes tipos de hidrocarburo presentan distinto comportamiento en la formación de coque. Los aromáticos polinucleares, olefinas y poliolefinas producen más coque que los naftenos y parafinas^{159,161}. Las olefinas formadas durante el craqueo, pueden oligomerizar, ciclar y sufrir transferencia de hidrógeno, formando moléculas altamente deshidrogenadas y fuertemente adsorbidas que pueden actuar como precursores de coque.

Las condiciones de operación, tal como se ha introducido, influyen en la naturaleza y formación del coque. La evolución de este puede describirse con un crecimiento inicial rápido seguido de una producción menor conforme avanza la reacción¹⁰⁵. A medida que aumenta la temperatura de reacción la cantidad de coque formado disminuye, aumentando el contenido en carbono y su poliaromaticidad¹⁶².

Respecto al empleo de distintas zeolitas, tanto su acidez y densidad de centros, así como su estructura afectan a la composición, distribución y velocidad de formación de coque^{162,163}. Así, en el caso de la zeolita Y, con grandes poros y amplias cavidades tridimensionales, se presenta una fuerte tendencia a la formación de coque, hecho que

se encuentra fuertemente impedido en el caso de la ZSM-5, con menores cavidades que dificultan la ocurrencia de reacciones bimoleculares. Se puede generalizar que dado que las reacciones de transferencia de hidrógeno están siempre involucradas en la formación de coque, aquellos factores del catalizador que afecten a la extensión de estas reacciones, tal como densidad de centros y características de adsorción, afectarán a la formación de coque.

1.4.2 PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA. DESALUMINIZACIÓN DE ZEOLITAS

La extracción del aluminio de red de una zeolita produce modificaciones en su relación Si/Al de estructura. Esta relación constituye un parámetro de suma importancia ya que ejerce una fuerte influencia en distintas propiedades de la zeolita:

- capacidad de intercambio iónico
- estabilidad térmica e hidrotérmica
- hidrofobicidad
- concentración y fuerza de los centros ácidos Brønsted
- actividad y selectividad catalítica

Esta extracción recibe el nombre de desaluminización, produciéndose por la hidrólisis del enlace Si–O–Al, catalizada por un protón ácido que se mueve libremente por el poro de la zeolita^{164,165,166}, sin que exista cambio sustancial en la composición total del material, ya que el aluminio hidrolizado permanece en los canales y cavidades de la zeolita^{167,168,169,170}.

Dada la influencia de la relación Si/Al sobre las propiedades de la zeolita, la desaluminización ha sido llevada a cabo de forma voluntaria para adecuar las zeolitas a las condiciones óptimas de reacción. Este proceso se emplea normalmente para incrementar la relación Si/Al de una zeolita intermedia que no puede sintetizarse directamente con relaciones elevadas. Dicha desaluminización persigue incrementar tanto la estabilidad hidrotérmica como la actividad catalítica del catalizador^{171,172}.

La relación Si/Al puede ser incrementada por un tratamiento térmico o hidrotérmico de la forma amoniacal, o por medio de lavados ácidos^{173,174,175}. Además, el aluminio de red puede ser reemplazado directamente por átomos de silicio a través

de tratamientos con tetracloruro de silicio gaseoso, soluciones acuosas de hexafluorosilicato amónico u otros agentes químicos^{176,177,178}.

Los tratamientos de desaluminización de especial relevancia, dadas las características de la presente investigación, son los térmicos e hidrotérmicos, por lo que serán estos sobre los que se centrará la siguiente revisión bibliográfica.

Durante la desaluminización con vapor, sin aporte externo de silicio, los huecos generados pueden ser ocupados parcialmente por átomos de silicio procedentes de fases amorfas de SiO₂ generados durante la destrucción del cristal^{179,180,181,182}.

El aluminio que se extrae de la red permanece en la zeolita depositado en forma de óxido intracrystalino, especies catiónicas de aluminio o como fases amorfas de óxido de aluminio^{183,184}. Estos aluminios extra-red (EFAL) han sido ampliamente estudiados y parece quedar claro que se encuentran en forma de especies neutras y catiónicas hexacoordinadas (octaédricas), pentacoordinadas y tetracoordinadas^{185,186}. Estas especies EFAL tienen, como ya se ha indicado, un papel importante en la actividad catalítica bien directamente o bien induciendo la formación de centros ácidos fuertes^{187,188}, presentando, las zeolitas que poseen EFAL, acidez Lewis¹⁸⁹.

Al mismo tiempo que se lleva a cabo la extracción de aluminio se produce una migración de dicho aluminio hacia la superficie externa del cristal, enriqueciéndola pero sin llegar a formar una capa densa^{190,191}. Esta migración puede generar un gradiente de concentración de aluminio a lo largo del radio del cristal¹⁹². Otros autores observan, además, una variación de la relación Si/Al de estructura a lo largo de todo el volumen del cristal^{193,194}, lo que indica, según estos, la existencia de un mecanismo de desaluminización no uniforme. En base a estos resultados, Corma et al.^{195,196} desarrollaron un modelo de generación de un gradiente de aluminio a lo largo del cristal para estudiar el efecto de este gradiente sobre la actividad y acidez de una zeolita tipo faujasita. Para estos autores dicho efecto puede ser importante en la conversión de grandes moléculas, las cuales pueden tener dificultades para difundir a la superficie interna del cristal.

Según Wang et al.¹⁹⁷, dicho enriquecimiento de la superficie externa del cristal solo se produce bajo condiciones de tratamiento a elevadas presiones de vapor (>50 kPa), y nunca en tratamientos con condiciones más suaves.

Ray et al.¹⁹⁸, mediante un tratamiento con vapor a 773 K, desaluminizaron zeolita Y, observando que el proceso transcurre a través de dos etapas; una primera etapa rápida, alcanzando una desaluminización cercana al 50% en la primera media hora y una segunda etapa de desaluminización más lenta. Resultados similares fueron obtenidos por Wang et al.¹⁹⁷ sobre zeolita Y desaluminizada con vapor a 1093 K.

La desaluminización voluntaria de zeolitas tipo ZSM-5 es raramente llevada a cabo, ya que estas se pueden sintetizar directamente con altas relaciones Si/Al. Por supuesto, una zeolita con una determinada relación Si/Al, obtenida por síntesis directa difiere de otra, con la misma estructura y relación Si/Al, obtenida por procesos de desaluminización posteriores. Esto se debe a la posible generación de defectos cristalinos, formación de sistemas de poro secundarios y aparición de aluminio extra-red (EFAL).

Bajo condiciones suaves de tratamiento con vapor, se observa como la actividad de esta zeolita aumenta¹⁹⁹. En un estudio más minucioso llevado a cabo bajo condiciones hidrotérmicas a 813 K y a varias presiones de vapor, Lago et al.²⁰⁰ encuentran que el tratamiento suave genera centros con una actividad catalítica en el craqueo de n-hexano significativamente mayor que los centros ácidos normales. Dicho incremento de actividad aumenta con el contenido en aluminio de la zeolita, y en concreto con la presencia de pares de aluminio. Para estos autores, la desaluminización suave provoca la hidrólisis parcial de un par de átomos de aluminio hacia un estado hexacoordinado, el cual retira densidad electrónica del otro átomo de aluminio que permanece tetraédricamente coordinado, incrementando así la fuerza ácida Brønsted. En la Figura 1.4.1 se muestra un esquema más detallado de la modificación producida por la presencia de agua bajo condiciones suaves de desaluminización²⁰¹.

Como se puede observar, este mecanismo explica el comportamiento de aquellos aluminios que se encuentran junto a otro aluminio, o los denominados aluminios pares, sin explicar el comportamiento de lo que se denomina comúnmente aluminios aislados. Sano et al.²⁰² muestran un mecanismo posible que afecta a este último tipo de aluminio. Este mecanismo presenta dos rutas finales, explicando de esta forma la dependencia respecto a la presión de vapor que obtienen estos investigadores. Dicho esquema se puede observar en la Figura 1.4.2.

Motz et al.²⁰³ evidencian la coexistencia de dos efectos contrapuestos en la concentración de centros ácidos Lewis durante la desaluminización de HZSM-5 a 823 K; por una parte un aumento de las especies de aluminio extra-red tras la desaluminización y por otra, la aglomeración de estas especies con la consiguiente disminución de la acidez Lewis, dependiendo el efecto final de las condiciones del tratamiento. En función de estas condiciones de operación, hasta cinco especies diferentes de centros ácidos relacionados con el aluminio extra-red o con su interacción con grupos silanoles se han encontrado en HZSM-5 tratada²⁰⁴.

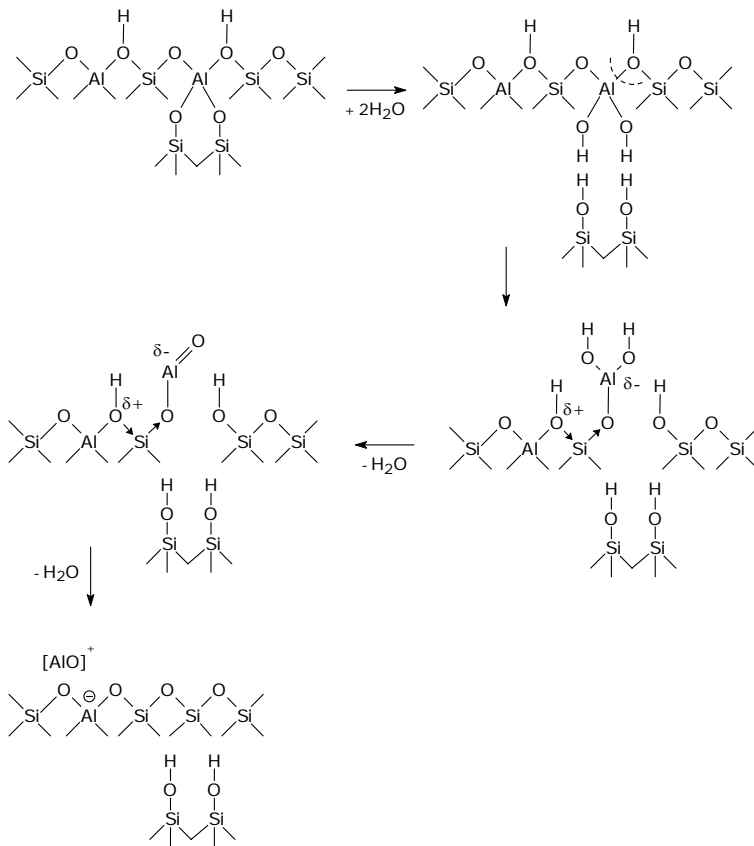


Figura 1.4.1 – Modelo propuesto para la desaluminización bajo condiciones suaves^{191,201}

Masuda et al.²⁰⁵ desaluminizaron hidrotérmicamente zeolita HZSM-5 a 773 K y bajo presiones parciales de vapor de 1 kPa a 101 kPa durante tiempos de 3 h a 20 h. Para estos autores, el proceso de desaluminización transcurre como sigue: primero, los átomos de aluminio tetraédricos son extraídos de la red y transformados en átomos de coordinación octaédrica parcialmente distorsionados, los cuales son responsables de la inducción de acidez. Estos átomos migran hacia la superficie externa del cristal. Durante esta migración, una parte de ellos se transforman en átomos perfectamente octaédricos, que nunca inducen centros ácidos. El resto de los que llegan a la superficie externa del cristal acaban transformándose en átomos perfectamente octaédricos.

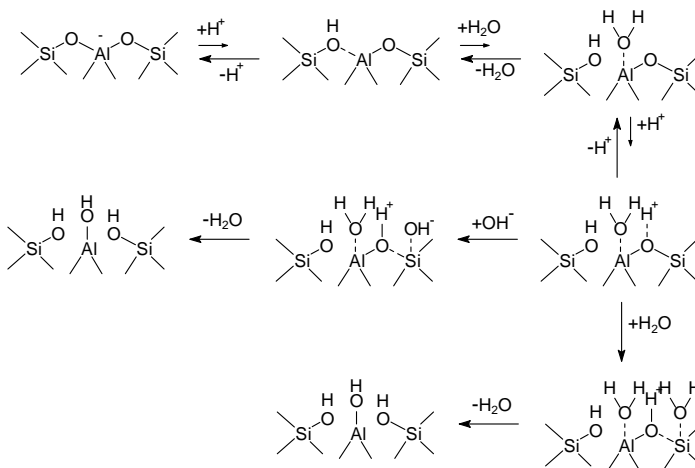


Figura 1.4.2 – Mecanismo de desaluminización con vapor de la HZSM-5²⁰²

Estos autores observaron que los centros que más se encuentran afectados con el tratamiento con vapor son aquellos de mayor temperatura de desorción de amoníaco, o sea, aquellos que presentan una entalpía de adsorción mayor. La pérdida de átomos de aluminio de estructura se traduce en una desactivación permanente. Estos resultados también son mostrados por otros autores^{206,207}.

Sin embargo, para presiones de vapor suaves, menores a 10,1 kPa, aunque la cantidad de centros de mayor entalpía de adsorción disminuye, la actividad de craqueo de n-hexano aumenta inicialmente para luego disminuir. Este comportamiento no se

observó para presiones de vapor de 101 kPa, en las que la actividad siempre decaía. Atribuyen el incremento de la actividad a la formación de especies de coordinación octaédricas imperfectas, que se mueven hacia la superficie externa del cristal, disminuyendo el efecto estérico y facilitando la reacción. El cambio en la actividad está relacionado con la cantidad de estos átomos de aluminio distribuidos en la parte externa de la superficie cristalina.

Se han llevado a cabo numerosos estudios, no solo con vapor sino también con cualquier agente desaluminizante, relativos a los efectos de las distintas variables de tratamiento sobre el grado de desaluminización alcanzado, e incluso sobre la modificación de las propiedades catalíticas^{174,193,200,208,209}. Sin embargo, pocos trabajos han sido realizados sobre estudios de cinéticas de desaluminización.

De los escasos trabajos realizados se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

- El grado de desaluminización en presencia de vapor depende de la temperatura del tratamiento^{180,210,211}, aumentando conforme aumenta dicha temperatura.
- La velocidad de hidrólisis (en presencia de vapor) se incrementa de manera considerable con el contenido en aluminio de la zeolita¹⁷². Para la HZSM-5, Sano et al.²¹² determinan que en el intervalo de 773 K a 873 K la dependencia de la velocidad de desaluminización es de segundo orden respecto a la concentración de aluminio inicial, estimando en trabajos posteriores²⁰² una dependencia de tercer orden.
- Para presiones de vapor de agua inferiores a 10 kPa y a 873 K, se observa que muestras con menor cristalinidad de zeolita HZSM-5 presentan mayor velocidad de desaluminización. A presiones superiores no se aprecia dependencia alguna respecto a este parámetro²⁰².
- La velocidad de desaluminización depende de la presión parcial de vapor de agua¹⁹⁷, aumentando conforme aumenta esta. Sano et al.²⁰² muestran una dependencia respecto a la velocidad de desaluminización de orden 1,5–2 dependiendo de la cristalinidad de la zeolita. Masuda et al.²⁰⁵ obtienen una dependencia de orden 1,5.
- Para presiones bajas de vapor de agua, la cantidad de grupos silanoles (grupos Si-OH superficiales) afecta de forma importante a la velocidad de desaluminización²⁰², no viéndose afectada para elevadas presiones.

No hay que olvidar que cuando se somete una zeolita a elevada temperatura también se producen efectos de desaluminización térmica, con la consiguiente formación de cuatro grupos silanoles por cada aluminio extraído y la posterior deshidratación de estos grupos silanoles. Sin embargo hay que tener presente que la constante de velocidad de desaluminización con vapor es aproximadamente 70 veces mayor que la obtenida por un tratamiento térmico²¹³, por lo que en presencia de vapor de agua se puede desestimar el efecto de la desaluminización térmica.

Sano et al.^{202,212,213} determinaron la energía de activación aparente del proceso de desaluminización, tanto por vía térmica como hidrotérmica, encontrando valores de 33,5 kcal mol⁻¹ para la térmica y de 21,0 kcal mol⁻¹ a 25,1 kcal mol⁻¹ para la hidrotérmica.

1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Blazek, J.J. *Davison Catalagram* **36**, 3 (1971)
- ² Murcia, A.M *Oil Gas J.* **18**, 68 (1992)
- ³ Rabo, J.A.; Pickert, P.E.; Stamires, D.N.; Boyle, J.E. «*Actes Du Deuxieme Congres Internacional De Catalyse*», Technip, París (1960)
- ⁴ Weisz, P.B.; Frilette, V.J. *J. Phys. Chem.* **64**, 382 (1960)
- ⁵ Scherzer, J. «*Octane-Enhancing Zeolite FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects*» Marcel Dekker Inc., New York, (1990)
- ⁶ Elliot, K.M.; Eastwood, S.C. *Oil Gas J.* **60**, 142 (1962)
- ⁷ Biswas, J.; Maxwell, I.E. *Appl. Catal.* **63**, 197 (1990)
- ⁸ Demmel, E.J.; Lim, J.C. *Proc.-Am. Pet. Inst., Refin. Dep.* **58**, 29 (1979)
- ⁹ Vasalos, I.A.; Ford, W.D.; Hsieh, C-K. R. *US Patent* 4153535 (1979)
- ¹⁰ Dean, R.; Mauleon, J.L.; Letzsch, W. *Oil Gas J.* **80**, 168, 173, 176 (1982)
- ¹¹ Anderson, C.D.; Dwyer, F.G.; Koch, G.; Niiranen, P. *Proceedings of the Ninth Iberoamerican Symposium on Catalysis*, Lisboa, Portugal (1984)
- ¹² Argauer, R.J.; Landolt, G.R. *US Patent* 3702886 (1972)
- ¹³ Dwyer, F.G.; Degnan, T.F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **76**, 499 (1993)
- ¹⁴ Avidan, A.A. *Oil Gas J.* **90**, 59, 64 (1992)
- ¹⁵ Magee, J.S.; Letzsch, W.S. *ACS Symp. Ser.* **571**, 349 (1994)
- ¹⁶ Prada Silvy, R. *Appl. Catal. A: Gen.* **261**, 247 (2004)
- ¹⁷ Maxwell, I.E.; Stork W.H.J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 571 (1991)
- ¹⁸ Forissier, M.; Bernard, J.R. *Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp. Series* **571**, 98 (1994)
- ¹⁹ Maselli, J.M.; Peters, A.W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**, 525 (1984)
- ²⁰ Johnson, T.E.; Niccum, P.K. «*Handbook of Petroleum Refining Processes*», R.A. Meyers. McGraw-Hill 2^a ed. (1996)
- ²¹ Weirauch, W. *Hydrocarbon Proc.* **83(1)**, 23 (2004)
- ²² Tallman, M.J.; Eng, C. *Hydrocarbon Proc.* **87(4)**, 95 (2008)
- ²³ Dharia, D.; Letzsch, W.; Kim, H.; McCue, D.; Chapin, L. *Hydrocarbon Proc.* **83(4)**, 61 (2004)
- ²⁴ Ren, T.; Patel, M.; Blok, K. *Energy* **31**, 425 (2006)
- ²⁵ Yoshimura, Y. y col. *Catal. Surv. Japan* **4**, 157 (2000)
- ²⁶ Henz, H.; Azevedo, F.; Chamberlain, O. *Hydrocarbon Proc.* **83(9)**, 41 (2004)
- ²⁷ Buchanan, J.S. *Catal. Today* **55**, 207 (2000)
- ²⁸ Cundy, C.S.; Cox, P.A. *Chem. Rev.* **103**, 663 (2003)
- ²⁹ Aitani, A.; Yoshikawa, T.; Ino, T. *Catal. Today* **60**, 111 (2000)

-
- ³⁰ Wallenstein, D.; Harding, R.H. *Appl. Catal. A: Gen.* **214**, 11 (2001)
- ³¹ O'Connor, P.; Hakuli, A.; Imhof, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **149**, 305 (2004)
- ³² Hunt, D.A. «*Handbook of Petroleum Refining Processes*», R. A. Meyers. (Editor in Chief) McGraw-Hill 2^a ed. New York (1996)
- ³³ Li, Z.; Shi, W.; Wang, X.; Jiang, F. «*Fluid Catalytic Cracking III*», ACS Symposium series (1994)
- ³⁴ Chapin, L.; Letzsch, W. «*Deep Catalytic Cracking, Maximize Olefin Production*», NPRA Annual Meeting, AM-94-43, Marzo 20-22 (1994)
- ³⁵ Li, Z.T.; Shi, W.Y.; Pan, N.; Jaing, F.K. *Prepr. ACS Div. Petrol. Chem.* **38(3)**, 581 (1993)
- ³⁶ Xingtian, S.; Wei, F.; Mingyuan, H.; Meng, Z.; Zhicgeng, S.; Shugin, Z., *US Patent* 5232675 (1993)
- ³⁷ Kane, A.L. *Hydrocarbon Proc.*, 77 (1998)
- ³⁸ Bartholic, D.B. *EP* 315179A1 (1989)
- ³⁹ Bartholic, D.B. *US Patent* 4985136 (1991)
- ⁴⁰ UOP. *UOP MSCC™ Process* [En línea]. < <http://www.uop.com/objects/mscc.pdf> > [Consulta: 11 septiembre 2008]
- ⁴¹ Jakkula, J.; Hiltunen, J.; Niemi, V.; Eilos, I.; Lipiäinen, K. *Preprints of ACS 218th Nacional Meeting*, New Orleans, LA (August 1999) 460
- ⁴² Ruottu, S.; Kääriäinen, K.; Hiltunen, J. *US Patent* 6045688 (2000)
- ⁴³ Jakkula, J. *WO Patent* 9925469 (1999)
- ⁴⁴ IndianOil Technologies Ltd. *INDMAX: Residue Upgradation to LPG, Light Olefins and high Octane Gasolina* [En línea]. < <http://iocltech.com/indmax.html> > [Consulta: 11 septiembre 2008]
- ⁴⁵ Maadhad, A.G.; Abul-Hamayel, M.; Aitani, A.M.; Ino, T.; Okuhar, T. *Oil Gas J.* **14**, 66 (2000)
- ⁴⁶ Fujiyama, Y. *US Patent* 5904837 (1999)
- ⁴⁷ Ino, T.; Ikeda, S. *US Patent* 5951850 (1999)
- ⁴⁸ Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C.A. «*Chemistry of Catalytic Processes*», McGraw-Hill, New York (1979)
- ⁴⁹ Sie, T. «*Introduction to Zeolite Science and Practice*», Elsevier, Amsterdam (2001)
- ⁵⁰ Marcilly, C. *J. Catal.* **216**, 47 (2003)
- ⁵¹ Rabo, J.A.; Schoonover, M.W. *Appl. Catal. A* **222**, 261 (2001)
- ⁵² Marcilly, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, 37 (2001)
- ⁵³ Corma, A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2**, 63 (1997)
- ⁵⁴ Corma, A. *Chem. Rev.* **94**, 736 (1995)
- ⁵⁵ Uytterhoeven, J.B.; Christner, L.G.; Hall, W.K. *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965)
- ⁵⁶ Mikheikin, I.D.; Lumpov, A.I.; Zhidomirov, G.M.; Kazanski, V.B. *Kinet. Katal.* **19**, 1053 (1978)

- ⁵⁷ Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Schwiger, W. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 62 (1986)
- ⁵⁸ Kramer, G.J.; van Santen, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2887 (1993)
- ⁵⁹ Corma, A.; Herrero, E.; Martínez, A.; Prieto, J. *Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **32**, 639 (1987)
- ⁶⁰ Mirodatos, C.; Barthomeuf, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2**, 39 (1981)
- ⁶¹ Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F. *J. Catal.* **93**, 30 (1985)
- ⁶² Garralon, G.; Corma, A.; Fornés, V. *Zeolites* **9**, 84 (1989)
- ⁶³ Kassab, E.; Seiti, K.; Allavena, M. *J. Phys. Chem.* **92**, 6705 (1988)
- ⁶⁴ Datka, J.; Boczar, M.; Rymarowicz, P. *J. Catal.* **114**, 368 (1988)
- ⁶⁵ Derouane, E.G. *J. Catal.* **100**, 541 (1986)
- ⁶⁶ Corma, A.; Zicovich-Wilson, C.; Viruela, P. *J. Phys. Org. Chem.* **7**, 364 (1994)
- ⁶⁷ Weisz, P.B. *Chemtech* **3**, 498 (1973)
- ⁶⁸ Csicsery, S.M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94**, 1 (1995)
- ⁶⁹ Derouane, E.G.; Gabelica, Z.J. *J. Catal.* **65**, 486 (1980)
- ⁷⁰ Dessau, R.M. *ACS Symp. Ser.* **135**, Chapter 6 (1980)
- ⁷¹ Corma, A.; Faraldos, M.; Mifsud, A. *Appl. Catal.* **47**, 125 (1989)
- ⁷² Corma, A.; Faraldos, M.; Martínez, A.; Mifsud, A. *J. Catal.* **122**, 230 (1990)
- ⁷³ Buchanan, J.S.; Adewuyi, Y.G. *Appl. Catal. A* **134**, 247 (1996)
- ⁷⁴ Zhao, X.; Roberie, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3847 (1999)
- ⁷⁵ Biswas, J.; Maxwell, I.E. *Appl. Catal.* **58**, 1 (1990)
- ⁷⁶ Elia, M.F.; Iglesias, E.; Martínez, A.; Pérez Pascual, M.A. *Appl. Catal.* **73**, 195 (1991)
- ⁷⁷ Giannetto, G. «*Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*», EdIT, Caracas (1990)
- ⁷⁸ Baerlocher, Ch.; Meier, W.M.; Olson, D.H. «*Atlas of Zeolite Framework Types*», 5th Rev. Ed., Elsevier (2001)
- ⁷⁹ Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M. *Nature* **272**, 437 (1978)
- ⁸⁰ Kokotailo, G.T.; Meier, W.M. «*Properties and Applications of Zeolites*», Soc. Chem. Ind. London (1980)
- ⁸¹ June, R.L.; Bell, A.T.; Theodorou, D.N. *J. Phys. Chem.* **94**, 1508 (1990)
- ⁸² Dejaifve, P.; Vedrine, J.C.; Bolis, V.; Derouane, E.G. *J. Catal.* **63**, 331 (1980)
- ⁸³ Jacobs, P.A.; Martens, J.A.; Weitkamp, J.; Beyer, H.K. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **72**, 354 (1982)
- ⁸⁴ Jacobs, P.A.; Von Balmoos, R. *J. Phys. Chem.* **86**, 3050 (1982)
- ⁸⁵ Topsoe, N.Y.; Pedersen, K.; Derouane, E.G. *J. Catal.* **70**, 41 (1981)
- ⁸⁶ Loeffler, E.; Penker, Ch; Jerschkewitz, H.G. *Catal. Today* **3**, 415 (1988)
- ⁸⁷ Benazzi, E.; Guth, J.L.; Rpuleau, L. *WO Pat.* 98/17581 (1998)

- ⁸⁸ Corma, A.; Chica, A.; Guil, J.M.; Llopis, F.J.; Mabilon, G.; Perdigón-Melón, J.A.; Valencia, S. *J. Catal.* **189**, 382 (2000)
- ⁸⁹ Baerlocher, C.; Gramm, F.; Massüger, L.; McCusker, L.B.; He, Z.; Hovmöller, S.; Zou, X. *Science* **315**, 1113 (2007)
- ⁹⁰ Gramm, F.; Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Warrender, S.J.; Wright, P.A.; Han, B.; Hong, S.B.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **444**, 79 (2006)
- ⁹¹ He, N.; Xie, H.; Ding, Y. *Micro. Meso. Mater.* **111**, 551 (2008)
- ⁹² Corma, A.; Martínez-Triguero, J.; Valencia, S.; Benazzi, E.; Lacombe, S. *J. Catal.* **206**, 125 (2002)
- ⁹³ Lee, S-H.; Lee, D-K.; Shin, C-H.; Park, Y-K.; Wright, P.A.; Lee, W.M.; Hong, S.B. *J. Catal.* **215**, 151 (2003)
- ⁹⁴ Benazzi, E.; Kasztelan, S. *US Patent 6667267* (2003)
- ⁹⁵ Serra, J.M.; Guillon, E.; Corma, A. *J. Catal.* **227**, 459 (2004)
- ⁹⁶ Duplan, J-L.; Bayle, J.; Lacombe, S.; Thomazeau, C. *US Patent 20050222475* (2005)
- ⁹⁷ Rice, F.O.; Herzfeld, K.F. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 284 (1934)
- ⁹⁸ Benson, S.W.; DeMore, W.B. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 397 (1965)
- ⁹⁹ O'Connor, P.; Hartkamp, M.B.; Wijngaards, H. «*The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation*», Technip, 54 (1990)
- ¹⁰⁰ Whitmore, F.C. *Ind. Eng. Chem.* **26**, 94 (1934)
- ¹⁰¹ Hansford, R.C. *Ind. Eng. Chem.* **39**, 839 (1947)
- ¹⁰² Thomas, C.L. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1949)
- ¹⁰³ Cumming, K.A.; Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38(1)**, 101 (1996)
- ¹⁰⁴ Corma, A.; Orchillés, A.V. *Micro. Meso. Mater.* **35-36**, 21 (2000)
- ¹⁰⁵ Wojciechowski, B.W.; Corma, A. «*Catalytic Cracking Catalyst, Chemistry and Kinetics*», Marcel Dekker Inc., New York (1986)
- ¹⁰⁶ Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.; Corma, A. *J. Mol. Catal.* **32**, 365 (1985)
- ¹⁰⁷ Abbot, J.; Head, I.D. *J. Catal.* **125**, 187 (1990)
- ¹⁰⁸ Lombardo, E.A.; Pierantozzi, R.; Hall, K. *J. Catal.* **110**, 171 (1988)
- ¹⁰⁹ Shertudke, P.V.; Marcelin, G.; Sill, G.A.; Hall, W.K. *J. Catal.* **36**, 446 (1992)
- ¹¹⁰ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *J. Catal.* **145**, 171 (1994)
- ¹¹¹ Haag, W.O.; Dessau, R.M. *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlín, Vol. **2**, 305 (1984)
- ¹¹² Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F. *J. Catal.* **92**, 284 (1985)
- ¹¹³ Mota, C.J.A.; Esteves, P.M.; Ramirez-Solis, A.; Hernandez-Lamoneda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5193 (1997)
- ¹¹⁴ Krannila, H.; Haag, W.O.; Gates, B.C. *J. Catal.* **135**, 115 (1992)
- ¹¹⁵ Collins, S.J.; O'Malley, P.J. *J. Catal.* **153**, 94 (1995)
- ¹¹⁶ Tung, S.E.; McIninch, E.J. *J. Catal.* **10**, 166 (1968)

- ¹¹⁷ Borodzinski, A.; Corma, A.; Wojciechowski, B.W. *Can. J. Chem. Eng.* **58**, 219 (1980)
- ¹¹⁸ Brait, A.; Koopmans, A.; Weinstabe, H.; Ecker, A.; Seshan, K.; Lercher, J.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 873 (1998)
- ¹¹⁹ Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2573 (1949)
- ¹²⁰ Pansing, W.F. *J. Phys. Chem.* **69**, 392 (1966)
- ¹²¹ Anufriev, D.M.; Kuznetsov, P.N.; Ione, K.G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **9**, 297 (1978)
- ¹²² Santilli, D. *Appl. Catal.* **60**, 137 (1990)
- ¹²³ Riekert, L.; Zhou, J. *J. Catal.* **137**, 437 (1992)
- ¹²⁴ Pansing, W.F. *J. Phys. Chem.* **69**, 392 (1965)
- ¹²⁵ Scherzer, J.; Ritter, R.E. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17**, 219 (1978)
- ¹²⁶ Narbeshuber, T.F.; Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J.A. *Appl. Catal. A: Gen.* **146**, 119 (1996)
- ¹²⁷ McVicker, G.B.; Kramer, G.M.; Ziemiak, J.J. *J. Catal.* **83**, 286 (1983)
- ¹²⁸ Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A.; Orchillés, A.V. *ACS Symp. Ser.* **368**, 542 (1988)
- ¹²⁹ Corma, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 49 (1989)
- ¹³⁰ Sommer, J.; Habermacher, D.; Hachomy, M.; Jost, R.; Reynaud, A. *Appl. Catal. A: Gen.* **146**, 193 (1996)
- ¹³¹ Sommer, J.; Jost, R.; Hachoumy, M. *Catal. Today* **38**, 309 (1997)
- ¹³² Sommer, J.; Sassi, A.; Hachoumy, M.; Jost, R.; Karlsson, A.; Ahlberg, P. *J. Catal.* **171**, 391 (1997)
- ¹³³ Kissin, Y.V. *J. Catal.* **163**, 50 (1996)
- ¹³⁴ Kissin, Y.V. *J. Catal.* **180**, 101 (1998)
- ¹³⁵ Reutov, O.A.; Shatkina, T.N. *Tetrahedron Lett.* **18**, 237 (1962)
- ¹³⁶ Brouwer, D.M.; Hogeveen, H. *Prog. Phys. Org. Chem.* **9**, 179 (1972)
- ¹³⁷ Jacobs, P.A.; Martens, J.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 445 (1991)
- ¹³⁸ Sie, S.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1881 (1992)
- ¹³⁹ Sie, S.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 397 (1993)
- ¹⁴⁰ Brouwer, D.M. *Proc. NATO Advanced Study Institute on Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*, Noordwijkerhout, The Netherlands. Sijthoff & Noordhoff (1980)
- ¹⁴¹ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *J. Catal.* **145**, 58 (1994)
- ¹⁴² Yaluris, G.; Rekoske, J.E.; Aparicio, L.M.; Madon, R.J.; Dumesic, J.A. *J. Catal.* **153**, 54 (1995)
- ¹⁴³ Bamwenda, G.R.; Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W. *J. Catal.* **148**, 595 (1994)
- ¹⁴⁴ Voge, H.H.; Good, G. M.; Greensfelder, B.S. *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1033 (1946)

- ¹⁴⁵ Suarez, W.; Cheng, W.C.; Rajagopalan, A.W.; Peters, A.W. *Chem. Eng. Sci.* **45**, 2581 (1990)
- ¹⁴⁶ Jacquinot, E.; Mendes, A.; Raatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F.R.; Caliro, J. *Appl. Catal.* **60**, 101 (1990)
- ¹⁴⁷ Venuto, P.B.; Hamilton, L.A.; Landis, P.S. *J. Catal.* **5**, 484 (1966)
- ¹⁴⁸ Bolton, A.P. *J. Catal.* **22**, 9 (1971)
- ¹⁴⁹ Venuto, P.B.; Landis, P.S. *Advan. Catal.* **18**, 259 (1968)
- ¹⁵⁰ Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V. *Appl. Catal.* **23**, 255 (1986)
- ¹⁵¹ Haag, W.O.; Dessau, R.M.; Lago, R.M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **60**, 255 (1991)
- ¹⁵² Corma, A. *Chem. Rev.* **95**, 559 (1995)
- ¹⁵³ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *J. Catal.* **172**, 355 (1997)
- ¹⁵⁴ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3400 (1997)
- ¹⁵⁵ Satterfield, C.N., «*Heterogeneous Catalysis in Practice*», McGraw-Hill, Inc. (1980)
- ¹⁵⁶ Appleby, W.G.; Gibson, J.W.; Good, G.M. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1**, 102 (1962)
- ¹⁵⁷ Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **9**, 79 (1974)
- ¹⁵⁸ Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W.; Hunter, B.K. *J. Catal.* **125**, 311 (1990)
- ¹⁵⁹ Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 1168 (1945)
- ¹⁶⁰ Venuto, P.B. *Chem. Tech.* **1**, 215 (1971)
- ¹⁶¹ Greensfelder, B.S.; Voge, H.H. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 983; *ibid.* **37**, 1038 (1945)
- ¹⁶² Guisnet, M.; Magnoux, P. *Appl. Catal.* **54**, 1 (1989)
- ¹⁶³ Rollmann, L.D.; Walsh, D.E. *J. Catal.* **56**, 139 (1987)
- ¹⁶⁴ Freude, D.; Oehme, W.; Schmiedel, H.; Staudte, B. *J. Catal.* **32**, 137 (1974)
- ¹⁶⁵ Baba, T.; Inoue, Y.; Shoji, H.; Uematsu, T.; Ono, Y. *Microporous Mater.* **3**, 647 (1995)
- ¹⁶⁶ Sarv, P.; Tuherm, T.; Lippmaa, E.; Keskinen, K.; Root, A. *J. Phys. Chem.* **99**, 13763 (1995)
- ¹⁶⁷ McDaniel, C.V.; Maher, P.K. *US Patent* 3292192 (1966)
- ¹⁶⁸ McDaniel, C.V.; Maher, P.K. «*Molecular Sieves*», Soc. Chem. Ind. London, 186 (1968)
- ¹⁶⁹ Kerr, G.T. *J. Phys. Chem.* **72**, 2594 (1968)
- ¹⁷⁰ Ward, J.W. *J. Catal.* **18**, 348 (1970)
- ¹⁷¹ Szostak, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137**, 261 (2001)
- ¹⁷² Haag, W.O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1375 (1994)
- ¹⁷³ Biaglow, A.I.; Parrillo, D.J.; Kokotailo, G.T.; Gorte, R.J. *J. Catal.* **148**, 213 (1994)
- ¹⁷⁴ Brunner, E.; Ernst, H.; Freude, D.; Frohliche, T.; Hunger, M.; Pfeifer, H. *J. Catal.* **127**, 34 (1991)
- ¹⁷⁵ Topsoe, N.-Y.; Joenson, F.; Derouane, E.G. *J. Catal.* **110**, 404 (1998)

- ¹⁷⁶ Kumar, S.; Sinha, A.K.; Hegde, S.G.; Sivasanker, S. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **154**, 115 (2000)
- ¹⁷⁷ Sur, S.K.; Bryant, R.G. *Zeolites* **16**, 118 (1996)
- ¹⁷⁸ Han, S.; Shihabi, D.S.; Chang, C.D. *J. Catal.* **196**, 375 (2000)
- ¹⁷⁹ Engelhardt, G.; Lohse, U.; Patzelova, V.; Magi, M.; Lippmaa, E. *Zeolites* **3**, 323 (1983)
- ¹⁸⁰ Freude, D.; Frohlich, T.; Pfeifer, H.; Scheler, G. *Zeolites* **3**, 171 (1983)
- ¹⁸¹ Campbell, S.M.; Bibby, D.M.; Coddington, J.M.; Howe, R.F.; Meinhold, R.H. *J. Catal.* **161**, 338 (1996)
- ¹⁸² Salman, N.; Rüscher, C.H.; Buhl, J.-Chr.; Lutz, W.; Toufar, H.; Stöcker, M. *Micro. Meso. Mater.* **90**, 339 (2006)
- ¹⁸³ Raatz, F.; Freund, E.; Marcilly, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81**, 299 (1985)
- ¹⁸⁴ Chevreau, T.; Chambellan, B.; Lavalley, J.C.; Catherine, E.; Marzin, M.; Janin, A.; Hémidy, J.F.; Khabthou, S. *Zeolites* **10**, 226 (1990)
- ¹⁸⁵ Bosacek, V.; Frennd, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 231 (1988)
- ¹⁸⁶ Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A.; Orchillés, A.V. *ACS Symp. Ser.* **368**, 542 (1988)
- ¹⁸⁷ Ashton, A.G.; Batmanian, S.; Clark, D.M.; Dwyer, J.; Fitch, F.R.; Hinchcliffe, A.; Machado, F.J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20**, 101 (1985)
- ¹⁸⁸ Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A. *Zeolites* **9**, 84 (1989)
- ¹⁸⁹ Corma, A.; Herrero, E.; Martínez, A.; Prieto, J. *Prepr. ACS Petrol. Div.* **32**, 639 (1987)
- ¹⁹⁰ Corma, A.; Fornés, V.; Pallota, O.; Cruz, J.M.; Ayerbe, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **4**, 333 (1986)
- ¹⁹¹ Beyer, H. K. *Molecular Sieves* **3**, 203 (2002)
- ¹⁹² Gross, Th, Lohse, U.; Engelhardt, G.; Richter, K-H.; Patzelová, V. *Zeolites* **4**, 25 (1984)
- ¹⁹³ Scherzer, J. *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* **248**, 157 (1984)
- ¹⁹⁴ Corma, A.; Fornes, V.; Martinez, A.; Melo, F.V.; Pallota, O. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **37**, 495 (1988)
- ¹⁹⁵ Corma, A.; Melo, F.V.; Rawlence, D.J. *Zeolites* **10**, 11 (1990)
- ¹⁹⁶ Corma, A.; Melo, F.V.; Rawlence, D. *Zeolites* **12**, 42 (1992)
- ¹⁹⁷ Wang, Q.L.; Giannetto, G.; Torrealba, M.; Perot, G.; Kappenstein, C.; Guisnet, M. *J. Catal.* **130**, 459 (1991)
- ¹⁹⁸ Ray, G.J.; Meyers, B.L.; Marshall, C.L. *Zeolites* **7**, 307 (1987)
- ¹⁹⁹ Luk'yanov, D.B. *Zeolites* **11**, 325 (1991)
- ²⁰⁰ Lago, R.M.; Haag, W.O.; Mikovsky, R.J.; Olson, D.H.; Hellring, S.D.; Schmitt, K.D.; Kerr, G.T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 677 (1986)
- ²⁰¹ Arsenova-Härtel, N. *Tesis Doctoral*, Freie Universität Berlin (1998)

-
- ²⁰² Sano, T.; Ikeya, H.; Kasuno, T.; Wang, Z.B.; Kawakami, Y.; Soga, K. *Zeolites* **19**, 80 (1997)
- ²⁰³ Motz, J.L.; Heinichen, H.; Hölderich, W.F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105B**, 1053 (1997)
- ²⁰⁴ Loeffler, E.; Lohse, U.; Peuker, Ch.; Oehlmann, G.; Kustov, L.M.; Tholobenko, V.L.; Kazansky, V.B. *Zeolites* **10**, 266 (1990)
- ²⁰⁵ Masuda, T.; Fujikata, Y.; Mukai, S.R.; Hashimoto, K. *Appl. Catal. A: Gen.* **172**, 73 (1998)
- ²⁰⁶ Blasco, T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J. *J. Catal.* **237**, 267 (2006)
- ²⁰⁷ Caeiro, G.; Magnoux, P.; Lopes, J.M.; Ribeiro, F.R.; Menezes, S.M.C.; Costa, A.F.; Cerqueira, H.S. *Appl. Catal. A: Gen.* **314**, 160 (2006)
- ²⁰⁸ Champbell, S.M.; Bibby, D.M.; Coddington, J.M.; Howe, R.F.; Meinhold, R.H. *J. Catal.* **161**, 338 (1996)
- ²⁰⁹ Apelian, M.R.; Fung, A.S.; Kennedy, G.J.; Degnan, T.F. *J. Phys. Chem.* **100**, 16577 (1996)
- ²¹⁰ Engelhardt, G.; Lohse, U.; Patzelova, V.; Magi, M.; Lippmaa, E. *Zeolites* **3**, 323 (1983)
- ²¹¹ Salman, N.; Rüscher, C.H.; Buhl, J.-Chr.; Lutz, W.; Toufar, H.; Stöcker, M. *Micro. Meso. Mater.* **90**, 339 (2006)
- ²¹² Sano, T.; Suzuki, K.; Shoji, H.; Ikai, S.; Okabe, K.; Murakami, T.; Shin, S.; Hagiwara, H.; Takaya, H. *Chem. Lett.* 1421 (1987)
- ²¹³ Sano, T.; Yamashita, N.; Iwami, Y.; Takeda, K.; Kawakami, Y. *Zeolites* **16**, 258 (1996)

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 OBJETIVOS Y ALCANCE

Como se ha indicado en la introducción, el mercado del refino demanda cada vez mayor cantidad de productos con una mejor calidad, tanto técnica como medioambiental, lo que conlleva elevados costes de inversión. Sin embargo, dentro de este mercado, el precio del producto final no suele reconocer el mayor coste asociado a la mejora de las calidades.

Si se pretende aumentar o, como mínimo, mantener el margen económico de refino se debe actuar sobre aquellos factores que, sin suponer grandes inversiones, afecten positivamente al mismo, dígase el aumento de la capacidad de conversión así como la optimización e integración de los esquemas de refino.

En este contexto, la unidad de FCC, dada su gran rentabilidad e importancia económica dentro del esquema general de refino, así como su gran adaptabilidad y versatilidad para el procesado de distintas corrientes y obtención de diferentes productos, juega un papel central como una de las tecnologías primarias sobre las que poder actuar para incrementar el margen económico de refino. Este hecho, unido a la creciente demanda de olefina ligera por parte del mercado, muestra una posible alternativa de integración para la mejora de dicho margen.

El objetivo de la presente investigación es llevar a cabo experimentos de craqueo catalítico de n-parafinas en condiciones de operación de alta severidad, principalmente mayores temperaturas de reacción, y con grandes proporciones de agua en el alimento, con el fin de incrementar la producción de olefinas ligeras en la corriente de salida. El dispositivo empleado para tal efecto se basa en un diseño previo modificado que permite obtener datos catalíticos a tiempos muy cortos de reacción, por lo que permitirá estudiar el efecto de la presencia de agua en los instantes iniciales de reacción, así como seguir su evolución con el tiempo, tanto a nivel reactivo como del efecto producido sobre el propio catalizador.

El estudio catalítico se llevará a cabo empleando como catalizadores materiales zeolíticos que maximicen la producción de olefina ligera, tales como las zeolitas de tipo ZSM-5 con diferente relación Si/Al. También se llevará a cabo el estudio sobre una nueva estructura, la IM-5, zeolita de poro medio similar a la ZSM-5, con un gran potencial como catalizador de craqueo.

Con este trabajo se pretende estudiar el rendimiento, selectividad y comportamiento ante la desactivación de los diferentes productos de reacción durante el craqueo, prestando especial hincapié en las olefinas ligeras, determinando la influencia de distintas variables de operación tales como el tiempo de contacto, temperatura de reacción, presión parcial de agua en la corriente alimento, tiempo de reacción, longitud de la cadena de la parafina, tipo de catalizador, relación Si/Al de un mismo catalizador, etc., valorando sus implicaciones en los objetivos generales planteados.

Así mismo, se propondrá un modelo de desactivación que sea capaz de simular el comportamiento mostrado por los catalizadores, teniendo en cuenta los datos de actividad instantánea del catalizador tomados a tiempos muy cortos de reacción, condición de operación a la que se tiende en las nuevas unidades de craqueo catalítico diseñadas para incrementar la producción de olefinas ligeras.

Como último paso se planteará la posibilidad de estabilizar las estructuras zeolíticas mediante tratamientos post-síntesis frente a los efectos negativos producidos por las nuevas condiciones de operación. A su vez, se llevará un estudio de optimización de las variables de operación, tanto las del proceso reactivo como las del método de estabilización.

2.2 PLAN DE TRABAJO

Para alcanzar los objetivos planteados en esta investigación, se marcó el siguiente plan de trabajo:

- 1 Rediseño y adecuación del montaje experimental existente a las nuevas condiciones de operación, con la incorporación de los nuevos accesorios necesarios así como el diseño del nuevo tipo de reactor para soportar la mayor severidad de la reacción.
- 2 Elección de las condiciones de operación más adecuadas en cuanto a las temperaturas de reacción, presiones parciales de trabajo de las distintas corrientes, elección del gas portador, etc. evitando que el proceso esté influenciado por las etapas de transferencia de materia.
- 3 Estudio de la contribución térmica en el cómputo global de la actividad de craqueo, así como la corrección de dicha contribución respecto de la actividad global obtenida, para eliminar el enmascaramiento producido por la reacción homogénea.
- 4 Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de craqueo térmico, además del estudio de la selectividad y del comportamiento de los productos obtenidos durante el mismo.
- 5 Elección y caracterización de estructuras que maximicen la producción de olefinas ligeras, como la familia de zeolitas ZSM-5, así como la de una nueva y potencial estructura para el craqueo, la IM-5.
- 6 Determinación de la actividad del catalizador y del rendimiento de los productos durante el craqueo de n-heptano en ausencia de vapor de agua, para diferentes tiempos de reacción, diferentes tiempos de contacto además de diferentes temperaturas de operación, alcanzando condiciones de alta severidad.
- 7 Estudio de la cinética del proceso y determinación de los parámetros cinéticos, valorando los diferentes modelos propuestos mediante el ajuste de los datos experimentales.

- 8 Análisis de la influencia de la temperatura de reacción sobre el rendimiento y selectividad de los productos de interés.
- 9 Determinación de la actividad del conjunto de catalizadores y del rendimiento de los productos durante el craqueo de n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-decano y n-dodecano en presencia de vapor de agua estudiando el efecto provocado por las mismas variables anteriormente indicadas además del producido por el empleo de distintas presiones parciales de vapor en la corriente alimento.
- 10 Estudio de la cinética del proceso así como el desarrollo de un modelo de desactivación del catalizador en presencia de vapor de agua, evaluando su validez con el ajuste de los datos experimentales.
- 11 Estabilización de catalizadores mediante tratamientos post-síntesis, así como el análisis de los efectos que dicha estabilización presenta sobre la actividad del catalizador y su comportamiento frente a los procesos de desactivación en presencia de vapor de agua.
- 12 Análisis de la influencia de los parámetros que afectan al rendimiento y selectividad de los productos y de las implicaciones que conllevan en el incremento de la producción de olefinas ligeras.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y MATERIALES

3.1.1 REACTIVOS

En la siguiente tabla se muestran las características generales de todos los hidrocarburos reactantes empleados en el presente estudio. Todos los líquidos fueron suministrados por Aldrich-Chemie, mientras que el propileno gas fue suministrado por la empresa Carburos Metálicos.

Tabla 3.1.1 –Características generales de los hidrocarburos empleados

Reactivo	Estado ^a	%Pureza	M. molecular /g mol ⁻¹	Temp. Norm. Eb. /K	Densidad ^a /g L ⁻¹
Propileno	gas	99,0	42,08	225,4	1,721
n-Pentano	líquido	98,0	72,15	309,2	621,3
n-Hexano	líquido	99+	86,18	341,9	656,4
n-Heptano	líquido	99+	100,21	371,6	681,2
n-Decano	líquido	99+	142,29	447,3	728,4
n-Dodecano	líquido	99+	170,34	489,5	745,5

^a En condiciones estándar ($T = 298 \text{ K}$ // $p = 1 \text{ atm}$)

3.1.2 MATERIALES

Además de los hidrocarburos reactantes empleados, se necesitan otros materiales, tanto gaseosos y líquidos como sólidos, para poder llevar a cabo los experimentos establecidos.

Todos los gases empleados han sido suministrados por la empresa Carburos Metálicos, presentando las siguientes características:

- Helio: Tipo C50 (Pureza $\geq 99,999\%$)
- Hidrógeno: Tipo C50 (Pureza $\geq 99,999\%$)
- Aire: Tipo C45 (Pureza $\geq 99,995\%$)
- Dióxido de carbono: Tipo industrial (Gas criogénico)

Los materiales sólidos que se han utilizado en este trabajo de investigación se listan a continuación:

- Carburo de Silicio: Suministrado por Carlo Erba (tamaño de partícula 0,7 mm – 1,0 mm)
- Drierita: Compuesta básicamente por sulfato cálcico anhidro con indicador (8 mesh). Suministrada por W.A. Hammond Drierite Company
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Suministrado por Aldrich-Chemie (Pureza 99,8 %)

En algunos experimentos durante la presente investigación se ha empleado como diluyente adicional vapor de agua. Este agua, como posteriormente se verá, se introduce en estado líquido a partir de agua ultrapura de tipo «Milli-Q».

Dado el papel relevante que los catalizadores presentan en los procesos de craqueo catalítico, sus características, así como los procedimientos para su determinación, se describen en el apartado siguiente.

3.2 CATALIZADORES

3.2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

A continuación se van a describir las diferentes técnicas que han sido empleadas para poder caracterizar los distintos catalizadores utilizados en esta investigación, no sólo para la caracterización previa a su uso sino también tras haber sometido el catalizador a algún tipo de tratamiento, ya sea a una etapa de acondicionamiento previa a la realización de un experimento como tras un experimento de reacción determinado.

3.2.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de los catalizadores se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS). Esta técnica se basa en la medida de la radiación absorbida por los átomos existentes en la muestra, que en contacto directo con una llama pasan a su estado fundamental. La radiación incidente procede de una lámpara cuyo cátodo está constituido por el elemento a determinar, por lo que la energía registrada es la de resonancia que pueden absorber los átomos de ese mismo elemento existentes en la llama¹. Las determinaciones se llevaron a cabo en un equipo Varian EspectrAA-10 plus.

La disolución de la muestra problema se realizó por disgregación ácida. Se toman 50 mg de muestra sólida y se calcina a 1223 K ($2,6 \text{ K min}^{-1}$ durante 6 horas, se mantiene a 1223 K durante 3 horas y se enfría hasta 473 K). Posteriormente, se disgregan con 1 cm^3 de HF (48%) y 1 cm^3 de HNO₃ (60%) a 313 K en botes de propileno herméticamente cerrados durante 24 horas, hasta obtener una disolución completa. Por último, las disoluciones son enrasadas con agua «Milli-Q» hasta un volumen de 50 mL.

3.2.1.2 ANÁLISIS TEXTURAL

Una de las propiedades fundamentales de las zeolitas es su porosidad y superficie específica. A través de los datos de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), se establecen las correspondientes

isotermas, las cuales nos van a dar información sobre el área superficial, el volumen y la distribución del tamaño de poro.

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller² que se basa en dos premisas principales:

- ✓ La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa
- ✓ Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato

Estas hipótesis limitan el rango de presiones relativas (p/p_0) al comprendido entre 0,05 y 0,33.

Dado que en zeolitas la primera premisa no se cumple, los resultados obtenidos sólo son indicativos, aunque pueden dar una gran información y permiten que se establezcan comparaciones entre diferentes tipos de materiales porosos.

Atendiendo a estas condiciones, la ecuación BET se puede escribir como:

$$\frac{p}{\eta(p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_m c} + \frac{p(c-1)}{\eta_m c p_0} \quad (3.1)$$

donde:

c	constante relacionada con el calor de adsorción y condensación del adsorbato
p	presión de equilibrio
p_0	presión de saturación del adsorbato
η	número total de moles adsorbidos a la presión p
η_m	número de moles adsorbidos en una monocapa completa

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $p/\eta(p_0 - p)$ frente a p/p_0 permite obtener el número de moles de gas necesario para completar la monocapa, η_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen

de la recta de ajuste. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica S_{BET} , expresada en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de muestra, a través de la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \eta_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (3.2)$$

donde:

$$N_A \quad \text{número de Avogadro (6,022} \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}\text{)}$$

$$a_m \quad \text{área ocupada por una molécula de N}_2 \text{ (16,2 } \text{Å}^2\text{)}^3$$

Para la obtención de los datos de adsorción se empleó un equipo Micromeritics ASAP2000. La muestra calcinada fue compactada mediante un proceso de prensado, fragmentada y tamizada para seleccionar sólo las partículas de tamaño comprendido entre 0,59 mm y 0,84 mm. Se trató previamente a 673 K y vacío durante toda una noche, dejándose enfriar a temperatura ambiente para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se realizó la adsorción. Para los análisis con N_2 se utilizaron aproximadamente 250 mg.

3.2.1.3 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE PIRIDINA

La espectroscopía infrarroja es una de las herramientas más útiles y eficaces para la caracterización y valoración de la acidez en catalizadores sólidos. La conjunción de la espectroscopía infrarroja con las técnicas de adsorción-desorción de piridina facilita información sobre el tipo, fuerza, distribución y cantidad de centros ácidos presentes en el catalizador^{4,5}.

Esta técnica se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La radiación absorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales está asociada una variación en el momento dipolo.

La piridina interacciona con los centros ácidos tipo Lewis y Brønsted produciendo bandas características a 1450 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} respectivamente. Mediante los coeficientes de extinción de estas bandas es posible calcular de modo cuantitativo la cantidad de piridina coordinada con centros Lewis y la cantidad de piridina protonada por centros Brønsted del catalizador⁶.

La desorción de piridina a diferentes temperaturas permite estudiar la variación del número de centros que retienen la base a temperaturas cada vez más altas, lo que permite obtener una distribución del número de centros presentes en función de su mayor fuerza ácida.

El espectrómetro infrarrojo empleado fue un Nicolet 710 FT-IR utilizando pastillas autoconsistentes de 10 mg cm^{-2} y deshidratadas durante 12 horas a 673 K y vacío dinámico de 13,1 mbar. Tras el tratamiento de deshidratación, la muestra se enfriaba hasta temperatura ambiente y se introducía en la celda 6,7 mbar de piridina alcanzándose el equilibrio. Se eliminaba el exceso de base a vacío, sometándose, posteriormente, la muestra a tratamientos de desorción a distintas temperaturas, registrándose el espectro a temperatura ambiente tras cada etapa de desorción.

3.2.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica, también denominada SEM («Scanning Electron Microscopy»), se ha empleado para la determinación de la morfología y la distribución del tamaño de partícula de los cristales de los distintos catalizadores⁷.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la interacción de un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas con la muestra, dando lugar a fenómenos muy diversos, como la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal, tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados, permite visualizar una imagen directa de la zona afectada.

El método de preparación de la muestra consiste en dispersar la misma sobre cinta adhesiva de doble capa adherida al portamuestras, para asegurar un fino recubrimiento. Posteriormente se metaliza la superficie con una fina capa de oro para llevar a cabo el examen morfológico.

Las fotografías se realizaron en un microscopio JEOL6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva Oxford Instruments LINK-ISIS.

3.2.1.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos atómicos con un campo magnético externo, lo que provoca un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear, asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo externo. Por lo tanto, para que un núcleo sea activo en RMN, debe poseer espín nuclear distinto de cero.

La gran utilidad de esta técnica radica en el hecho de que la variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debida al apantallamiento por los electrones que lo rodean y conocida como desplazamiento químico " δ ", es característica del entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido. Debido a esto, los espectros de RMN permiten identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior de sólidos. En el caso de zeolitas ácidas, los núcleos de estudio de mayor importancia son los de ^{29}Si y ^{27}Al .

El desplazamiento químico del ^{29}Si en estos materiales depende de la primera esfera de coordinación de un tetraedro SiO_4 determinado. Otro factor que afecta al desplazamiento químico es la geometría del enlace en torno al átomo de Si estudiado, es decir, las distancias de enlace Si-O y los ángulos de enlace Si-O-T. Por lo tanto, los átomos idénticos pero no equivalentes cristalográficamente pueden mostrar desplazamientos químicos diferentes. La presencia de sustituciones isomorfas en la red zeolítica por otros elementos T (en este caso Al) produce también variaciones del desplazamiento químico de las líneas de RMN.

En este tipo de materiales, cada tetraedro SiO_4 está coordinado a $n\text{Al}$ y $(4-n)\text{Si}$, donde $n=0,1,2,3$ ó 4 . Esto nos indica que existen cinco entornos diferentes para el silicio, dependiendo del valor de " n ", los cuales se designan convencionalmente como $\text{Si}(n\text{Al})^8$. Los cinco entornos se encuentran en el intervalo -80 ppm a -120 ppm, produciendo cada aluminio más una disminución de aproximadamente 5 ppm.

Es posible calcular la relación silicio-aluminio de red a partir de la intensidad relativa de las bandas correspondientes a las distintos tipos de enlace $\text{Si}(n\text{Al})$, asumiendo que no hay enlaces Al-O-Al^9 . Esta relación viene dada por:

$$\left. \frac{Si}{Al} \right)_{red} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)}} \quad (3.3)$$

donde:

$I_{Si(nAl)}$ intensidad de la banda Si(nAl) determinada

Sin embargo, la banda correspondiente a Si(1Al) se solapa con la que corresponde a entornos Si(3Si,1OH) situada a ≈ 100 ppm, relacionada con defectos de conectividad, y que tiene una intensidad relativamente alta en zeolitas de alta relación Si/Al, por lo que el cálculo se complica en estas condiciones.

Por otra parte, los espectros de ^{27}Al son más sencillos que los de ^{29}Si , ya que únicamente pueden existir entornos de tipo Al(4Si). Dado que el desplazamiento químico del ^{27}Al tetraédrico (Al^{IV}) en zeolitas cubre un intervalo relativamente pequeño, desde 55 ppm a 68 ppm, no existe una dependencia clara entre los desplazamientos químicos y la relación Si/Al o el orden Si-Al en la red. No obstante, sí que se ha observado una relación lineal entre los desplazamientos químicos del ^{27}Al y los ángulos medios de enlace Al-O-Al. Respecto al Al no ubicado en posiciones tetraédricas en la red y con coordinación octaédrica (Al^{VI}), éste da lugar a señales en torno a 0 ppm, es decir, bien separadas de las correspondientes posiciones tetraédricas de la red, lo que permite distinguir la coordinación de los átomos de Al, y por lo tanto diferenciar entre aluminio de red (Al^{IV}) y extra-red (Al^{VI})¹⁰.

Las medidas de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si se realizaron utilizando giro de ángulo mágico (MAS/RMN) a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian VXR-400WB a 104,2 MHz y 79,5 MHz respectivamente.

3.2.2 ZEOLITA ZSM-5

Las zeolitas tipo ZSM-5 con distintas relaciones Si/Al proceden de muestras comerciales suministradas por Zeolyst. Las características generales de dichas zeolitas así como la nomenclatura empleada se muestran en la Tabla 3.2.1. En dicha tabla aparecen, además, los valores de acidez tras la etapa de acondicionamiento previa a la realización de un experimento, así como tras la realización de un experimento tipo.

Tabla 3.2.1 – Características de los catalizadores zeolíticos tipo ZSM-5^a

	ZSM-5(3020)	ZSM-5(5020)	ZSM-5(8020)
Area superficial BET /m ² g ⁻¹	380	379	386
	<i>c</i> 348	376	352
Tamaño de cristal /μm	0,15	0,15	0,50–1,00
Relación molar Si/Al (total)	20	30	43
Acidez Brønsted /μmol Py g ⁻¹			
<i>T</i> = 523 K	192	273	140
	<i>b</i> 132	113	105
	<i>c</i> 30	25	11
<i>T</i> = 623 K	87	222	67
	<i>b</i> 47	89	45
	<i>c</i> 3	3	2
<i>T</i> = 673 K	12	91	7
	<i>b</i> 5	32	5
	<i>c</i> -	-	-
Acidez Lewis /μmol Py g ⁻¹			
<i>T</i> = 523 K	42	26	16
	<i>b</i> 71	23	21
	<i>c</i> 30	22	12
<i>T</i> = 623 K	37	25	15
	<i>b</i> 43	23	17
	<i>c</i> 13	14	5
<i>T</i> = 673 K	4	22	4
	<i>b</i> 27	21	13
	<i>c</i> 9	10	1

^a Acidez y distribución de fuerza ácida determinadas por espectroscopía IR de piridina a diferentes temperaturas de desorción

^b Valores determinados después de la etapa de calentamiento-acondicionamiento-estabilización (*T*_f = 923 K)

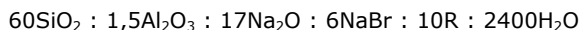
^c Valores determinados después de un experimento de reacción (*T* = 923 K; Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55; *TOS* = 1800 s). El catalizador fue regenerado (eliminación de coque) por calcinación durante 3 h en corriente de aire a *T* = 853 K

3.2.3 ZEOLITA IM-5

La zeolita IM-5 fue suministrada por el Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, sintetizada basándose en el procedimiento descrito por Benazzi et al.¹¹. La cristalización se llevó a cabo en condiciones estáticas a 448 K, empleando un autoclave de 60 mL de PTFE-acero inoxidable. El agente orgánico director de estructura empleado fue el 1,5-bis(metil-pirrolidín) pentano en su forma brómica (R).

El agente director de estructura fue sintetizado a partir de 1-metilpirrolidina y 1,5-dibromopentano, empleando acetona como agente solvente y bajo condiciones de reflujo.

Como reactivos se emplearon sílice amorfa (Aerosil 200, Degussa), aluminato sódico (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O , Carlo Erba), hidróxido sódico (98%, Prolabo), bromuro sódico (99%, Scharlau) y agua. La composición química del gel de síntesis fue la siguiente:



La cantidad de sílice requerida se adicionó a la disolución en medio acuoso del agente orgánico director de estructura bajo agitación constante. Posteriormente, una disolución acuosa de aluminato sódico, hidróxido sódico y bromuro sódico fue adicionada y la mezcla final agitada durante 30 min. Tras 10 días de calentamiento a 448 K en autoclave, el contenido se filtró y se lavó repetidamente con agua destilada. La muestra se secó durante toda una noche a 373 K y posteriormente se calcinó a 853 K durante 3 horas. Tras la calcinación, la muestra fue nuevamente doblemente calcinada con intercambios intermedios de NH_4Cl para obtener la forma ácida de la misma.

En la siguiente tabla se muestran las principales propiedades texturales, así como de acidez de este catalizador. Además, se indica cómo evolucionan algunas de ellas al someterlo a diferentes procesos.

Tabla 3.2.2 – Características del catalizador zeolítico IM-5^a

	IM-5	
Area superficial BET /m ² g ⁻¹	353	
	<i>c</i> 330	
Tamaño de cristal /μm	0,3	
Relación molar Si/Al (total)	16	
Acidez Brønsted /μmol Py g ⁻¹		
	<i>T</i> = 523 K	272
		<i>b</i> 217
		<i>c</i> 63
	<i>T</i> = 623 K	169
		<i>b</i> 139
		<i>c</i> 32
	<i>T</i> = 673 K	111
		<i>b</i> 49
	<i>c</i> 17	
Acidez Lewis /μmol Py g ⁻¹		
	<i>T</i> = 523 K	100
		<i>b</i> 79
		<i>c</i> 66
	<i>T</i> = 623 K	82
		<i>b</i> 68
		<i>c</i> 47
	<i>T</i> = 673 K	85
		<i>b</i> 61
	<i>c</i> 58	

^a Acidez y distribución de fuerza ácida determinadas por espectroscopía IR de piridina a diferentes temperaturas de desorción

^b Valores determinados después de la etapa de calentamiento-acondicionamiento-estabilización (*T*_f = 923 K)

^c Valores determinados después de un experimento de reacción (*T* = 923 K; Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55; *TOS* = 1800 s). El catalizador fue regenerado (eliminación de coque) por calcinación durante 3 h en corriente de aire a *T* = 853 K

3.2.4 ZEOLITAS IMPREGNADAS CON FÓSFORO

La impregnación con fósforo se ha llevado a cabo a partir de la zeolita original, variando el contenido en fósforo introducido entre un 0,5% y un 2% respecto de la masa total. Dicho fósforo procede de una disolución acuosa de la sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. El método de impregnación llevado a cabo, muy similar al empleado por Corma et al.¹², se describe a continuación:

La masa seleccionada de zeolita a impregnar se suspende en una disolución de agua «Milli-Q», conteniendo el compuesto de fósforo con una razón en masa líquido-sólido de 10. El contenido en fósforo se calcula en base al porcentaje en masa final de fósforo deseado en la zeolita. Dicha suspensión es evaporada lentamente (1 hora aproximadamente) en un evaporador rotativo a 333 K hasta sequedad. Posteriormente, la muestra es secada en estufa durante 2 horas más a 373 K y calcinada durante 3 horas a 773 K. El programa de calcinación seguido se muestra en la figura siguiente:

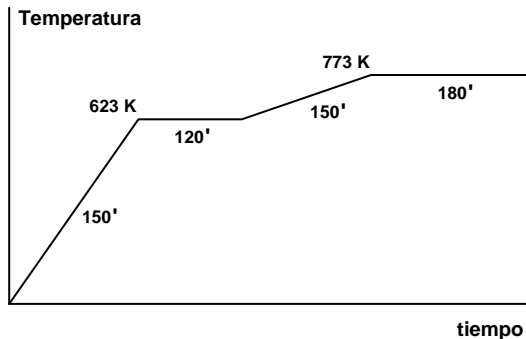


Figura 3.2.1 – Programa de calcinación de muestras impregnadas con fósforo

Las zeolitas impregnadas se denominarán con el nombre de la zeolita original de la que proceden seguido del contenido en fósforo (%masa) impregnado, indicado este último entre corchetes.

En la Tabla 3.2.3 se muestran propiedades básicas de algunas de las zeolitas impregnadas con fósforo, así como la nomenclatura de identificación adoptada.

Tabla 3.2.3 – Características de los catalizadores impregnados con fósforo^a

	Área superficial BET /m ² g ⁻¹	Acidez Brønsted ^b			Acidez Lewis ^b		
		523 K	623 K	673 K	523 K	623 K	673 K
ZSM-5(3020)[0,5% P]	363	152	76	22	42	33	31
^c	342	48	10	2	25	12	10
ZSM-5(3020)[1,5% P]	321	113	43	2	15	12	6
^c	322	62	25	6	26	12	10
ZSM-5(5020)[0,5% P]	395	174	107	55	21	16	15
ZSM-5(8020)[0,5% P]	382	130	71	7	11	8	4
IM-5[0,5% P]	324	194	118	65	54	46	49
^c	322	79	56	18	41	41	36
IM-5[1,5% P]	293	110	66	32	35	27	25
^c	304	78	34	22	29	19	24

^a Acidez y distribución de fuerza ácida determinadas por espectroscopía IR de piridina a diferentes temperaturas de desorción

^b Valores de acidez expresados en $\mu\text{mol Py g}^{-1}$

^c Valores determinados después de un experimento de reacción ($T = 923$ K; Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55; $TOS = 1800$ s). El catalizador fue regenerado (eliminación de coque) por calcinación durante 3 h en corriente de aire a $T = 853$ K

3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

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

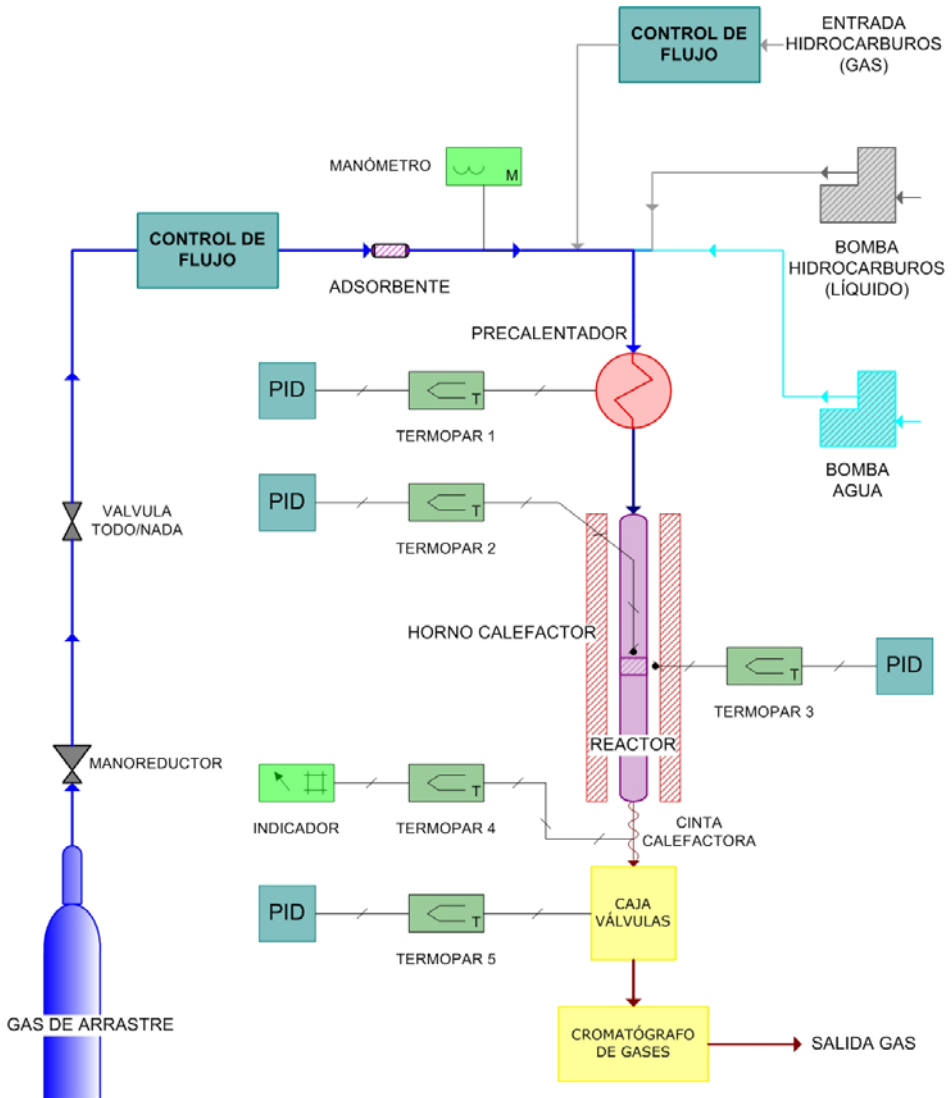


Figura 3.3.1 – Esquema del dispositivo experimental

3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

La alimentación de hidrocarburo puro en forma líquida se realiza mediante una bomba perfusora B.Braun Melsungen AG (Perfusor Secura FT) que permite la entrada del reactante con caudal constante. Este tipo de bomba ofrece la posibilidad de una selección continua de caudales que pueden variarse en el intervalo [0-99,9] mL h⁻¹ para la jeringa original. Con el fin de evitar la disgregación de la goma de la jeringa original, debido al efecto disolvente de los hidrocarburos, se procedió a la sustitución de la jeringa original por una jeringa Hamilton Gas Tight 1010-TEF LL con cilindro de vidrio y émbolo de teflón. La jeringa se halla conectada a una aguja Hamilton N722 mediante un tubo de teflón resistente al hidrocarburo.

Para la alimentación de hidrocarburos en estado gas, procedentes de cilindros a presión, se emplea un controlador de flujo másico Brooks 5850 TR. Este controlador permite regular el flujo de hidrocarburo, el cual se mezcla con la corriente de gas portador, previamente a la entrada en el vaporizador-precalentador.

La introducción de la corriente de agua se realiza en forma líquida empleando una bomba perfusora Cole Palmer 74900 series. Se utiliza una jeringa idéntica a la anterior para la introducción del agua. Las agujas de ambas jeringas perforan un septum de goma alojado en una de las tubulaturas laterales del vaporizador-precalentador.

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

3.3.2 VAPORIZADOR-PRECALENTADOR

Este dispositivo está construido en vidrio Pirex con dimensiones de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 250 mm de longitud. Posee en su base una placa porosa con el fin de soportar un relleno de anillos Rasching (5 mm x 5 mm). En su parte superior se encuentra el orificio correspondiente a una funda de vidrio centrada y longitudinal al propio vaporizador, que lleva alojada un termopar de

Chromel-Alumel para medir la temperatura en el interior de este dispositivo. Así mismo, posee en su parte superior y en posiciones laterales dos tubuladuras que permiten la entrada de helio y reactantes.

En su exterior lleva arrollado helicoidalmente una resistencia de Nichrome-Khantal de $9 \Omega \text{ m}^{-1}$ (63Ω) enfundada en abalorios de esteatita. Para disminuir las pérdidas energéticas, este dispositivo se aísla mediante una capa concéntrica de fibra cerámica. El controlador de temperatura (SB Ultra-Therm UA 300-420) se encuentra alojado en el panel general de control. Por su parte inferior, el vaporizador se halla conectado con el propio reactor mediante una unión esmerilada.

3.3.3 REACTOR

El reactor está construido en cuarzo con dimensiones de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 300 mm de longitud. En su parte superior está la unión esmerilada que conecta con el vaporizador-precalentador. El cuello de la unión se encuentra encintado con una resistencia (17Ω) conectada a la propia resistencia del vaporizador con el fin de evitar la condensación de los reactantes en dicho punto. Su parte inferior acaba en una pieza de transición cuarzo-vidrio-metal (9 mm-3/8") con una reducción terminal (3/8"-1/8") en acero inoxidable.

El lecho catalítico compuesto por la mezcla del catalizador y partículas de carburo de silicio (0,7 mm - 1,0 mm), que reduce, este último, los efectos térmicos provocados por la reacción endotérmica de craqueo, se encuentra soportado mediante una placa porosa situada a 150 mm de la base del horno de calefacción. El reactor lleva incorporado coaxialmente en su interior una funda de cuarzo que permite alojar un termopar de Chromel-Alumel hasta la altura de la placa porosa con el fin de medir la temperatura en el interior del lecho catalítico. En la Figura 3.3.2 se puede apreciar el diseño del reactor, con y sin lecho catalítico.

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



Figura 3.3.2 – Detalle del reactor con y sin el lecho catalítico

El control de la temperatura puede efectuarse, dependiendo de la selección en el panel de control, mediante el termopar situado en la funda de cuarzo en el interior del lecho catalítico, conectado a un controlador de temperatura RKC REX-P90, o bien, mediante el termopar situado sobre la pared del reactor, conectado a un controlador de temperatura RKC REX-P9.

Con el fin de determinar la sobrepresión existente en el sistema hay instalado un manómetro diferencial de mercurio conectado al tubo de entrada de He al vaporizador.

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

3.3.4 SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS

La caja de válvulas, que aloja las válvulas de gases y «multiloop», se sitúa inmediatamente debajo del reactor. Las válvulas de gases son de 6 vías, lo que permite enviar los gases directamente al exterior, o bien, hacerlos pasar previamente por el dispositivo de almacenamiento. Éste consiste en sendas válvulas «multiloop» de la firma Valco Instruments Co. Inc. Cada una presenta 8 bucles con una capacidad individual de 1 mL por bucle. Un accionador neumático controlado por el cromatógrafo gira las válvulas y confina muestra en el interior del bucle. La programación de una secuencia automática mediante el cromatógrafo permite la toma de muestras instantáneas a los tiempos de reacción fijados, mientras que el análisis de dichas muestras puede efectuarse con posterioridad, automáticamente de forma secuencial.

La caja de válvulas se encuentra aislada térmicamente, manteniendo la temperatura en el interior a través de un controlador automático (Tecnologic THP 48). Esta disposición compacta evita la toma de muestras de reacción con composición distorsionada, provocada mayoritariamente por los efectos difusivos de los componentes en líneas de conducción excesivamente largas y, por otra parte, minimiza las posibilidades de condensación de productos y reactante en puntos fríos.

La corriente procedente del reactor se trifurca, dando lugar a dos líneas de 1/16" de diámetro externo y a una tercera de 1/8". Esta última lleva los gases de reacción directamente al exterior, aunque lleva acoplada una válvula de aguja en su trayecto que nos permite regular la sobrepresión en el interior del sistema y el caudal por cada conducción, actuando como un «bypass» de la corriente total que sale del reactor. Las otras dos conducciones, van unidas al sistema de toma de muestra-inyección formado por el conjunto válvula de gases-válvula «multiloop» anteriormente descrito. Las salidas de este sistema van conectadas directamente al aparato de análisis (Cromatógrafo de gases Varian 3400).

Mediante este compacto dispositivo, se 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.

3.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS

Los productos de reacción se han analizado mediante cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo utilizado ha sido un Varian 3400 provisto de dos detectores en paralelo. Un detector de conductividad térmica (TCD), utilizado para la determinación del hidrógeno, y otro de ionización de llama (FID) para la determinación de los restantes productos de reacción. El cromatógrafo va provisto de una electroválvula criogénica para la inyección de CO₂ líquido, con el fin de obtener condiciones de temperatura subambiente y mejorar la separación de los compuestos analizados. La separación se ha realizado mediante una columna capilar de sílice fundida de alta resolución Petrocol DH, de 100 m de longitud de la firma Supelco (0,25 mm diámetro interno, 0,5 μm de espesor de película). Para la determinación del hidrógeno se ha empleado una columna empacada de acero inoxidable, firma Supelco, de 2 m de longitud y 1/8" de diámetro externo con un relleno de HayeSep D 80/100.

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

Flujo de helio (Columna):	2,0 mL min ⁻¹
Presión (Cabeza columna):	43,5 psi (3,00·10 ⁵ N m ⁻²).
Flujo de helio («Make-up»):	30 mL min ⁻¹ (en cada detector).
Flujo de hidrógeno:	26 mL min ⁻¹
Flujo de aire:	320 mL min ⁻¹
Relación de «split»:	(1:40) 80 mL min ⁻¹
Temperatura inicial:	248 K
Tiempo inicial:	7 min
Rampa calentamiento:	8 K min ⁻¹
Temperatura final:	523 K
Tiempo final:	8,73 min
Temperatura inyector:	533 K
Temperatura detector:	453 K
Temperatura auxiliar:	553 K
Temperatura caja válvulas:	523 K

El cromatógrafo tiene conectado un integrador Varian 4400 capaz de registrar las dos señales de salida de los detectores a la vez que integra el área correspondiente a cada pico del análisis cromatográfico del detector FID, para, una vez finalizado, reproducir el cromatograma registrado del detector TCD.

En la Tabla 3.4.1 se muestran, para un experimento concreto, los productos identificados así como sus tiempos de retención (t_r) y las sensibilidades relativas (SR) del detector FID a dichos productos¹³. En la Figura 3.4.1 aparece el cromatograma correspondiente a dicho experimento.

Para la determinación del hidrógeno se hizo uso de los análisis obtenidos con el detector TCD. En la Tabla 3.4.2 se muestran los productos identificados así como sus tiempos de retención y factores de peso (WF) para este detector¹³. El factor de peso del hidrógeno se obtuvo a partir de una calibración realizada con patrones.

Tabla 3.4.1 – Tiempos de retención (t_r) y sensibilidades relativas (SR) de los compuestos identificados en el detector de ionización de llama (FID)

COMPUESTO	t_r /min	SR	COMPUESTO	t_r /min	SR
Metano	5,67	0,97	Ciclopentano	20,10	1,04
Etileno	5,83	1,02	1,5 Hexadieno	20,90	1,00
Etano	5,95	0,97	1 Hexeno	21,37	0,99
Propileno	6,94	1,00	n-Hexano	21,85	1,03
Propano	7,09	0,98	t-2 Hexeno	22,09	1,00
Propadieno	7,97	1,00	2 Metil 2 Penteno	22,19	1,00
Propino	8,55	1,00	3 Metil t-2 Penteno	22,70	1,00
i-Butano	9,36	1,00	2,2 Dimetil Pentano	22,92	1,02
i-Buteno	10,67	1,00	2,4 Dimetil Pentano	23,11	1,02
1 Buteno	10,72	1,00	2,3,3 Trimetil 1 Buteno	23,25	1,00
1,3 Butadieno	10,91	1,00	3,4 Dimetil 1 Penteno	23,41	1,00
n-Butano	11,18	1,03	Benceno	23,89	1,12
t-2 Buteno	11,84	1,00	3 Metil Hexano	24,84	1,02
c-2 Buteno	12,66	1,00	n-Heptano	25,67	1,00
3 Metil 1 Buteno	14,55	1,00	Tolueno	27,65	1,07
i-Pentano	15,53	1,05	n-Octano	28,93	0,97
1 Penteno	16,43	1,00	Etil Benceno	30,59	1,03
2 Metil 1 Buteno	16,81	1,00	m,p-Xilenos	30,83	1,03
n-Pentano	17,02	1,04	Etenil Benceno	31,40	1,00
Isopreno	17,26	1,00	o-Xileno	31,58	1,02
t-2 Penteno	17,49	1,00	n-Nonano	31,84	0,98
c-2 Penteno	17,89	1,00	1 Etil 3 Metil Benceno	33,42	1,01
2 Metil 2 Buteno	18,11	1,00	1,2,4 Trimetil Benceno	34,32	0,97
t-1,3 Pentadieno	18,26	1,00	n-Decano	34,49	1,00
3 Metil 1,2 Butadieno	18,67	1,00	1,2,3,4 Tetrametil Benceno	38,44	1,00
4 Metil 1 Penteno	19,61	1,00	n-Dodecano	39,27	1,00

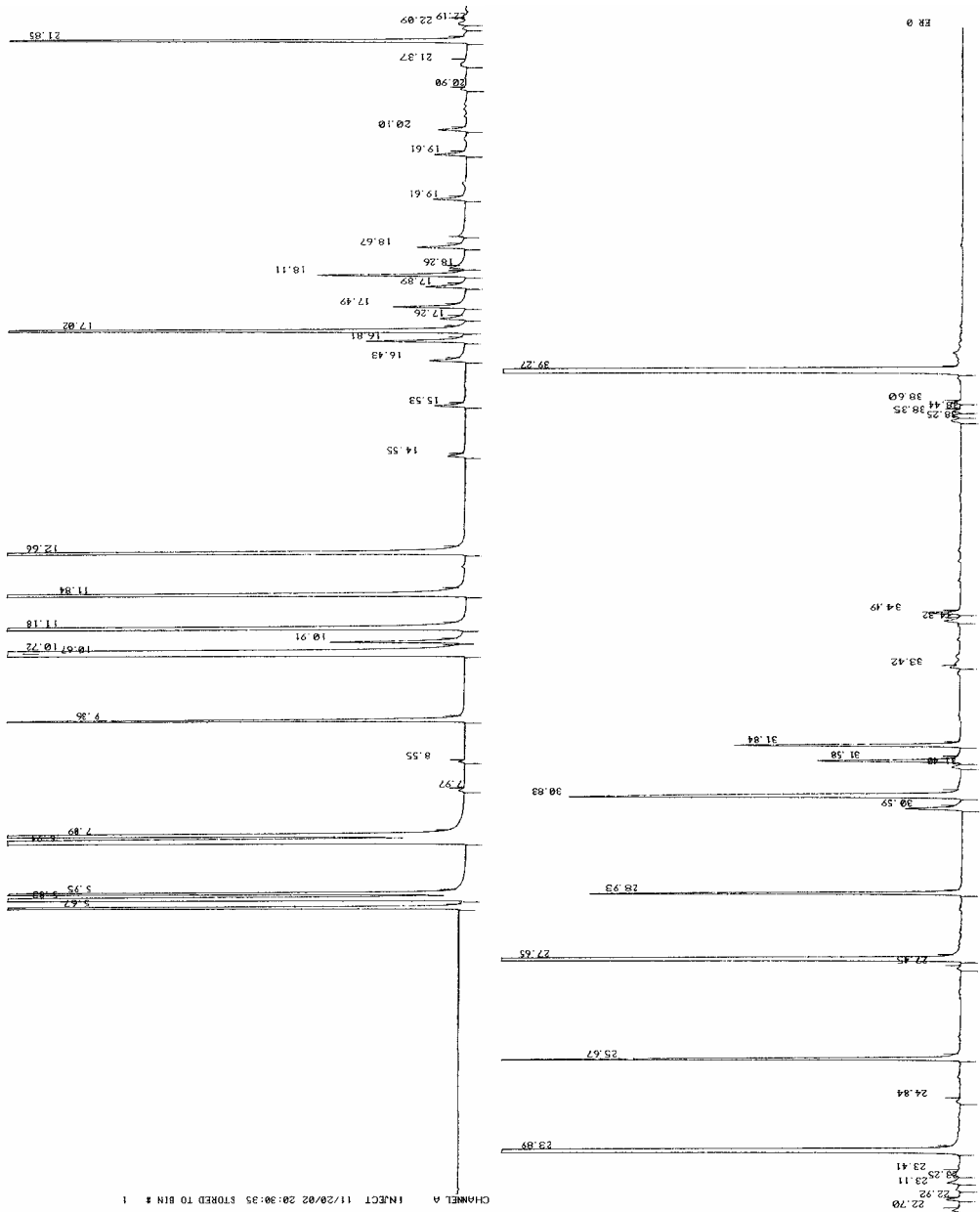


Figura 3.4.1 – Cromatograma del FID

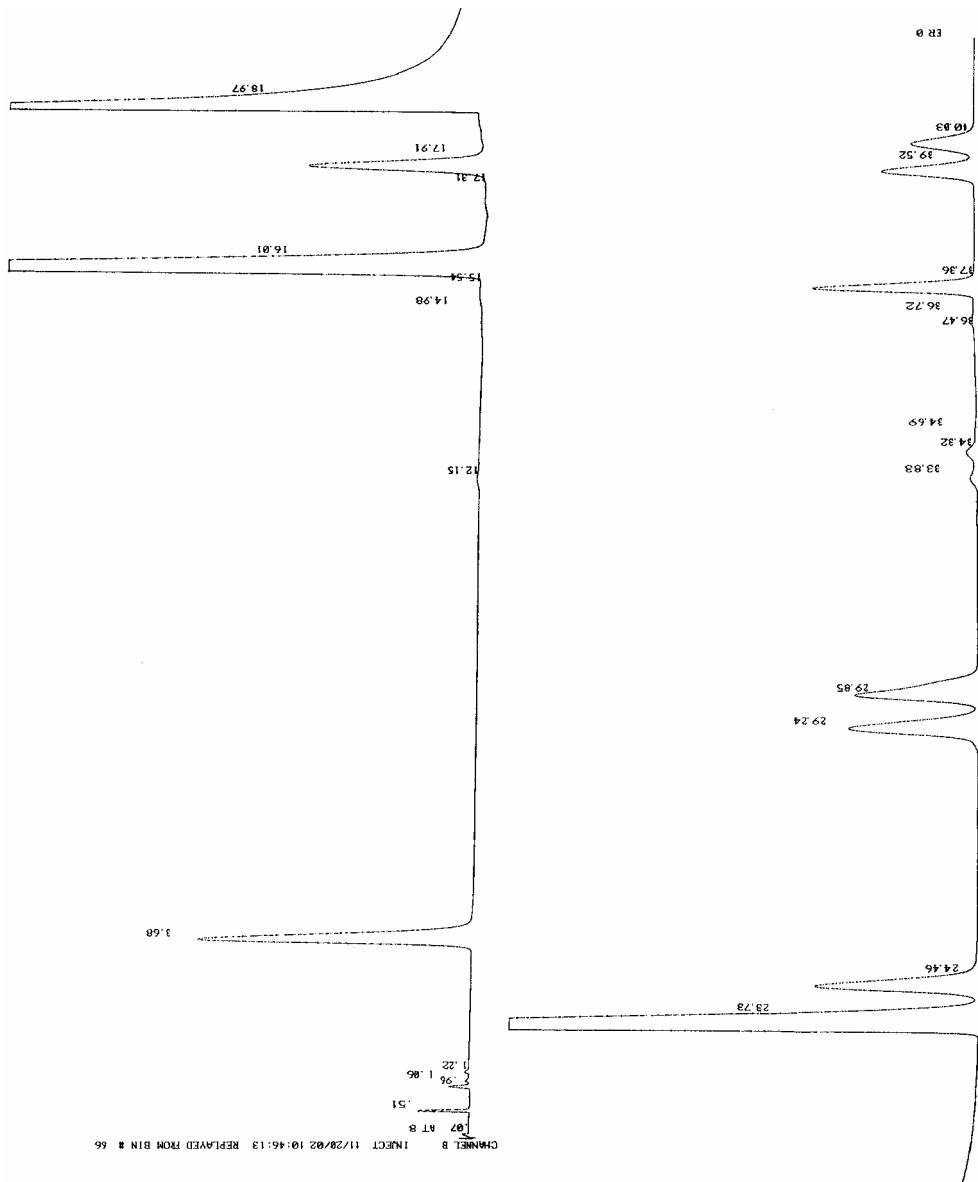


Figura 3.4.2 – Cromatograma del TCD

Tabla 3.4.2 – Tiempos de retención (t_r) y factores de peso (WF) de los compuestos identificados en el detector de conductividad térmica (TCD)

COMPUESTO	t_r /min	WF	COMPUESTO	t_r /min	WF
Hidrógeno	0,51	2,570	Etano	17,91	0,590
Metano	3,68	0,450	Propileno	23,73	0,652
Etileno	16,01	0,585	Propano	24,46	0,680

3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El dispositivo descrito anteriormente se modela matemáticamente, en cuanto al sistema de reacción, como un reactor integral de lecho fijo con flujo constante de alimentación y régimen de circulación en flujo de pistón.

Previamente a la obtención de datos representativos, se realizaron un conjunto de pruebas con el fin de optimizar la funcionalidad de las modificaciones realizadas en el dispositivo original a la vez que se determinaron las nuevas condiciones de operación óptimas.

3.5.1 CAUDALES DE ALIMENTACIÓN

Junto con la inyección de hidrocarburo y agua (en aquellos experimentos que así lo requieran) se alimenta una corriente de helio que hace las veces de diluyente y portador.

Dadas las características del montaje experimental, el cual presenta conducciones muy estrechas, aparecen limitaciones para la selección de caudales elevados tanto del hidrocarburo, agua y gas portador, debido a las sobrepresiones alcanzadas en el interior del reactor. Tras múltiples ensayos, y teniendo en cuenta que se van a realizar experimentos en presencia de proporciones diversas de agua, los caudales de helio (1 atm y 298 K) y agua seleccionados de forma conjunta, en los diferentes experimentos, han sido los siguientes:

Tabla 3.5.1 – Caudales volumétricos de los diluyentes. Tipos de experimentos

Tipo de experimento	Q_{He} /mL min ⁻¹	Q_{Agua} /mL h ⁻¹	Relación molar (He:HC:H ₂ O)
Tipo I	323,6	0,00	14,54:1,00:0,00
Tipo II	261,8	2,78	11,77:1,00:2,78
Tipo III	200,0	5,56	8,99:1,00:5,55

La alimentación del hidrocarburo en fase líquida se realiza con caudales volumétricos que dependen del tipo de reactante empleado, Tabla 3.5.2, para conseguir la composición fija de hidrocarburo a la entrada del reactor (fracción molar $x_{P_0} = 0,064$).

Tabla 3.5.2 – Caudales volumétricos de alimentación de hidrocarburo

Reactante	Q_{HC} /mL h ⁻¹
n-Pentano	6,40
n-Hexano	7,27
n-Heptano	8,14
n-Decano	10,83
n-Dodecano	12,64

3.5.2 TEMPERATURAS

Dado el objetivo del estudio planteado, las temperaturas de reacción seleccionadas han abarcado el rango de 673 K a 973 K, el cual incluye las temperaturas que se alcanzan tanto en las unidades convencionales de FCC como el de las unidades que trabajan con mayor severidad. Por otra parte, y dado que se alcanzan temperaturas relativamente altas, se ha medido la temperatura a lo largo del lecho catalítico para estudiar la posible existencia de gradientes axiales, observando la ausencia significativa de los mismos debido, fundamentalmente, a las reducidas dimensiones del reactor y al sistema de control de temperaturas.

La temperatura del vaporizador-precalentador debe ser suficiente para vaporizar tanto el reactante como el agua y llevar la mezcla de gases, junto con el gas portador, a una temperatura adecuada. Dicha temperatura se fijó en 753 K.

Como se puede ver en la Figura 3.3.1, tras el reactor existe una pequeña conducción de tránsito enrollada con una cinta calefactora, manteniendo dicha cinta una temperatura próxima a 523 K. Tras esta conducción aparece la caja de válvulas cuya temperatura se fijó también en 523 K.

Teniendo en cuenta que las condiciones más desfavorables para que se produzca una condensación se darían con la alimentación del reactante menos volátil, el n-Dodecano, que posee una temperatura de condensación normal de 489,5 K, que los productos detectados tras la reacción presentan temperaturas de ebullición inferiores a la de este reactante y que, además, la muestra se encuentra diluida con un portador (He y/o H₂O) en una alta proporción molar, se puede concluir que difícilmente se producirá condensación de los vapores. No se ha encontrado ninguna evidencia de dicha condensación durante la realización del presente trabajo.

3.5.3 PRUEBAS DE DIFUSIÓN

Si se quiere determinar de forma fiable las propiedades de un catalizador, las condiciones de operación deben garantizar que los experimentos catalíticos se desarrollen bajo un régimen controlado únicamente por la propia reacción química y no por otros procesos, tales como los procesos físicos de difusión de reactantes y productos dentro y fuera de la partícula catalítica, esto es, difusión externa e interna respectivamente.

❖ Difusión externa

El posible control en la velocidad global por efectos de difusión externa se da cuando el catalizador no recibe la cantidad de reactante que es capaz de transformar en dichas condiciones de reacción. Esto conlleva el aumento del espesor de la película gaseosa alrededor de la superficie externa del catalizador y la consiguiente disminución del coeficiente de transferencia de materia. Este hecho provoca un gradiente de concentraciones alrededor de la partícula actuando como una resistencia a la transferencia de materia. Por otra parte, la presencia de inertes puede acentuar este efecto.

Un procedimiento para descartar el control por difusión externa consiste en efectuar experimentos catalíticos en los que se mantiene el tiempo de contacto pero se varía la velocidad lineal de paso del gas. Este aumento de la velocidad lineal del gas disminuye el espesor de la película alrededor de la interfase, disminuyendo dicho efecto.

En el presente trabajo las pruebas se llevaron a cabo sobre diversos catalizadores y reactantes, especialmente con aquellos que presentaban mayor actividad, ya que en estas condiciones los efectos de difusión externa son más acentuados.

De los resultados obtenidos se puede concluir que los caudales volumétricos de alimentación utilizados (Tablas 3.5.1 y 3.5.2) no provocan control en la velocidad global por efectos difusivos externos, dado que mayores velocidades lineales de los gases (mayores caudales volumétricos manteniendo el tiempo de contacto) ofrecen conversiones y selectividades similares.

❖ Difusión interna

El posible control en la velocidad global por efectos de difusión interna ocurre cuando los gránulos de catalizador son grandes o el diámetro de los poros de acceso es pequeño, con lo que la velocidad de transporte a través del catalizador es más pequeña que la velocidad de reacción potencial en los centros activos.

Un procedimiento típico para comprobar la existencia de este control difusional consiste en realizar experimentos variando el tamaño de partícula del catalizador. De este modo se puede determinar el tamaño de partícula a partir del cual el control por difusión interna se produce.

Los ensayos realizados, al igual que se hizo para el estudio de la difusión externa, se han llevado a cabo con los catalizadores y reactantes más activos.

De los resultados se puede concluir que un tamaño de partícula comprendido en el intervalo 0,3 mm – 0,5 mm no provoca control de la difusión interna de la partícula, ya que tamaños más pequeños ofrecen conversiones y selectividades semejantes bajo las mismas condiciones de operación.

3.6 DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO

3.6.1 CARGA DEL REACTOR

Inicialmente se introduce una carga de 0,5 g de carburo de silicio (CSi) tamizado a un tamaño de partícula 0,7 mm – 1 mm libre de catalizador en el reactor que hace la función de soporte para el lecho catalítico.

El reactor se carga con la cantidad requerida de catalizador tamizado (0,3 mm – 0,5 mm). Para mejorar la conductividad en el seno del lecho catalítico y reducir los efectos térmicos provocados por la reacción endotérmica de craqueo, el catalizador se diluye con 1,5 g de CSi. Además, se pretende conseguir la mayor homogeneidad posible en la distribución del catalizador y el CSi y minimizar así la formación de caminos libres de catalizador. Esta distribución da como resultado una altura de la zona de reacción catalítica aproximada de 15 mm.

Finalmente, se adiciona la cantidad de carburo de silicio suficiente para rellenar el resto del volumen superior del reactor, con lo que se minimiza el volumen muerto del dispositivo experimental y el efecto de procesos reactivos de tipo térmico.

Preparado el reactor, se acopla en el interior del horno de calefacción y se conecta al precalentador y al cromatógrafo.

3.6.2 ACONDICIONAMIENTO–ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

El acondicionamiento del catalizador se efectúa bajo una corriente de 100 mL min⁻¹ de He (1 atm, 298 K), siguiendo el programa de temperaturas mostrado en la Figura 3.6.1. Durante dicho acondicionamiento, el control de temperatura se efectuó mediante la lectura sobre la pared del reactor, a fin de evitar oscilaciones acusadas de temperatura debido al retraso dinámico ejercido por el propio reactor.

Una vez finalizado el proceso de acondicionamiento, si la temperatura de la reacción era distinta a la de 923 K (temperatura alcanzada tras el proceso de acondicionamiento en el interior del reactor), éste se enfriaba de manera controlada hasta dicha temperatura de reacción. Únicamente en el caso de temperaturas de reacción superiores a 923 K, el proceso de acondicionamiento se prolongaba hasta

alcanzar dicho valor final con la misma velocidad de calentamiento que la de la última etapa.

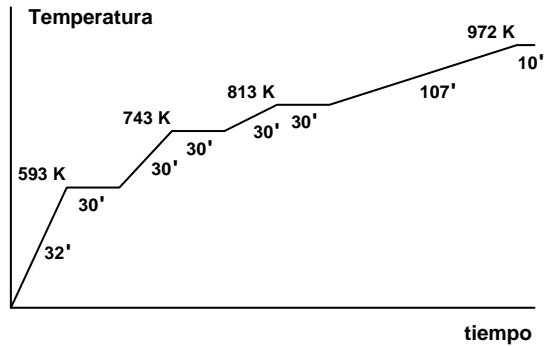


Figura 3.6.1 – Acondicionamiento catalítico. Programa de temperaturas

Al mismo tiempo que se acondicionaba el catalizador se procedía al calentamiento del vaporizador-precalentador, cuya temperatura final era de 753 K, tal como se ha descrito anteriormente. También se procedía a conectar la cinta calefactora de la conducción de tránsito.

3.6.3 REACCIÓN

Finalizado el proceso de acondicionamiento del catalizador, se pasa a controlar la temperatura del reactor a través de la sonda del interior del lecho catalítico, para disponer de una respuesta más rápida del sistema calefactor frente a variaciones de la temperatura provocadas por la endotermicidad de la reacción de craqueo.

Fijado el flujo de gas portador en el valor adecuado en función del experimento a realizar y estabilizadas las temperaturas, se procede a la alimentación de los distintos reactivos líquidos, agua e hidrocarburo, cuyos caudales volumétricos dependen tanto del tipo de ensayo como del hidrocarburo empleado.

Tanto el hidrocarburo como el agua, en caso de emplearla, se vaporizan en el vaporizador-precaldador y, junto con el portador, se precaldan hasta 753 K. Los gases siguen hacia el reactor donde adquieren la temperatura final de reacción seleccionada y reaccionan sobre el catalizador.

Tras el reactor, los gases pasan a través de la conducción de tránsito y llegan a la caja de válvulas llenando el primer bucle de las válvulas «multiloop». Un detector indica la llegada de la primera muestra de reacción correspondiente al tiempo cero de reacción. A partir de este instante y mediante una secuencia programada sobre el propio cromatógrafo, las válvulas giran sucesivamente confinando las muestras de reacción correspondientes a los tiempos 0, 6, 18, 39, 120, 600 y 1800 segundos (experimento típico).

Finalizada la reacción, se detiene la alimentación de los reactivos líquidos y se deja pasar helio con el fin de limpiar el sistema a la vez que se desconectan los sistemas calefactores del precaldador y reactor.

Paralelamente se procede al análisis de las muestras retenidas en las válvulas «multiloop» mediante otro programa secuencial de inyección en el cromatógrafo.

3.7 CÁLCULOS Y BALANCES

Los detectores de ionización de llama (FID) y de conductividad térmica (TCD) del cromatógrafo producen señales proporcionales a la cantidad de muestra detectada, la cual queda representada por el área encerrada bajo el pico de las cromatografías determinado por el integrador. Estas áreas deben corregirse mediante factores de respuesta, debido a la variación de la respuesta en función del producto. Estos factores de corrección son independientes de la temperatura, del tipo y flujo de gas portador y de la concentración de productos¹³.

En el caso del detector de ionización de llama, las áreas se deben dividir por la sensibilidad relativa del compuesto (Tabla 2.2) para obtener el área real (Ec. (3.4)):

$$A_{C_j} = \frac{A_j}{SR_j} \quad (3.4)$$

donde:

A_{C_j}	Área corregida del compuesto j en el FID
A_j	Área del compuesto j en el FID
SR_j	Sensibilidad relativa del compuesto j

Mientras que en el detector de conductividad térmica, las áreas deben ser multiplicadas por el factor peso con el fin de obtener el área real (Ec.(3.5)).

$$A'_{C_j} = A'_j \cdot WF_j \quad (3.5)$$

donde:

A'_{C_j}	Área corregida del compuesto j en el TCD
A'_j	Área del compuesto j en el TCD
WF_j	Factor de peso del compuesto j

El detector TCD se utiliza básicamente en esta investigación para la evaluación del hidrógeno, compuesto que no puede ser determinado mediante el detector FID. La razón másica de este componente, con respecto a otro tomado como referencia, se puede determinar para una muestra dada dividiendo el área corregida del hidrógeno

por el área corregida del compuesto de referencia. Esta razón másica, determinada mediante el TCD, debe mantenerse en el análisis efectuado mediante el FID. Este hecho posibilita la determinación del área hipotética del H₂ sobre el FID una vez conocida el área del compuesto de referencia en este detector (Ec. (3.6)).

$$A_{C_{H_2}} = \frac{A_{H_2} \cdot WF_{H_2}}{A_{REF} \cdot WF_{REF}} \cdot \frac{A_{REF}}{SR_{REF}} \quad (3.6)$$

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

La normalización de las áreas corregidas, incluida la correspondiente al hidrógeno, mediante la Ec. (3.7) suministra directamente la fracción másica de cada componente.

$$\omega_j(\%) = \frac{A_{C_j}}{\sum_{j=1}^s A_{C_j}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

donde:

$$\omega_j(\%) \quad \text{Fracción másica del compuesto } j$$

Las fracciones molares y los rendimientos másicos y molares se pueden obtener mediante las Ecs. (3.8) a (3.11) a partir de las fracciones másica.

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{j=1}^s \frac{\omega_j(\%)}{M_j}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

$$x_j(\%) = \frac{\omega_j(\%) \cdot \bar{M}}{M_j} \quad (3.9)$$

$$R_{mas_j}(\%) = \omega_j(\%) \quad (3.10)$$

$$R_{mol_j}(\%) = \frac{R_{mas_j}(\%) \cdot M_K}{M_j} \quad (3.11)$$

donde:

M_j	Masa molecular del compuesto j (g mol^{-1})
\overline{M}	Masa molecular media (g mol^{-1})
x_j (%)	Fracción molar del compuesto j
R_{mas_j} (%)	Rendimiento másico del producto j (g producto j obtenido/100 g reactante alimentado)
R_{mol_j} (%)	Rendimiento molar del producto j (mol producto j obtenido/100 mol reactante alimentado)
M_K	Masa molecular del reactante K

El grado de conversión instantáneo y las selectividades másicas y molares se pueden determinar mediante las Ecs. (3.12) a (3.14).

$$X(\%) = 100 - \omega_K(\%) \equiv \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S R_{\text{mas}_j}(\%) \quad (3.12)$$

$$S_{\text{mas}_j}(\%) = \frac{R_{\text{mas}_j}(\%) \cdot 100}{X(\%)} \quad (3.13)$$

$$S_{\text{mol}_j}(\%) = \frac{R_{\text{mol}_j}(\%) \cdot 100}{X(\%)} \quad (3.14)$$

donde:

ω_K (%)	Fracción másica de reactante K en la muestra
X (%)	Grado de conversión instantánea (g reactante K reaccionados/100 g reactante K alimentados) (mol reactante K reaccionados/100 mol reactante K alimentados)
S_{mas_j} (%)	Selectividad másica del producto j (g producto j obtenido/100 g reactante reaccionado)
S_{mol_j} (%)	Selectividad molar del producto j (mol producto j obtenido/100 mol reactante reaccionado)

Conocidas las selectividades molares y la fracción molar del reactante a la entrada del reactor, se puede calcular el factor de expansión de la reacción a través de las Ecs. (3.15) a (3.17).

$$\mathcal{E} = \delta \cdot x_{K_0} \quad (3.15)$$

$$\delta = \frac{S_{PF_{mol}} (\%) }{100} - 1 \quad (3.16)$$

$$S_{PF_{mol}} (\%) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K \\ j \neq \text{Coque}}}^S S_{mol_j} (\%) \quad (3.17)$$

donde:

\mathcal{E}	Coefficiente de expansión volumétrico
x_{K_0}	Fracción molar de reactante K a la entrada del reactor
δ	Coefficiente δ (incremento mol/mol reactante reaccionado)
$S_{PF_{mol}} (\%)$	Suma de selectividades molares de productos (mol producto obtenido/100 mol reactante reaccionado)

Por otra parte, los balances atómicos de carbono e hidrógeno se pueden determinar a partir de las selectividades molares de productos, haciendo uso de las Ecs. (3.18) y (3.19), que determinan la selectividad a carbono e hidrógeno respectivamente, en la corriente de salida del reactor.

$$Sel C = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S S_{mol_j} (\%) \cdot N_{C_j} \cdot \frac{1}{100} \quad (3.18)$$

$$Sel H = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq K}}^S S_{mol_j} (\%) \cdot N_{H_j} \cdot \frac{1}{100} \quad (3.19)$$

donde:

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

Los balances de los elementos se cumplen satisfactoriamente si el resultado de las operaciones mostradas en las Ecs. (3.18) y (3.19) coincide con el número de átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente, de la molécula reactante.

En la Tabla 3.7.1 aparecen, para el análisis de una muestra, los resultados obtenidos mediante el empleo de una hoja de cálculo programada con Microsoft® Excel. Se pueden apreciar las distintas partes que la conforman, así como el resultado final de ajuste de los balances.

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

El coque es un producto de reacción que queda desgraciadamente adsorbido sobre el propio catalizador. Por otra parte, el H₂ resultante de la reacción no se determina con el detector de ionización de llama, siendo necesaria la utilización complementaria de un detector de conductividad térmica. Sin embargo, como tales productos, sus contribuciones deben ser cuantificadas en los balances totales y atómicos.

El diseño del dispositivo experimental permite realizar estudios en función del tiempo gracias a la toma de muestras en diferentes momentos de la reacción. Sin embargo, determinar experimentalmente la cantidad de coque depositado en un instante dado obligaría a paralizar la reacción en ese instante, entrando en conflicto con los propósitos generales del diseño. Ahora bien, dado que el coque es el único producto que no es evaluado por cromatografía, los balances atómicos no se cumplirán si se le ignora. Este problema se resuelve con el empleo de una subrutina matemática, mediante cálculos iterativos convergentes para la cantidad de coque depositada, a fin de cerrar los balances atómicos de los elementos. En aquellos casos en los que la producción de coque es insignificante, traduciéndose este fenómeno en una mínima pérdida de actividad catalítica, el hidrógeno puede someterse al cálculo iterativo, pudiendo contrastar, en este caso, el valor estimado con el valor experimental determinado mediante el detector TCD. Este caso es el que se corresponde, generalmente, con los catalizadores empleados en esta investigación, los cuales generan muy poca cantidad de coque.

Tabla 3.7.1 – Presentación de cálculos y balances

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2											
3											
4											
5	Fecha =	20-11-02									
6	Reactante No. =	6		Reactante =	C12						
7	Temp. (°C) =	650									
8	Cat. tipo =	CBV3020									
9	P reactor (mmHg) =	807									
10	Ov. HC liq. real (ml/h) =	12,5897									
11	Muestra No. # =	1									
12	Ov. H2O liq. real (ml/h) =	0									
13	T.O.S. (s) =	0									
14	Sobre pres. (mmHg) =	47		[cond. entrada reactor]							
15	Ov. [cond. stand.]										
16	He (ml/min) =	323,60		F mol. (mol/s) =	0,0000E+00		0,0000E+00		0,0000E+00		0,0000E+00
17	N2 (ml/min) =	0,00		m mas. (kg/s) =	2,2448E-04		0,0000E+00		1,5357E-05		0,0000E+00
18	O2 (ml/min) =	0,00		Qv vol. (m3/s) =	8,9890E-07		0,0000E+00		2,6159E-06		0,0000E+00
19	Aire (ml/min) =	0,00			1,6000E-05		0,0000E+00		1,0946E-06		0,0000E+00
20	Ov. liq. - perfu. pos. fijada			x mol =	0,9360		0,0000		0,0640		0,0000
21	HC - Braun (ml/h) =	46,40		x mas =	0,2557		0,0000		0,7443		0,0000
22	H2O - ColeParmer (ml/h) =	0,00		Propor. X (mol/mol HO) =	14,62		0,00		1,00		0,00
23				Propor. X (g/g HO) =	0,34		0,00		1,00		0,00
24				[P]o P. Pac. (mm Hg) =	755,327		0,0000		0,0000		51,673
25				[C]o Conc. (mol/m3) =	13,1312		0,0000		0,0000		0,8963
26											
27											
28				W/Fao (g cat. *s/mol HO) =	6618,22						
29				W*Caof/Fao (g cat. *s/m3) =	5655,50	[Tau. Tiempo másico o de contacto]					
30				[WHSV]-1 (g cat. *s/g HO) =	36,27						
31				WHSV (g HC/g cat./s) =	0,02613						
32											
33				V/Fao (Space Time) (m3*s/mol HO) =	1,6279						
34				V/(Fao*Caof)/Ove [Tau] (s) =	1,4624						
35											
36	COMPONENTE	AREA FID	AREA TCD	AREA.COR.	AREA CONSID.	x Mas. (%)	x Mol. (%)	Rend Mas. (%)	Rend Mol. (%)	Select. Más. (%)	Select Mol. (%)
37	H2		3924	9845	0,8162	14,7656	0,8162	68,9685	0,8162	0,8615	72,7948
38	N2			0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
39	O2			0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
40	CO		378	247	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
41	Metano	30106	69275	31037	31037	2,5731	5,8491	2,5731	27,3205	2,7158	28,8363
42	CO2	2962	2646	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
43	Etileno	243592	438975	238816	238816	19,7986	25,7370	19,7986	120,2145	20,8971	126,8639
44	Acetileno	0		0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
45	Etano	25431	44820	26218	26218	2,1735	2,6390	2,1735	12,3126	2,2941	12,9957
46	H2O	400301	495102	265807	400301	33,1863	28,7601	33,1863	134,3350	35,0275	141,7879
47	Propileno	56280	87179	57429	47,610	0,0099	3,9374	4,7610	18,3126	5,0252	19,4115
48	Propadieno	120		120	0,0099	0,0091	0,0091	0,0099	0,0423	0,1056	0,1046
49	Propino	103		103	0,0085	0,0078	0,0078	0,0085	0,0363	0,0871	0,0871
50	n-Butano	9909		9909	0,8215	0,5154	0,5154	0,8215	2,4075	0,8671	2,5411
51	i-Butano	56755		56755	4,7052	3,0692	3,0692	4,7052	14,2846	4,9652	15,0771
52	n-Pentano	37476		37476	3,1069	2,0194	2,0194	3,1069	9,4323	3,2793	9,9556
53	1,3-Butadieno	2372		2372	0,1966	0,1326	0,1326	0,1966	0,6193	0,2076	0,6536
54	1,3-Butadieno	37559		36465	3,0231	1,8968	3,0231	3,0231	8,8959	3,1908	9,3611
55	n-Butano	37334		29009	3,0951	2,0117	3,0951	3,0951	9,3965	3,2668	9,9179
56	1,2-Buteno	29009		29009	2,4049	1,5631	2,4049	2,4049	7,3012	2,5384	7,7063
57	c-2-Buteno	361		361	0,0299	0,0156	0,0299	0,0299	0,0727	0,0316	0,0767
58	3 Metil 1 Buteno										

Tabla 3.7.1 cont. I – Presentación de cálculos y balances

59	i-Pentano	649	618	618	0.0512	0.0259	0.0512	0.1210	0.0541	0.1277
60	2-Butino	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
61	1-Penteno	744	744	744	0.0617	0.0321	0.0617	0.1488	0.0651	0.1591
62	2-Metil 1-Buteno	2087	2087	2087	0.1730	0.0900	0.1730	0.4202	0.1826	0.4435
63	n-Pentano	18639	17922	17922	1.4858	0.7510	1.4858	3.5078	1.5682	3.7024
64	Isopreno	535	535	535	0.0444	0.0237	0.0444	0.1109	0.0468	0.1171
65	i-2-Penteno	1478	1478	1478	0.1225	0.0637	0.1225	0.2976	0.1283	0.3141
66	1-Pentino	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
67	c-2-Penteno	879	879	879	0.0729	0.0379	0.0729	0.1770	0.0769	0.1888
68	2-Metil 2-Buteno	3218	3218	3218	0.2668	0.1387	0.2668	0.6479	0.2816	0.6839
69	i-1,3-Pentadieno	257	257	257	0.0213	0.0114	0.0213	0.0533	0.0225	0.0562
70	3-Metil 1,2-Butadieno	1093	1093	1093	0.0906	0.0485	0.0906	0.2286	0.0956	0.2392
71	c-1,3-Pentadieno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
72	2,2'-Dimetil Butano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
73	2,3-Pentadieno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
74	4-Metil 1-Penteno	703	703	703	0.0583	0.0253	0.0583	0.1180	0.0615	0.1245
75	3-Metil 1-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
76	CicloPentano	595	572	572	0.0474	0.0247	0.0474	0.1152	0.0501	0.1216
77	2,3-Dimetil Etilano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
78	4-Metil c-2-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
79	2-Metil Pentano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
80	4-Metil i-2-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
81	1,5-Hexadieno	120	120	120	0.0089	0.0044	0.0089	0.0206	0.0105	0.0218
82	3-Metil Pentano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
83	2-Metil 1-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
84	1-Hexano	264	267	267	0.0221	0.0096	0.0221	0.0447	0.0233	0.0472
85	n-Hexano	11973	11624	11624	0.9637	0.4978	0.9637	1.9408	0.1722	2.0106
86	i(i)-3-Hexeno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
87	i-2-Hexeno	63	63	63	0.0052	0.0033	0.0052	0.0106	0.0065	0.0112
88	2-Metil 2-Penteno	202	202	202	0.0167	0.0073	0.0167	0.0389	0.0177	0.0383
89	3-Metil c-2-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
90	c-2-Hexeno	155	155	155	0.0129	0.0065	0.0129	0.0280	0.0136	0.0275
91	3-Metil i-2-Penteno	260	255	255	0.0211	0.0077	0.0211	0.0509	0.0223	0.0579
92	2,2-Dimetil Pentano	111	109	109	0.0090	0.0033	0.0090	0.0153	0.0085	0.0162
93	2,4-Dimetil Pentano	386	386	386	0.0295	0.0110	0.0295	0.0512	0.0312	0.0640
94	2,3,3-Trimetil 1-Buteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
95	2,2,3-Trimetil Butano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
96	3,4-Dimetil 1-Penteno	257	257	257	0.0213	0.0079	0.0213	0.0570	0.0225	0.0590
97	1-Metil CicloPentano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
98	Benceno	55005	49112	49112	4.0715	1.9008	4.0715	8.8795	4.2974	9.3711
99	3,3'-Dimetil Pentano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
100	CicloHexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
101	2-Metil Hexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
102	2,3-Dimetil Pentano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
103	3,4-Dimetil 2-Penteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
104	3-Metil Hexano	108	106	106	0.0088	0.0032	0.0088	0.0149	0.0083	0.0167
105	1-Hepteno	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
106	n/nd/b/ C7=	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
107	n-Heptano	9457	9457	9457	0.7840	0.2853	0.7840	1.3328	0.8275	1.4067
108	Metil CicloHexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
109	2,5-Dimetil Hexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
110	2,4-Dimetil Hexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
111	Tolueno	40584	37929	37929	3.1444	1.2445	3.1444	5.8131	3.3189	6.1356
112	2,3-Dimetil Hexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
113	2-Metil Heptano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
114	4-Metil Heptano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
115	3,4-Dimetil Hexano	0	0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 3.7.1 cont. III – Presentación de cálculos y balances

CALCULOS	20/11/2012	C12	Agrupamiento Fracciones		Cok. Mas. (%)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
			Rend. Mol. (%)	Cok. Mas. (%)								
M mol mediclija +pasl (g/mol) =		36,680	(nC1)	27,3205	(nC7)	1,3228						1,3689
M mol metil(Total) (g/mol) =		36,680	(nC2)	12,3126	(bC7)	0,0662						0,0882
g C. aliment. / g HC. aliment =		0,84616	(nC2=)	120,2146	(bC7)	0,0513						0,0000
g C. obten. / g total obten. =		0,84616	(nC3)	18,3912	(cC7)	0,0000						5,8131
g HC. aliment. / g total obten. =		1,00000	(nC3=)	134,4136	(A-C7)	5,8131						0,8946
Rend. Más. ó Mol. HC. alm. (%) =		94,74	(nC4)	8,8595	(nC8)	0,8946						2,1398
Conversión Total HC. alm. (%) =		94,74	(bC4)	2,4075	(bC8)	0,0000						0,4851
Al. C. Obten. [Excepto reactivos] / Al. C. Aliment. (%) =>			(bC4=)	26,7483	(bC8)	0,0000						0,9591
Conversiones a =>			(bC4=)	14,2846	(bC8)	0,0000						0,0647
Gases =		80,00	(bC5)	14,2846	(bC8)	0,0000						0,0287
% de Total =		84,44	(bC5=)	14,2846	(bC8)	0,0000						0,0000
Líquidos =		14,74	(bC5=)	14,2846	(bC8)	0,0000						0,0000
% de Total =		15,56	(bC5=)	14,2846	(bC8)	0,0000						0,0000
Cokeo =		0,00	(bC5=)	3,5078	(nC9)	0,4851						0,0000
% de Total =		0,00	(bC5=)	0,1210	(bC9)	0,0000						0,0000
Mol Prod Flu. Obten. Mol HC. Reacc. (%) =		487,45	(bC5=)	0,6777	(bC9)	0,0000						0,0000
Inc. Mol Flu. Mol Reac. (Delta) =		3,8745	(bC5=)	1,4784	(bC9)	0,0000						0,0000
Factor de expansión =		0,2481	(cC5)	0,1152	(A-C9)	0,0591						0,0000
Bal. C. (Al. C. Product. Olu. Molec. HC. Reacc.) =		12,0000	(bC6)	1,9048	(nC10)	0,0647						0,0000
Bal. H. (Al. H. Product. Olu. Molec. HC. Reacc.) =		29,0000	(bC6)	0,0000	(A-C10)	0,0287						0,0000
Bal. C. (Al. C. Obten. Molec. HC. Aliment.) =		12,0000	(bC6=)	0,0000	(pol. A-C10)	0,0000						0,0000
Bal. H. (Al. H. Obten. Molec. HC. Aliment.) =		29,0000	(bC6=)	0,0000	(nC11)	0,0000						0,0000
Rend. masico. Coku(g/g HC. Al.) =		0,0000	(cC6)	0,1775	(nC12)	94,7437						0,0000
Valuc. Formac. Coku. (g/s) =		0,0000E+00	(bC6=)	3,8785	(nC14)	0,0000						0,0000
			(A-C6)									66,9695

3.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J. «*Química analítica cualitativa*» Ed. Paraninfo, España (1985)
- ² Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
- ³ Gates, B.C. «*Catalytic Chemistry*», John Wiley & Sons, Inc., New York (1992)
- ⁴ Jacobs, P.A.; Uytterhoeven, J. *J. Catal.* **26**, 175 (1972)
- ⁵ Lindemann, R.; Zondel, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 788 (1977)
- ⁶ Emeis, C.A. *J. Catal.* **141**, 347 (1993)
- ⁷ Fierro, J.L.G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **57**, 1 (1990)
- ⁸ Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4889 (1980)
- ⁹ Lowenstein, W. *Amer. Mineral.* **39**, 92 (1942)
- ¹⁰ Klinowsky, J.K.; Thomas, J.M.; Fyfe, C.A.; Gobbi, G.C. *Nature* **296**, 553 (1982)
- ¹¹ Benazzi, E.; Guth, J.L.; Rouleau, L. *PCT WO 98/17581* (1998)
- ¹² Blasco, T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J. *J. Catal.* **237**, 267 (2006)
- ¹³ Dietz, W.A. *J. Gas Chromatog.* **5(2)**, 68 (1967)

4 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CRAQUEO TÉRMICO DE n-ALCANOS

4.1.1 CINÉTICA DE CRAQUEO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE VAPOR DE AGUA

En el Capítulo 1 de esta tesis se ha introducido, tal como Rice et al.^{1,2,3,4} mostraron, que los principales productos del craqueo térmico de alcanos lineales en fase gas a baja presión eran alcanos y alquenos lineales de bajo peso molecular. Así mismo, desarrollaron un mecanismo por radicales libres que daba cuenta de los principales productos formados.

Pese a la relativa complejidad de estos mecanismos de craqueo, la velocidad global de desaparición del reactante se representa habitualmente mediante una cinética de pseudo-primer orden^{5,6,7,8,9}. Este mecanismo se corresponde con un esquema reactivo monomolecular del tipo:



a través de R reacciones paralelas, de tal forma que la velocidad de la i -ésima reacción vendrá dada por:

$$\mathcal{R}_{i_T} = k_{i_T} C_P \quad (4.1)$$

donde:

k_{i_T} Constante cinética individual de la i -ésima reacción de craqueo térmico

C_P Concentración de parafina en la fase gas

La velocidad de desaparición de parafina por vía térmica vendrá dada por:

$$\mathfrak{R}_{P_T} = \sum_i^R \nu_{i_P} \mathfrak{R}_{i_T} \quad (4.2)$$

donde los coeficientes estequiométricos ν_{i_P} tienen todos ellos valor -1, dado el tipo de reacciones planteadas (primer orden). Con esto:

$$-\mathfrak{R}_{P_T} = \sum_i^R \mathfrak{R}_{i_T} = \sum_i^R k_{i_T} C_P = k_T C_P \quad (4.3)$$

donde:

k_T Constante cinética de craqueo térmico

Llevando a cabo la reacción en un reactor integral, donde se supone que el régimen de circulación se aproxima al ideal de flujo de pistón, se puede obtener una relación entre el grado de conversión y las variables de operación aplicando un balance microscópico de materia a un elemento diferencial de volumen de reactor:

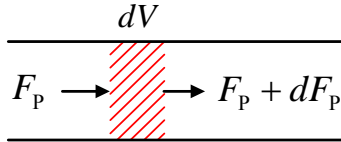


Figura 4.1.1 – Balance microscópico de materia

Bajo estas circunstancias, y considerando como término de generación únicamente el craqueo térmico, se cumple que:

$$dF_P = \mathfrak{R}_{P_T} dV \quad (4.4)$$

donde:

F_P Flujo molar de parafina en una sección del reactor

V Volumen total de reactor

Por otra parte, si definimos X como el grado de conversión referido a un componente clave en una sección cualquiera del reactor, el flujo molar de cualquier componente en dicha sección vendrá dado por:

$$F_j = F_{j_0} - F_{K_0} \frac{v_j}{v_K} X \quad (4.5)$$

donde:

F_{j_0} Flujo molar de componente j a la entrada del reactor

F_{K_0} Flujo molar de componente clave K a la entrada

Por tanto, a partir de la Ec. (4.5) se puede determinar el flujo molar de parafina alimentada en cualquier sección del reactor, considerando esta como componente clave, a través de la expresión:

$$F_P = F_{P_0} (1 - X) \quad (4.6)$$

donde:

F_{P_0} Flujo molar de parafina a la entrada del reactor

Derivando la ecuación anterior:

$$dF_P = -F_{P_0} dX \quad (4.7)$$

e igualando las Ecs. (4.4) y (4.7), para un proceso de craqueo térmico ($X=X_T$), y reordenando se obtiene:

$$-\mathfrak{R}_{P_T} = F_{P_0} \frac{dX_T}{dV} \quad (4.8)$$

donde X_T equivale a la conversión obtenida por un mecanismo de craqueo térmico.

Además de lo anteriormente descrito, en el estudio cinético se debe tener presente la variación de volumen originada por la propia reacción.

A partir de la Ec. (4.5) se puede determinar el flujo molar total en cualquier sección de un reactor como la suma de los flujos molares individuales en dicha sección:

$$F_t = \sum F_j = F_{t_0} + F_{K_0} \frac{\Delta v_j}{(-v_K)} X \quad (4.9)$$

donde:

F_{t_0} Flujo molar total a la entrada del reactor

En el caso que se considere que el comportamiento del gas se puede aproximar al de un gas ideal, es posible expresar el flujo molar en función del caudal volumétrico, la temperatura y la presión mediante la ecuación de estado de los gases ideales. Si se combina esta expresión con la Ec. (4.9) se obtiene:

$$\frac{p Q_v}{RT} = \frac{p_0 Q_{v_0}}{RT_0} + \frac{F_{K_0}}{F_{t_0}} \frac{p_0 Q_{v_0}}{RT_0} \frac{\Delta v_j}{(-v_K)} X \quad (4.10)$$

donde:

Q_v Caudal volumétrico total de gas

Si además se considera que se trabaja en un reactor isotermo e isóbaro, la Ec. (4.10) puede simplificarse en:

$$Q_v = Q_{v_0} + x_{K_0} Q_{v_0} \frac{\Delta v_j}{(-v_K)} X = Q_{v_0} \left(1 + x_{K_0} \frac{\Delta v_j}{(-v_K)} X \right) \quad (4.11)$$

donde:

x_{K_0} Fracción molar de componente clave a la entrada

En la ecuación anterior aparece el cociente $\Delta v_j / (-v_K)$, el cual representa el incremento de moles producido en la reacción por mol reaccionado de componente clave. Dicho cociente equivale, tal como se ha introducido en el capítulo anterior, al coeficiente δ . A su vez, el coeficiente de expansión volumétrico (ϵ) se determina a

partir de este coeficiente y la fracción molar de componente clave a la entrada del reactor (Ec. (3.15)).

$$\delta = \frac{\Delta v_j}{(-v_K)} \quad (4.12)$$

$$\varepsilon = \delta \cdot x_{K_0} \quad (3.15)$$

Por tanto, para el caso de un reactor isotermo e isobaro, y suponiendo comportamiento de gas ideal, el caudal volumétrico total de gas en el interior del reactor vendrá dado por:

$$Q_v = Q_{v_0} (1 + \varepsilon X) \quad (4.13)$$

Dividiendo la Ec. (4.6) por la Ec. (4.13) se puede obtener la concentración de reactante en la fase gas en función de su concentración inicial, el grado de conversión y el coeficiente de expansión volumétrico:

$$C_p = C_{p_0} \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \quad (4.14)$$

donde:

$$C_{p_0} \quad \text{Concentración de parafina a la entrada del reactor}$$

Para el caso de estudio, craqueo térmico de parafinas lineales, con una cinética de pseudo-primer orden e igualando las Ecs. (4.3) y (4.8) resulta:

$$F_{p_0} \frac{dX_T}{dV} = k_T C_p \quad (4.15)$$

Teniendo en cuenta la Ec. (4.14) y reordenando, se llega a:

$$\frac{dX_T}{d \left(\frac{V C_{p_0}}{F_{p_0}} \right)} = k_T \frac{(1 - X_T)}{(1 + \varepsilon X_T)} \quad (4.16)$$

El término $\frac{V C_{P_0}}{F_{P_0}}$ se define como el tiempo espacial ([Tiempo]):

$$\tau_V = \frac{V C_{P_0}}{F_{P_0}} = \frac{V}{Q_{v_0}} \quad (4.17)$$

Por tanto, la Ec. (4.16) puede reescribirse como:

$$\frac{dX_T}{d\tau_V} = k_T \frac{(1 - X_T)}{(1 + \varepsilon X_T)} \quad (4.18)$$

La integración de la Ec. (4.18) para todo el volumen del reactor V permite determinar el valor de la conversión térmica X_T a la salida de este, para la cinética de pseudo-primer orden considerada. Dicha integración da como resultado la siguiente expresión:

$$-\left[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_T) + \varepsilon X_T\right] = k_T \tau_V \quad (4.19)$$

En este trabajo, para las diferentes temperaturas ensayadas, tal como se ha comentado en el Capítulo 3, el gradiente axial de temperaturas es despreciable, por lo que no ha sido necesario realizar correcciones de gradiente de temperatura mediante el método de *volumen de reactor equivalente* propuesto por Hougen y Watson¹⁰, en el que se asume inicialmente una energía de activación y para la que se estudia su consistencia con los resultados experimentales.

Para llevar a cabo este estudio se han realizado numerosos experimentos de craqueo térmico, en presencia y ausencia de vapor de agua, modificando temperaturas, flujos molares, razones molares de la alimentación (He:HC:H₂O) así como el volumen del reactor (modificando la cantidad de carburo de silicio adicionado).

Los resultados se presentan en la Tabla 4.1.1 para el craqueo de n-heptano. Puede apreciarse como el aumento en τ_V implica sistemáticamente un incremento en la X_T , tal como se observa en los experimentos 2, 3 y 4 que mantienen constante tanto x_{p_0} como la relación molar de alimento a inertes y se incrementa el flujo molar

total de entrada. Por otra parte, si para x_{p_0} constante, manteniendo el flujo molar total de entrada constante (τ_V constante), se disminuye la proporción de vapor de agua (intercambiando vapor de agua por He) (Exp. 3, 5 y 6) la conversión es prácticamente la misma.

Tabla 4.1.1 – Conversión de n-heptano para el craqueo térmico en presencia y ausencia de vapor de agua a 923 K

Exp. #	Relación molar ^a	x_{p_0}	τ_V/s	\mathcal{E}	X_T
1	8,99:1,00:0,00	0,1001	1,32	0,2147	0,1226
2	8,99:1,00:5,55	0,0643	2,55	0,1448	0,2298
3	8,99:1,00:5,55	0,0643	1,28	0,1422	0,1189
4	8,99:1,00:5,55	0,0643	0,85	0,1423	0,0923
5	11,77:1,00:2,78	0,0643	1,28	0,1429	0,1193
6	14,54:1,00:0,00	0,0643	1,28	0,1433	0,1185
7	8,99:1,00:14,97	0,0401	1,59	0,0915	0,1341
8	8,99:1,00:14,97	0,0401	0,54	0,0895	0,0566

^a Relación molar: Helio, Hidrocarburo, Vapor de agua (He:HC:H₂O).

En la Figura 4.1.2 se han representado, acorde con la Ec. (4.19), los datos de la tabla anterior. Se puede observar una muy buena correlación de los valores incluyendo datos con mayor x_{p_0} y sin vapor de agua (Exp. 1), y datos con menor x_{p_0} y mayor proporción de vapor de agua (Exp. 7 y 8). Sobre la misma figura aparecen también los resultados para las temperaturas de 873 K y 973 K. Las correlaciones son igualmente buenas en estos casos.

De estos resultados se puede inferir que, para las condiciones de operación con las que se ha trabajado, queda justificada la utilización de una ecuación cinética de pseudo-primer orden y que, además, tanto el helio (inerte) como el vapor de agua pueden ser intercambiados sin alterar las conversiones obtenidas, actuando ambos como meros diluyentes.

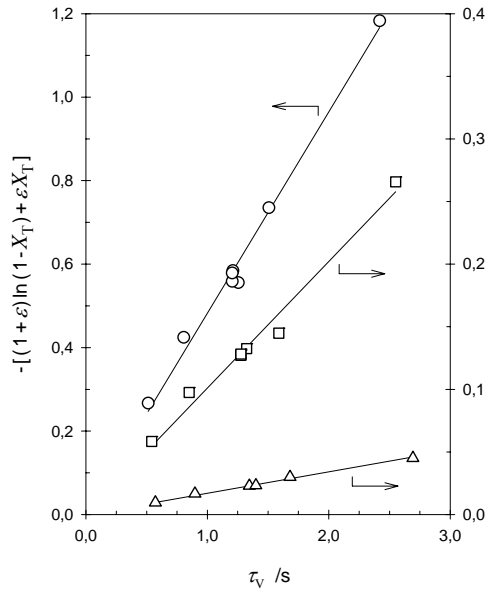


Figura 4.1.2 – Linealización del modelo de pseudo-primer orden Ec. (4.19)

Reactante: n-Heptano // T / K : 873 (Δ); 923 (\square); 973 (\circ)

El efecto de auto-inhibición por la pirólisis de n-parafinas sugerido por Murata y Saito¹¹ solo ha sido observado en esta investigación a elevados grados de conversión térmica ($X_T > 0,75$) obtenidos a elevadas temperaturas ($T > 973$ K) y grandes tiempos espaciales ($\tau_v > 3$ s). Se observa en estos casos una ligera caída de la constante cinética de craqueo térmico, en concordancia con lo propuesto por dichos autores para una parafina como el n-heptano. Sin embargo, para tiempos espaciales menores, este efecto, que podría enmascarar la determinación de las constantes cinéticas, no ha sido observado, tal como se muestra en la Figura 4.1.2.

De las correlaciones de la Figura 4.1.2 se obtienen las correspondientes constantes cinéticas globales de pseudo-primer orden para el craqueo térmico (k_T) de n-heptano a las temperaturas de 873 K, 923 K y 973 K que resultan ser de $1,71 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1,01 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $4,82 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

Asimismo, del ajuste de estos valores, acorde con la ecuación de Arrhenius, en la forma $\ln k_T$ vs. $1/T$ («Arrhenius plot»), se obtiene el factor pre-exponencial o factor de frecuencia, A_T , y la energía de activación, E_T , que resultan ser $2,22 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y $56,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. La energía de activación obtenida se encuentra dentro del intervalo de valores existentes en la literatura para el craqueo térmico de n-heptano^{7,9,12,13,14}, los cuales abarcan aproximadamente desde $45,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ hasta $64,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4.1.2 EFECTO DE LA LONGITUD DE LA CADENA DE REACTANTE

Se ha estudiado el efecto de la longitud de la cadena de reactante en la actividad de craqueo térmico. En concreto, los reactantes objeto de estudio han sido alcanos lineales como el n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-decano y n-dodecano.

En la Figura 4.1.3 se muestran los valores de la constante cinética de craqueo térmico obtenida a 923 K en función del número de átomos de carbono del alcano utilizado (CN).

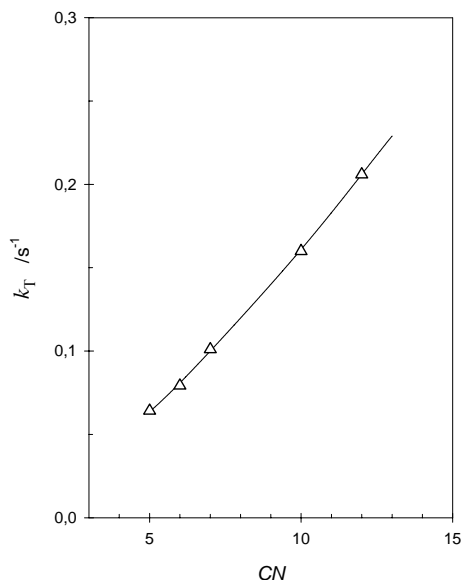


Figura 4.1.3 – Craqueo térmico. Efecto de la longitud de la cadena a 923 K

Como puede apreciarse, el valor de la constante cinética aumenta conforme lo hace la longitud de la cadena del hidrocarburo alimentado. Se observa, tal como se describe en la literatura^{15,16}, que los hidrocarburos de cadena larga craquean más fácilmente que los de cadena corta, por lo que requerirán menores temperaturas o menores tiempos espaciales para alcanzar grados de conversión equivalentes.

4.1.3 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS

Se ha llevado a cabo en esta tesis el estudio de los efectos de la temperatura y el tiempo espacial sobre los rendimientos y selectividades de productos para el craqueo térmico de *n*-heptano. Como productos mayoritarios aparecen etileno, metano, propileno e hidrogeno; en menor proporción aparecen 1-buteno, etano, 1-penteno, 1-hexeno y 1,3-Butadieno; y como productos minoritarios propano, 2-butenos, 2-pentenos, *n*-butano, propadieno, pentadienos, hexadienos, 2-butino y propino. Esta distribución de productos está acorde con un mecanismo radicalario clásico de craqueo térmico y concuerda con otras presentadas en la literatura⁹.

Los rendimientos molares así como las curvas de selectividad asociadas para los productos mayoritarios se muestran en la Figura 4.1.4. En estas gráficas aparecen series de puntos (rendimientos molares) para experimentos llevados a cabo a una misma temperatura (con y sin presencia de vapor de agua) para los que los grados de conversión fueron variados modificando τ_V . Así mismo, se han realizado series a distintas temperaturas.

Para una mejor comprensión del significado de este tipo de representaciones, en el Apéndice de esta tesis se describe el desarrollo teórico de su obtención, así como las implicaciones que la forma y evolución de las mismas conllevan (Apartado 6.1).

En las gráficas se observa como el rendimiento de los productos depende de la conversión alcanzada, si bien, no se encuentra influido ni por la temperatura ni por la proporción de vapor de agua ni por el tiempo espacial τ_V empleados para alcanzar dicho nivel de conversión, resultando así una única curva de selectividad para cada uno de los productos obtenidos.

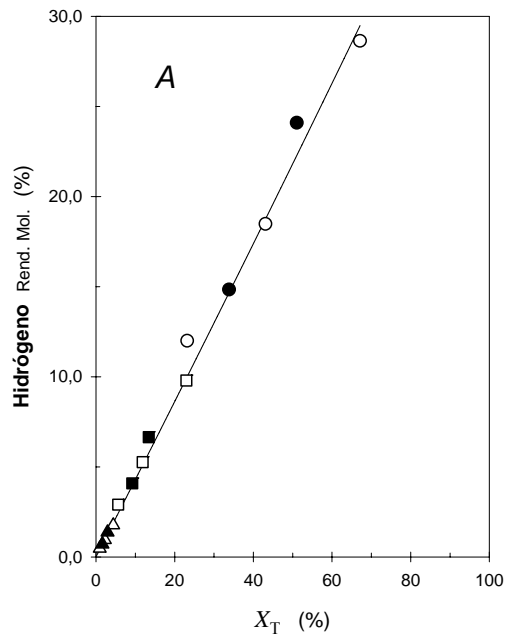


Figura 4.1.4 – Rendimientos molares en el craqueo térmico de n-heptano

X_T : grado de conversión térmico

T /K: 873 (Δ, \blacktriangle); 923 (\square, \blacksquare); 973 (\circ, \bullet)

Presencia de vapor (Δ, \square, \circ) // Ausencia de vapor ($\blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

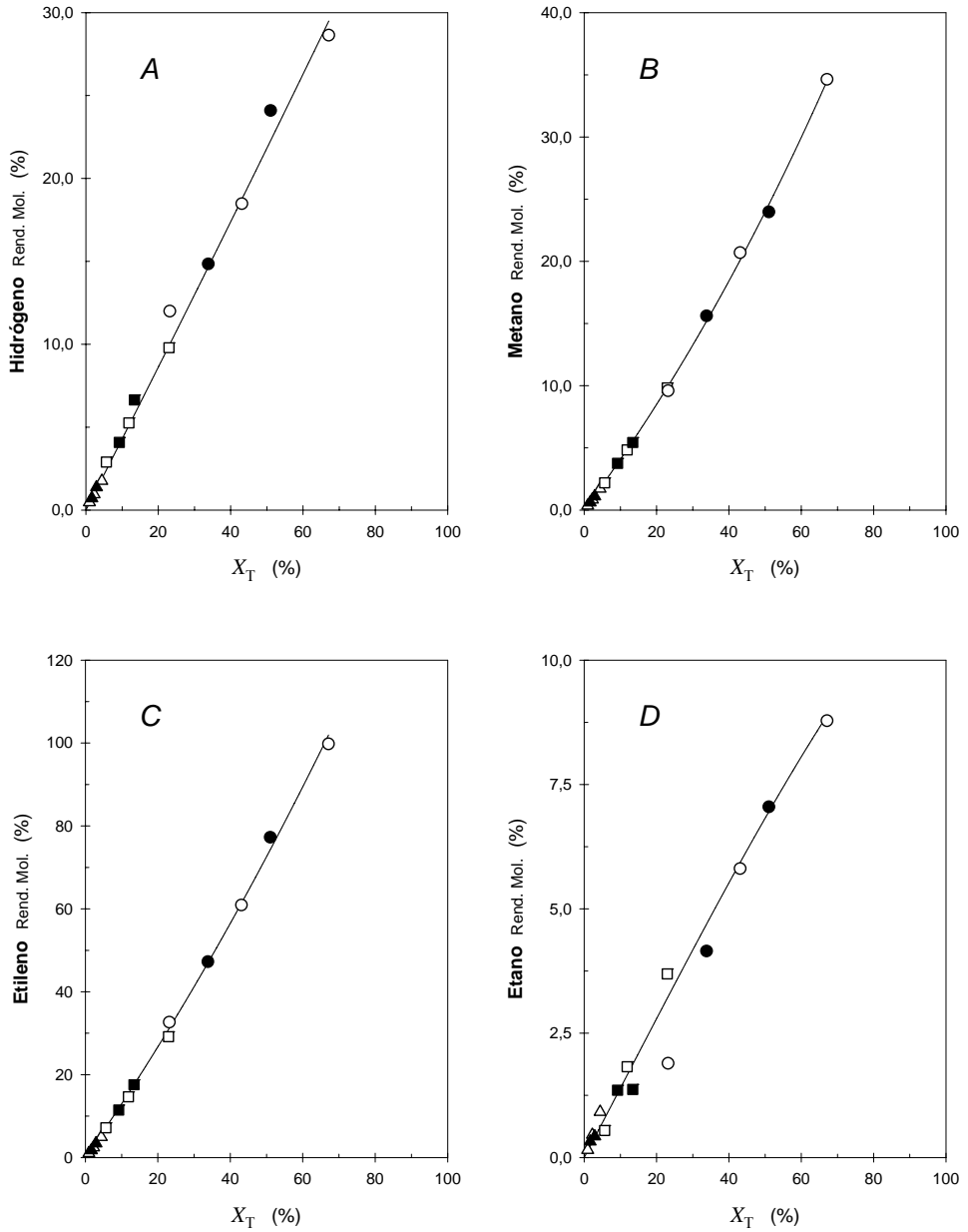


Figura 4.1.4 *cont.1* – Rendimientos molares en el craqueo térmico de *n*-heptano

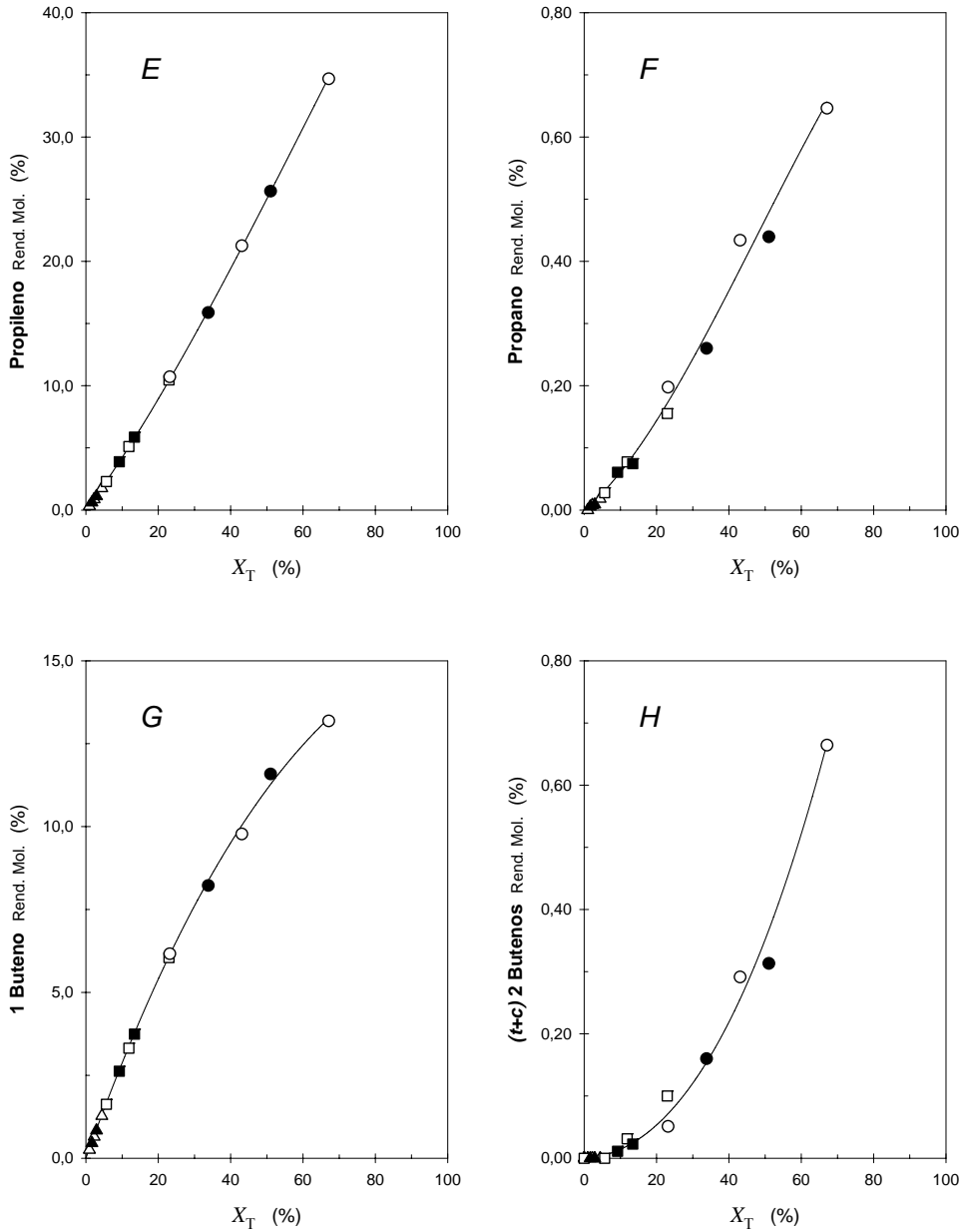


Figura 4.1.4 cont. II – Rendimientos molares en el craqueo térmico de n-heptano

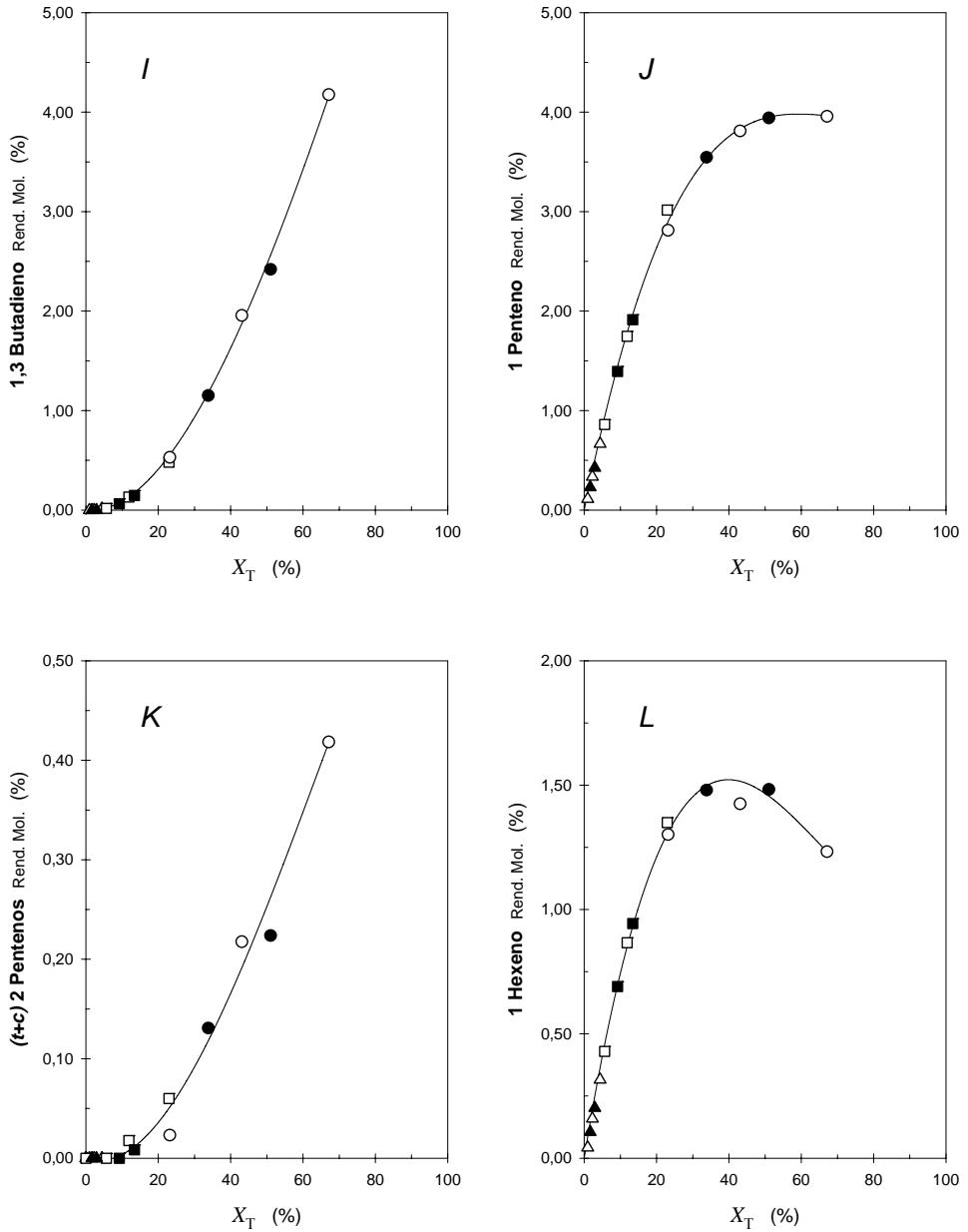


Figura 4.1.4 cont. III – Rendimientos molares en el craqueo térmico de n-heptano

4.1.4 CONCLUSIONES

A partir del estudio de craqueo térmico llevado a cabo, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- 1 Para las condiciones de operación con las que se ha trabajado, el modelo cinético de pseudo-primer orden propuesto para el craqueo térmico queda justificado, ajustándose adecuadamente a los resultados experimentales obtenidos, y definido por la Ec. (4.19)

$$-\left[(1 + \varepsilon) \ln(1 - X_T) + \varepsilon X_T\right] = k_T \tau_V \quad (4.19)$$

- 2 Tanto el helio como el vapor de agua actúan, ambos, como meros diluyentes y pueden ser intercambiados sin afectar a las conversiones finales obtenidas.
- 3 Para las condiciones de operación típicas de esta investigación, el efecto de auto-inhibición por la pirólisis de n-parafinas sugerido por Murata y Saito, lo que dificultaría la determinación de las constantes cinéticas de craqueo térmico, no ha sido observado.
- 4 El valor de la energía de activación del proceso de craqueo térmico de n-heptano (E_T) obtenido es de 56,4 kcal mol⁻¹, estando dentro del intervalo de valores existentes en la literatura.
- 5 Los hidrocarburos de cadena larga craquean más fácilmente que los de cadena corta, por lo que requerirán menores temperaturas o tiempos espaciales para alcanzar el mismo grado de conversión térmica.
- 6 Como productos mayoritarios aparecen etileno, metano, propileno e hidrogeno; en menor proporción aparecen 1-buteno, etano, 1-penteno, 1-hexeno y 1,3-Butadieno; y como productos minoritarios propano, 2-butenos, 2-pentenos, n-butano, propadieno, pentadienos, hexadienos, 2-butino y propino.
- 7 El rendimiento de los productos depende de la conversión alcanzada, si bien, no se encuentra influido ni por la temperatura ni por la proporción de vapor de agua ni por el tiempo espacial τ_V empleados para alcanzar dicho nivel de conversión.

4.1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Rice, F.O. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1959 (1931)
 - ² Rice, F.O. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3035 (1933)
 - ³ Rice, F.O.; Herzfeld, K.F. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 284 (1934)
 - ⁴ Kossiakoff, A.; Rice, F.O. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 590 (1943)
 - ⁵ Rice, F.O.; Johnston, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 214 (1934)
 - ⁶ Sundaram, K.M.; Froment, G.F. *Chem. Eng. Sci.* **32**, 601 (1977)
 - ⁷ Bajus, M.; Vesely, V.; Leclercq, P.A.; Rijks, J.A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **18**, 30 (1979)
 - ⁸ Taralas, G.; Vassilatos, V.; Sjöström, K.; Delgado, J. *Can. J. Chem. Eng.* **69**, 1413 (1991)
 - ⁹ Pant, K.K.; Kunzru, D. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **36**, 103 (1996)
 - ¹⁰ Hougen, O.A.; Watson, K.M. «*Chemical Process Principles. Part III, Kinetics and Catalysis*», J. Wiley & Sons Inc., New York (1947)
 - ¹¹ Murata, M.; Saito, S. *J. Chem. Eng. Japan.* **8**, 39 (1975)
 - ¹² Rice, F.O.; Johnston, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 214 (1934)
 - ¹³ Appleby, W.G.; Avery, W.H.; Meerbott, W.K. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2279 (1947)
 - ¹⁴ Taralas, G.; Vassilatos, V.; Sjoström, K.; Delgado, J. *Can. J. Chem. Eng.* **69**, 1413 (1991)
 - ¹⁵ Matar, S.; Hatch, L.F. «*Chemistry of Petrochemical Processes*», Gulf Publishing Company, Houston (1994)
 - ¹⁶ Ramos, M.A. «*Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica*», Fundación Fomento Innovación Industrial, Madrid (1997)

4.2 CRAQUEO CATALÍTICO EN AUSENCIA DE VAPOR DE AGUA

4.2.1 CINÉTICA DE CRAQUEO. CORRECCIÓN DEL CRAQUEO TÉRMICO

4.2.1.1 DESARROLLO TEÓRICO

El craqueo catalítico de gasoil y de hidrocarburos puros ha sido ampliamente estudiado^{1,2}. Hace tiempo que fue reconocido que el craqueo de parafinas se encuentra catalizado por centros ácidos^{3,4}. Sin embargo, a pesar de los considerables avances tecnológicos y el enorme trabajo llevado a cabo durante este tiempo, los mecanismos de craqueo catalítico siguen siendo ampliamente debatidos⁵.

En la actualidad se acepta, en base a la teoría del ión carbenio^{6,7}, que existen dos mecanismos de craqueo diferenciados, uno bimolecular y otro monomolecular^{8,9,10,11}. Pese a esta clara diferenciación, ambos mecanismos presentan rendimientos a productos comunes, lo que dificulta una determinación exacta de la proporción de ambos mecanismos^{12,13}.

No es sencillo encontrar un modelo cinético detallado para el complejo mecanismo global resultante. Por esta razón, los resultados de conversión han sido ajustados, habitualmente, a expresiones cinéticas de pseudo-primer orden^{14,15,16}, pudiéndose obtener de esta forma una constante cinética aparente comparable. Riekert y Zhou¹⁷, llevando a cabo estudios de craqueo de n-hexano y n-decano sobre zeolitas H-ZSM-5 y H-Y en un rango de temperaturas de 473 K a 773 K, encontraron que para temperaturas de reacción superiores a 673 K la reacción de craqueo podía ser descrita por expresiones cinéticas de pseudo-primer orden. Asimismo, Lukyanov et al.¹⁸, a través de estudios cinéticos en el craqueo de n-hexano sobre ZSM-5, llegaron a la conclusión que el término cinético correspondiente al mecanismo monomolecular de craqueo era capaz de simular la contribución de los dos mecanismos dentro de los límites del error experimental.

No obstante, es importante tener en cuenta que durante el craqueo catalítico resulta inevitable la presencia del craqueo térmico, más notable, tal como se aprecia en la Figura 4.1.2, a medida que aumenta la temperatura de reacción o el tiempo espacial τ_v . En ocasiones, para temperaturas relativamente bajas o reactantes más

difíciles de craquear térmicamente, este aspecto podría ser obviado; sin embargo, en este estudio, en el que se trabaja a temperaturas relativamente altas, resulta necesaria su consideración, ya que en caso contrario enmascararía los resultados del estudio cinético y selectivo del catalizador.

Se plantean a continuación las ecuaciones de conservación teniendo en cuenta este hecho: la presencia de dos términos de generación correspondientes tanto al craqueo por vía térmica como por vía catalítica.

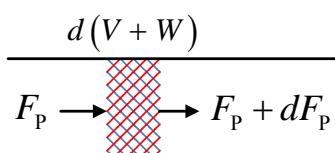


Figura 4.2.1 – Balance microscópico de materia

Llevando a cabo la reacción en un reactor, esquematizado en la Figura 4.2.1, en el que se supone un comportamiento ideal e isoterma, en el que se tiene en cuenta la presencia de catalizador además del volumen presente no ocupado por este último (*volumen muerto*), la aplicación de un balance microscópico de materia a un elemento diferencial del reactor conduciría a una expresión del tipo:

$$dF_p = \mathfrak{R}_{p_T} dV + \mathfrak{R}_{p_C} dW \quad (4.20)$$

donde:

W	Masa total de catalizador
\mathfrak{R}_{p_C}	Velocidad de desaparición de parafina por vía catalítica

Si se considera además que el proceso de craqueo catalítico, tal como se ha indicado anteriormente, puede representarse por expresiones cinéticas de pseudo-primer orden respecto a la presión parcial de reactante, puede escribirse:

$$\mathfrak{R}_{p_C} = \nu_p r \quad (4.21)$$

$$\mathfrak{R}_{P_C} = -k_C p_P \quad (4.22)$$

donde:

v_P	Coefficiente estequiométrico con valor -1
k_C	Constante cinética aparente de craqueo catalítico
p_P	Presión parcial de parafina en la fase gas

La Ec. (4.14) (genérica para un reactor isotermo e isóbaro y comportamiento de gas ideal) puede reescribirse, para determinar la variación de la presión parcial de alcano en función de la conversión alcanzada en cualquier sección del reactor, en la forma:

$$p_P = p_{P_0} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \quad (4.23)$$

En esta expresión se ha considerado que el coeficiente de expansión volumétrico permanece prácticamente constante a lo largo del reactor y que es aproximadamente igual, tanto para el craqueo catalítico como para el craqueo térmico ($\varepsilon_T = \varepsilon_C = \varepsilon$).

Combinando las Ecs. (4.20), (4.22) y (4.23) con las Ecs. (4.3), (4.7) y (4.14) se puede obtener la siguiente expresión:

$$F_{P_0} dX = k_T C_{P_0} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} dV + k_C p_{P_0} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} dW \quad (4.24)$$

Simplificando la ecuación anterior y reordenándola queda:

$$\frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)} dX = k_T \frac{C_{P_0}}{F_{P_0}} dV + k_C \frac{p_{P_0}}{F_{P_0}} dW \quad (4.25)$$

En la Ec. (4.25) aparecen dos términos similares: $\frac{C_{P_0}}{F_{P_0}} dV$ y $\frac{p_{P_0}}{F_{P_0}} dW$. El

primero de ellos ya ha sido definido mediante la Ec. (4.17) como el *tiempo espacial* aplicado a un elemento diferencial de volumen ($d\tau_v$). El segundo, y por analogía con el *tiempo másico* empleado en los sistemas heterogéneos definido por Levenspiel¹⁹ en función de la concentración (Ec. (4.26)), se definirá como *tiempo de contacto* o *tiempo másico modificado* (τ_w) en función de la presión parcial mediante la siguiente expresión:

$$\tau'_w = \frac{C_{P_0} W}{F_{P_0}} \quad (4.26)$$

$$\tau_w = \frac{P_{P_0} W}{F_{P_0}} \quad (4.27)$$

De esta forma, la Ec. (4.25) puede expresarse como:

$$\frac{(1 + \varepsilon X)}{(1 - X)} dX = k_T d\tau_v + k_C d\tau_w \quad (4.28)$$

La integración de la Ec. (4.28) a lo largo del reactor permite determinar el valor de la conversión global (X), obtenida a la salida del mismo, teniendo en cuenta tanto el proceso de craqueo térmico como el catalítico.

A priori, puede pensarse que la disposición del catalizador en el interior del reactor puede afectar el valor final de conversión. Por ello, se realiza a continuación un estudio de las distintas localizaciones posibles del catalizador, con el fin de determinar su posible efecto.

1) Disposición 1. Zona catalítica (I) + Zona térmica (II)

Se considera en esta primera disposición que la zona en la que se encuentra el catalizador precede a la zona en la que se desarrolla el craqueo térmico, lo que se esquematiza en la figura siguiente.

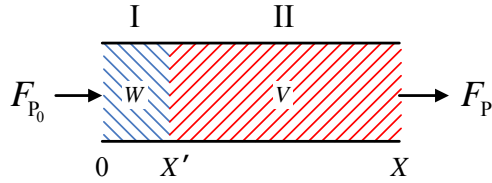


Figura 4.2.2 – Esquema reactor disposición 1

Zona I

En esta primera zona se cumple que $\tau_V=0$, por lo que la Ec. (4.28) queda reducida a una expresión que integrada entre los límites definidos:

$$\int_0^{X'} \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)} dX = k_C \int_0^{\tau_W} d\tau_W \quad (4.29)$$

da como resultado:

$$-\left[\varepsilon X' + (1+\varepsilon) \ln(1-X') \right] = k_C \tau_W \quad (4.30)$$

Zona II

En esta segunda zona se cumple que $\tau_W=0$, con lo que:

$$\int_{X'}^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)} dX = k_T \int_0^{\tau_V} d\tau_V \quad (4.31)$$

e integrada:

$$-\left[\varepsilon(X-X') + (1+\varepsilon) \ln \frac{(1-X)}{(1-X')} \right] = k_T \tau_V \quad (4.32)$$

La suma de las Ecs. (4.30) y (4.32), que abarcan la totalidad del reactor, da como resultado:

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_C \tau_W + k_T \tau_V \quad (4.33)$$

Especificando $X' \equiv X_C$ se podría determinar el grado de conversión catalítico (X_C) que se alcanzaría antes de iniciarse la zona de craqueo térmico.

$$-\left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)\right] = k_C \tau_W \quad (4.34)$$

2) Disposición 2. Zona (catalítica + térmica) (I+II)

En este modelo se considera que existe una distribución uniforme entre el catalizador y el volumen muerto del reactor, donde puede ocurrir craqueo térmico. Esta configuración viene reflejada por la Figura 4.2.3.

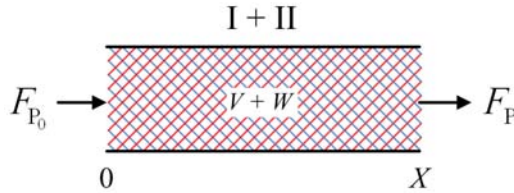


Figura 4.2.3 – Esquema reactor disposición 2

Zona I+II

En este caso coexisten craqueo catalítico y térmico en todo el reactor con lo que $\tau_V \neq 0$ y $\tau_W \neq 0$. Aplicado a la Ec. (4.28) se obtiene:

$$\int_0^X \frac{(1 + \varepsilon X)}{(1 - X)} dX = k_C \int_0^{\tau_W} d\tau_W + k_T \int_0^{\tau_V} d\tau_V \quad (4.35)$$

Su expresión integrada da como resultado:

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_C \tau_W + k_T \tau_V \quad (4.36)$$

3) Disposición 3. Zona térmica (I) + Zona catalítica (II)

Se considera en esta disposición que existe una zona previa en la que únicamente se produce craqueo térmico y tras esta se encuentra el catalizador.

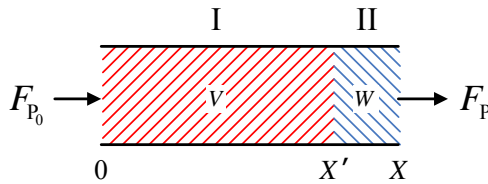


Figura 4.2.4 – Esquema reactor disposición 3

Zona I

En esta zona se cumple que $\tau_W=0$ quedando:

$$\int_0^{X'} \frac{(1 + \varepsilon X)}{(1 - X)} dX = k_T \int_0^{\tau_V} d\tau_V \quad (4.37)$$

e integrada:

$$-\left[\varepsilon X' + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X')\right] = k_T \tau_V \quad (4.38)$$

Zona II

Si se considera, en esta zona, que solo se produce craqueo catalítico, con lo que $\tau_V=0$:

$$\int_{X'}^X \frac{(1 + \varepsilon X)}{(1 - X)} dX = k_C \int_0^{\tau_w} d\tau_w \quad (4.39)$$

y su expresión integrada:

$$-\left[\varepsilon(X - X') + (1 + \varepsilon) \ln \frac{(1 - X)}{(1 - X')} \right] = k_C \tau_w \quad (4.40)$$

La suma de las Ecs. (4.38) y (4.40) da como resultado:

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X) \right] = k_T \tau_V + k_C \tau_w \quad (4.41)$$

Especificando para esta disposición $X' \equiv X_T$ se podría determinar el grado de conversión térmico (X_T) que se alcanzaría antes de llegar a la zona de craqueo catalítico.

$$-\left[\varepsilon X_T + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_T) \right] = k_T \tau_V \quad (4.42)$$

Como puede apreciarse de las Ecs. (4.33), (4.36) y (4.41), el grado de conversión global a la salida del reactor (X) es independiente de si el catalizador se encuentra al principio y tras él existe una zona de craqueo térmico, de la situación inversa, o incluso, de la situación más real que sería aquella en la que tanto antes como después y en el volumen de los intersticios entre los gránulos de catalizador (incluido sus propios poros) pueda ocurrir el craqueo térmico.

A partir de la Ec. (4.41), o sus homólogas (Ecs. (4.33) y (4.36)), si se conoce k_T (constante cinética de craqueo térmico), se podría determinar el valor real de k_C , sin el enmascaramiento térmico. Asimismo, sería posible determinar, bien el grado de conversión catalítico "virtual" (X_C) que se alcanzaría si inicialmente hubiera solo craqueo catalítico y luego térmico mediante la Ec. (4.34) o bien el grado de conversión

térmico "virtual" (X_T) que se alcanzaría si inicialmente hubiera solo craqueo térmico y luego catalítico mediante la Ec. (4.42).

Cabe resaltar, como es lógico, que la suma de estos dos grados de conversión virtuales no es igual al grado de conversión total a la salida del reactor.

4.2.1.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES. DETERMINACIÓN DE X_C

En este estudio se han llevado a cabo numerosos experimentos de craqueo en los que se ha variado la temperatura de reacción y la masa de catalizador utilizada. El hidrocarburo (n-heptano) se ha alimentado manteniendo siempre constante la fracción molar del mismo a la entrada del reactor (x_{p0}), obteniendo así una conversión global inicial a la salida del mismo, esto es, a tiempo cero de reacción y, por lo tanto, en ausencia de desactivación. En estos experimentos se ha empleado helio como gas de arrastre y como diluyente (no presencia de vapor de agua).

Los experimentos se han llevado a cabo utilizando dos catalizadores de tipo ZSM-5 diferentes. El primero de ellos es la ZSM-5(3020), anteriormente descrita (Tabla 3.2.1). El segundo se ha obtenido por un proceso de desaluminización de esta misma zeolita.

El proceso de desaluminización se llevó a cabo a una temperatura de 923 K en presencia de una presión parcial de vapor de agua de 36,2 kPa ($3,57 \cdot 10^{-1}$ atm) durante un tiempo de 140 segundos. Una vez finalizado el proceso, el catalizador se enfriaba de forma controlada ($-1,5$ K min^{-1}) hasta temperatura ambiente para su posterior uso. A este catalizador se le denominó ZSM-5(3020D).

Para la obtención de los datos cinéticos se ha procedido de la forma siguiente: una vez conocido el valor de la conversión global obtenida a la salida del reactor X así como ε , estimado el valor de k_T para la temperatura de operación y especificados τ_v y τ_w , se puede determinar el valor de k_C experimental a partir de la Ec. (4.33) y con este valor, el de X_C aplicando la Ec. (4.34) ya que, como se ha indicado anteriormente, la disposición del catalizador en el reactor no afecta el grado de conversión global, X .

En las Tablas 4.2.1 y 4.2.2 se presentan los valores experimentales obtenidos para la conversión global a la salida del reactor. Asimismo, se incluyen los valores estimados de la conversión catalítica virtual (X_C) debida exclusivamente a la acción del catalizador, sin el enmascaramiento producido por el proceso térmico.

Aquellos valores omitidos en las tablas corresponden a experimentos con conversiones obtenidas muy próximas al 100%, resultando imposible discernir con claridad el alcance real de la reacción. Los coeficientes de expansión volumétricos correspondientes a estos experimentos concretos no se han tenido en cuenta para estimar el valor medio mostrado en las tablas.

Como se puede apreciar, la influencia del craqueo térmico en la conversión global empieza a ser notable para temperaturas superiores a 843 K y especialmente para valores de tiempos másicos (τ_W) relativamente pequeños, lo que podría enmascarar los resultados cinéticos catalíticos derivados de dichos experimentos.

4.2.2 COEFICIENTE DE EXPANSIÓN VOLUMÉTRICO. ESTUDIO DE VARIACIÓN

En el desarrollo matemática del modelo expuesto en el Apartado 4.2.1, se ha considerado que el coeficiente de expansión volumétrico permanece constante a lo largo del reactor, lo que permite simplificar las ecuaciones obtenidas al considerar que $\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_C = \mathcal{E}$.

Tal como se ha introducido anteriormente se puede determinar experimentalmente el coeficiente de expansión volumétrico a partir del coeficiente δ y la fracción molar de componente clave a la entrada del reactor (x_{K_0}) (Ecs. (4.12) y (3.15))

$$\delta = \frac{\Delta V_j}{(-V_K)} \quad (4.12)$$

$$\mathcal{E} = \delta \cdot x_{K_0} \quad (3.15)$$

Tabla 4.2.1 – Condiciones experimentales y conversión obtenida. Determinación X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

W /g	T /K	x_{P_0}	P_{P_0} /atm	τ_w /kg s atm mol ⁻¹	τ_V /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0125	673	0,0643	0,0680	0,055	1,751	0,0757	0,0097	0,0097
0,0252	673	0,0643	0,0680	0,111	1,751	0,0764	0,0203	0,0203
0,0503	673	0,0643	0,0680	0,222	1,751	0,0752	0,0391	0,0391
0,1006	673	0,0643	0,0680	0,443	1,751	0,0732	0,0826	0,0826
0,2003	673	0,0643	0,0680	0,883	1,751	0,0692	0,1684	0,1684
0,4003	673	0,0643	0,0680	1,764	1,751	0,0665	0,3409	0,3409
0,8001	673	0,0643	0,0680	3,526	1,751	0,0649	0,6618	0,6618
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0679$								

0,0125	723	0,0643	0,0680	0,055	1,631	0,0859	0,0186	0,0186
0,0252	723	0,0643	0,0680	0,111	1,631	0,0864	0,0407	0,0407
0,0503	723	0,0643	0,0680	0,222	1,631	0,0863	0,0819	0,0819
0,1006	723	0,0643	0,0680	0,443	1,631	0,0858	0,1633	0,1633
0,2003	723	0,0643	0,0680	0,883	1,631	0,0835	0,3147	0,3147
0,4003	723	0,0643	0,0680	1,764	1,631	0,0800	0,5925	0,5925
0,8001	723	0,0643	0,0680	3,526	1,631	0,0761	0,8922	0,8922
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0805$								

0,0125	773	0,0643	0,0680	0,055	1,525	0,0938	0,0412	0,0408
0,0252	773	0,0643	0,0680	0,111	1,525	0,0952	0,0773	0,0769
0,0503	773	0,0643	0,0680	0,222	1,525	0,0952	0,1510	0,1507
0,1006	773	0,0643	0,0680	0,443	1,525	0,0965	0,2992	0,2989
0,2003	773	0,0643	0,0680	0,883	1,525	0,0978	0,5531	0,5529
0,4003	773	0,0643	0,0680	1,764	1,525	0,0991	0,8378	0,8377
0,8001	773	0,0643	0,0680	3,526	1,525	0,1008	0,9781	0,9781
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0989$								

$\overline{\mathcal{E}}$ Media integral de los valores individuales del coeficiente de expansión

Tabla 4.2.1 cont. I – Condiciones experimentales y conversión obtenida. X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

W /g	T /K	x_{P_0}	P_{P_0} /atm	τ_w /kg s atm mol ⁻¹	τ_v /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0125	843	0,0643	0,0680	0,055	1,398	0,1023	0,1021	0,0953
0,0252	843	0,0643	0,0680	0,111	1,398	0,1044	0,1996	0,1936
0,0503	843	0,0643	0,0680	0,222	1,398	0,1071	0,3446	0,3398
0,1006	843	0,0643	0,0680	0,443	1,398	0,1109	0,5858	0,5828
0,2003	843	0,0643	0,0680	0,883	1,398	0,1195	0,8442	0,8431
0,4003	843	0,0643	0,0680	1,764	1,398	0,1297	0,9847	0,9846
0,8001	843	0,0643	0,0680	3,526	1,398	0,1358	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1181$								
0,0125	923	0,0643	0,0680	0,055	1,277	0,1201	0,3259	0,2363
0,0252	923	0,0643	0,0680	0,111	1,277	0,1242	0,4773	0,4093
0,0503	923	0,0643	0,0680	0,222	1,277	0,1293	0,7045	0,6673
0,1006	923	0,0643	0,0680	0,443	1,277	0,1352	0,9051	0,8935
0,2003	923	0,0643	0,0680	0,883	1,277	0,1443	0,9913	0,9903
0,4003	923	0,0643	0,0680	1,764	1,277	0,1540	-	-
0,8001	923	0,0643	0,0680	3,526	1,277	0,1584	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1336$								
0,0125	973	0,0643	0,0680	0,055	1,212	0,1394	0,6304	0,3623
0,0252	973	0,0643	0,0680	0,111	1,212	0,1425	0,7578	0,5875
0,0503	973	0,0643	0,0680	0,222	1,212	0,1448	0,9021	0,8356
0,1006	973	0,0643	0,0680	0,443	1,212	0,1490	0,9858	0,9764
0,2003	973	0,0643	0,0680	0,883	1,212	0,1538	-	-
0,4003	973	0,0643	0,0680	1,764	1,212	0,1600	-	-
0,8001	973	0,0643	0,0680	3,526	1,212	0,1618	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1441$								

Tabla 4.2.2 – Condiciones experimentales y conversión obtenida. Determinación X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020D) // Reactante: n-heptano

W /g	T /K	x_{P_0}	P_{P_0} /atm	τ_w /kg s atm mol ⁻¹	τ_v /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0127	673	0,0643	0,0680	0,056	1,751	0,0732	0,0033	0,0033
0,0250	673	0,0643	0,0680	0,110	1,751	0,0750	0,0066	0,0066
0,0501	673	0,0643	0,0680	0,221	1,751	0,0766	0,0133	0,0133
0,1006	673	0,0643	0,0680	0,443	1,751	0,0752	0,0272	0,0272
0,2002	673	0,0643	0,0680	0,882	1,751	0,0750	0,0557	0,0557
0,4005	673	0,0643	0,0680	1,765	1,751	0,0717	0,1177	0,1177
0,8001	673	0,0643	0,0680	3,526	1,751	0,0687	0,2557	0,2557
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0723$								

0,0127	723	0,0643	0,0680	0,056	1,631	0,0854	0,0072	0,0072
0,0250	723	0,0643	0,0680	0,110	1,631	0,0858	0,0142	0,0142
0,0501	723	0,0643	0,0680	0,221	1,631	0,0866	0,0287	0,0287
0,1006	723	0,0643	0,0680	0,443	1,631	0,0868	0,0584	0,0584
0,2002	723	0,0643	0,0680	0,882	1,631	0,0865	0,1199	0,1199
0,4005	723	0,0643	0,0680	1,765	1,631	0,0844	0,2494	0,2494
0,8001	723	0,0643	0,0680	3,526	1,631	0,0824	0,5018	0,5018
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0846$								

0,0127	773	0,0643	0,0680	0,056	1,525	0,0914	0,0157	0,0153
0,0250	773	0,0643	0,0680	0,110	1,525	0,0928	0,0318	0,0314
0,0501	773	0,0643	0,0680	0,221	1,525	0,0951	0,0596	0,0592
0,1006	773	0,0643	0,0680	0,443	1,525	0,0957	0,1232	0,1229
0,2002	773	0,0643	0,0680	0,882	1,525	0,0959	0,2443	0,2440
0,4005	773	0,0643	0,0680	1,765	1,525	0,0965	0,4539	0,4537
0,8001	773	0,0643	0,0680	3,526	1,525	0,0997	0,7804	0,7803
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0970$								

Tabla 4.2.2 cont.1 – Condiciones experimentales y conversión obtenida. X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020D) // Reactante: n-heptano

W /g	T /K	x_{P_0}	P_{P_0} /atm	τ_w /kg s atm mol ⁻¹	τ_v /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0127	843	0,0643	0,0680	0,056	1,398	0,1001	0,0559	0,0488
0,0250	843	0,0643	0,0680	0,110	1,398	0,1015	0,0958	0,0890
0,0501	843	0,0643	0,0680	0,221	1,398	0,1037	0,1775	0,1714
0,1006	843	0,0643	0,0680	0,443	1,398	0,1077	0,3411	0,3363
0,2002	843	0,0643	0,0680	0,882	1,398	0,1111	0,5616	0,5585
0,4005	843	0,0643	0,0680	1,765	1,398	0,1213	0,8469	0,8458
0,8001	843	0,0643	0,0680	3,526	1,398	0,1284	0,9827	0,9826
						$\overline{\mathcal{E}} = 0,1186$		

0,0127	923	0,0643	0,0680	0,056	1,277	0,1172	0,2391	0,1368
0,0250	923	0,0643	0,0680	0,110	1,277	0,1214	0,3569	0,2718
0,0501	923	0,0643	0,0680	0,221	1,277	0,1246	0,5355	0,4756
0,1006	923	0,0643	0,0680	0,443	1,277	0,1304	0,7510	0,7199
0,2002	923	0,0643	0,0680	0,882	1,277	0,1373	0,9365	0,9288
0,4005	923	0,0643	0,0680	1,765	1,277	0,1465	0,9960	0,9955
0,8001	923	0,0643	0,0680	3,526	1,277	0,1521	-	-
						$\overline{\mathcal{E}} = 0,1361$		

0,0127	973	0,0643	0,0680	0,056	1,212	0,1378	0,5760	0,2643
0,0250	973	0,0643	0,0680	0,110	1,212	0,1419	0,6898	0,4682
0,0501	973	0,0643	0,0680	0,221	1,212	0,1444	0,8188	0,6933
0,1006	973	0,0643	0,0680	0,443	1,212	0,1479	0,9425	0,9039
0,2002	973	0,0643	0,0680	0,882	1,212	0,1515	0,9950	0,9917
0,4005	973	0,0643	0,0680	1,765	1,212	0,1558	-	-
0,8001	973	0,0643	0,0680	3,526	1,212	0,1571	-	-
						$\overline{\mathcal{E}} = 0,1462$		

En esta investigación, la determinación del coeficiente δ se ha llevado a cabo experimentalmente mediante la Ec. (3.16) y los datos obtenidos para cada experimento, tal como se detalla en el Capítulo 3.

$$\delta = \frac{S_{\text{PF}_{\text{mol}}}(\%)}{100} - 1 \quad (3.16)$$

En la Figura 4.2.5 se ha representado la variación del coeficiente de expansión volumétrico en función tanto del tiempo másico (τ_w) como de la conversión catalítica (X_C), para ambos catalizadores ensayados.

Se aprecia como el valor de este coeficiente es relativamente pequeño, aumentando a medida que crece la temperatura de reacción, y que dicho coeficiente, a una temperatura dada, depende de la conversión alcanzada (X_C), independientemente del tipo de catalizador empleado.

Así mismo, se observa que existen dos tendencias de evolución, ya sea en función del tiempo másico o de la conversión catalítica. Para temperaturas de reacción por debajo de 773 K se aprecia que el coeficiente disminuye conforme aumenta el tiempo másico o la conversión catalítica, debido a la proliferación de reacciones de polimerización y condensación aromática. Por el contrario, para temperaturas superiores se aprecia como el valor, fundamentalmente a grados de conversión catalítica elevados, aumenta debido a que se favorecen las reacciones de recraqueo.

En cualquier caso, se puede comprobar que, para una temperatura de reacción dada, la suposición adoptada de que el coeficiente de expansión volumétrico permanece aproximadamente constante es aceptable. Por una parte, la variación relativa del coeficiente a una temperatura dada en función de X_C no es destacable (excepto a conversiones muy altas). Y por otra, el coeficiente, en valor absoluto, es relativamente pequeño (dado el bajo valor de x_{K_0}), lo que implica que este no tenga una repercusión crucial en el cálculo de k_C y X_C (Ecs. (4.33) y (4.34)) aunque sí es conveniente considerarlo.

Por tanto, el coeficiente de expansión volumétrico se ha considerado constante e igual a la media integral de los valores obtenidos para cada temperatura de operación.

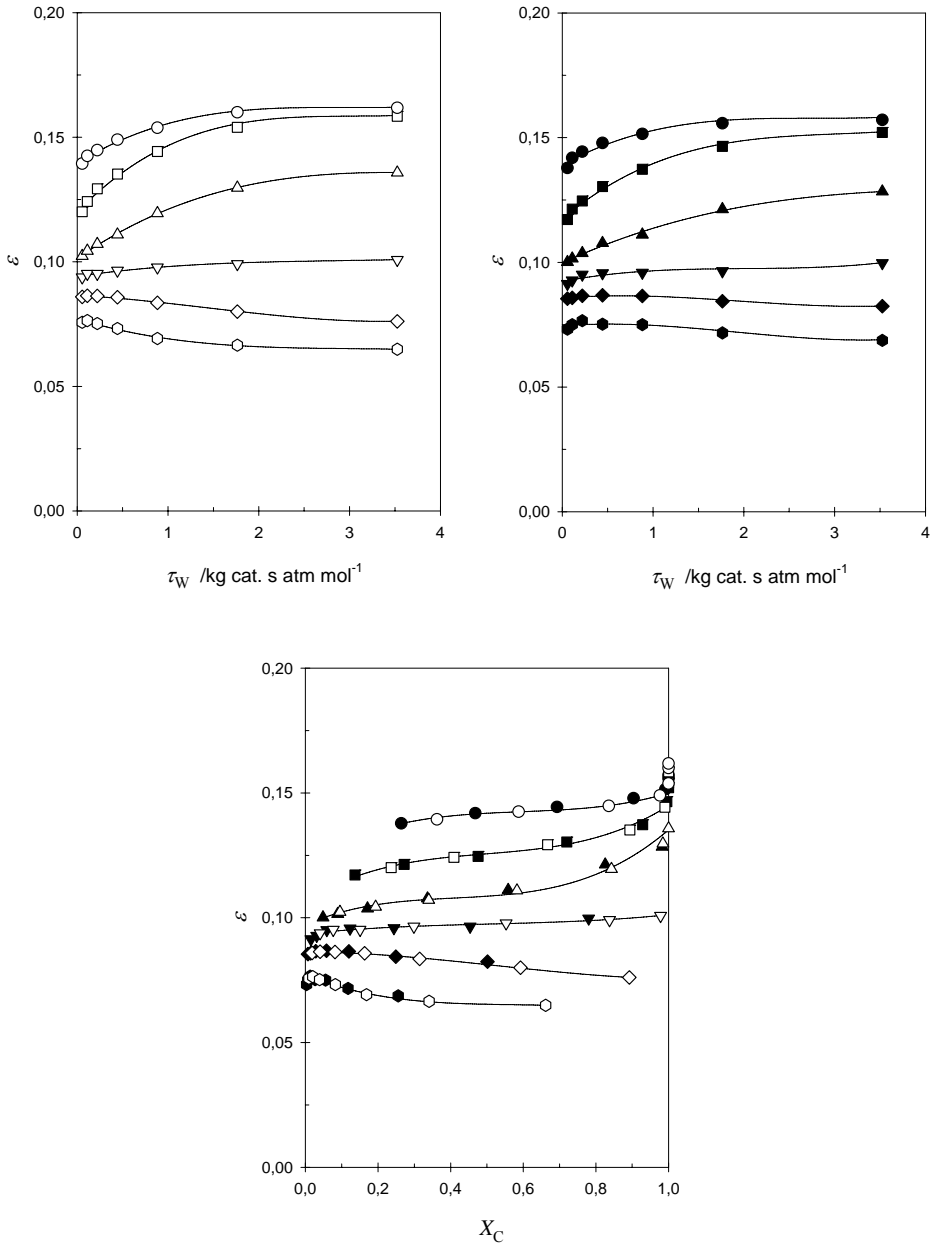


Figura 4.2.5 – Variación del coeficiente de expansión volumétrico ε
 Catalizador: ZSM-5(3020) (○,◇,▽,△,□,○) // ZSM-5(3020D) (●,◆,▼,▲,■,●)
 T /K: 673 (○,●); 723 (◇,◆); 773 (▽,▼); 843 (△,▲); 923 (□,■); 973 (○,●)

4.2.3 k_C – CONSTANTE CINÉTICA CATALÍTICA APARENTE DE PSEUDO-PRIMER ORDEN. GRÁFICO DE ARRHENIUS

El modelo cinético de craqueo aceptado (pseudo-primer orden), implica la existencia de una proporcionalidad directa entre la velocidad de reacción y la presión parcial de alcano (alimento). La constante de proporcionalidad depende, en este caso, única y exclusivamente de la temperatura de reacción para un catalizador y alimentación dados. Dicha constante recibe el nombre de *constante cinética catalítica aparente de pseudo-primer orden* y representa un parámetro cinético de suma importancia como indicador de la actividad de un catalizador concreto.

Se ha comentado anteriormente que la presencia del craqueo térmico enmascararía los resultados de actividad catalítica obtenidos al trabajar a elevadas temperaturas de reacción. Este hecho afectaría el valor determinado de la constante cinética aparente incrementándolo.

En la Figura 4.2.6 («Arrhenius plot») se muestra la repercusión de la presencia del craqueo térmico en la determinación de las constantes cinéticas (diferentes temperaturas) para el catalizador ZSM-5(3020). En esta figura puede apreciarse como los mayores errores se cometerían para temperaturas elevadas y tiempos másicos relativamente pequeños, en cuyos casos toda la conversión térmica estaría atribuida a una pequeña cantidad de catalizador.

Cabe destacar que estos resultados han sido obtenidos con el dispositivo experimental utilizado en esta investigación. La importancia de la corrección dependerá, en última instancia, del valor del tiempo espacial (τ_V) que posea el sistema de reacción en el que se lleve a cabo, para una temperatura dada. En esta investigación, siendo dicho valor relativamente pequeño, su efecto no es extraordinariamente importante, aunque sí debe de ser tenido en cuenta.

Se suele asumir en la literatura que la constante cinética catalítica aparente (k_C) varía en función de la temperatura acorde con la ecuación de Arrhenius, tal como se detalla en la Ec. (4.43). En dicha ecuación, la constante cinética depende de la energía de activación (E_C) y de un factor pre-exponencial (A_C) aparentes del proceso catalítico, los cuales se consideran constantes, para una reacción concreta, en un amplio rango de temperaturas.

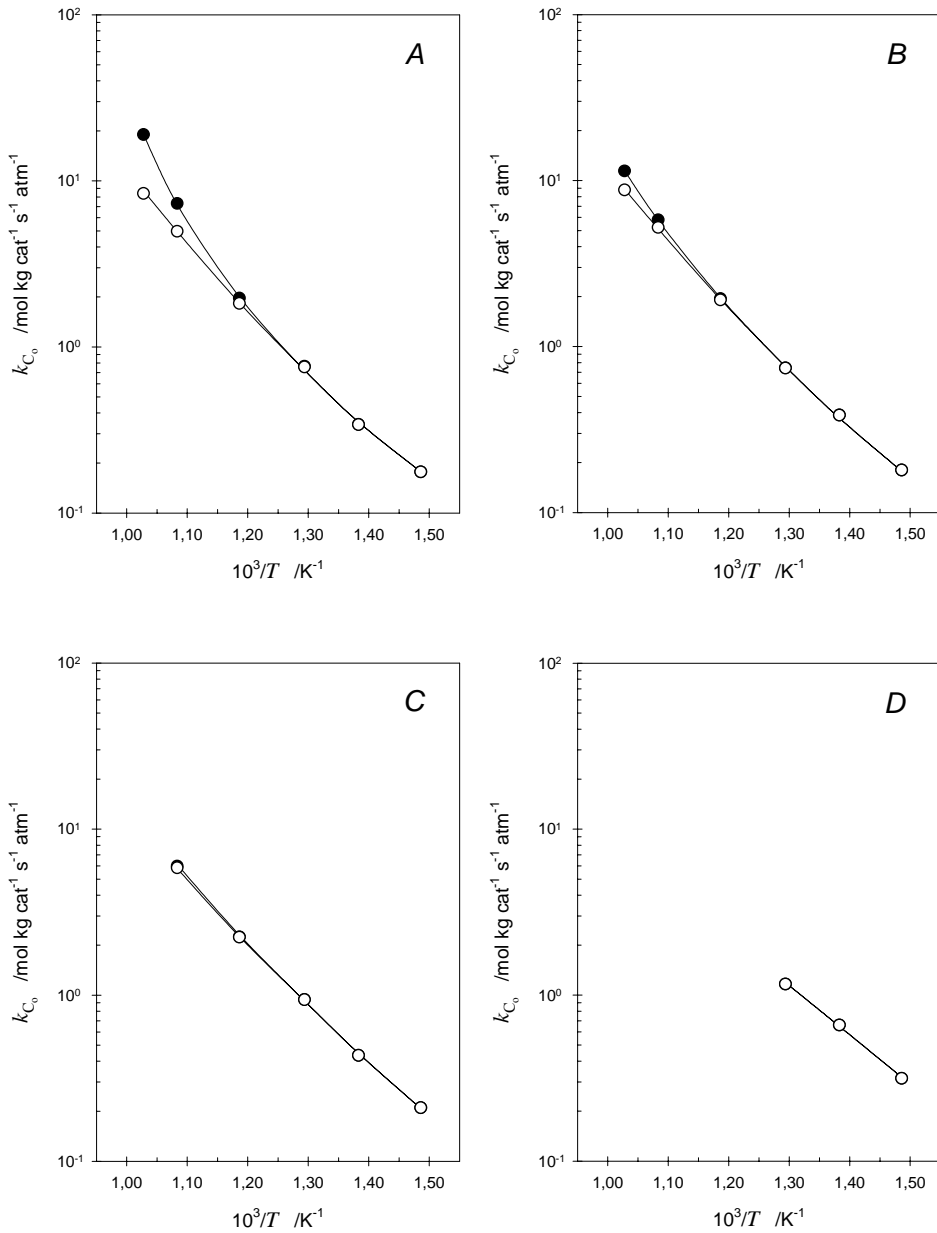


Figura 4.2.6 – Importancia de la corrección del craqueo térmico. ZSM-5(3020)

Valores sin corrección (●) // Valores corregidos (○)

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,055 (A); 0,222 (B); 0,883 (C); 3,526 (D)

$$k_C = A_C \exp\left[-\frac{E_C}{RT}\right] \quad (4.43)$$

La determinación de ambos parámetros, propios de cada catalizador, permitiría, por lo tanto, estimar el valor de la constante cinética aparente en función de la temperatura.

El procedimiento utilizado para la determinación de estos parámetros se ha basado en la búsqueda de aquella pareja de valores (E_C y A_C) que ha minimizado la suma del error relativo del tiempo másico (τ_w), cuyo valor teórico es evaluado con la Ec. (4.34) y calculado para todos los puntos experimentales de un mismo catalizador.

El ajuste de los datos experimentales de la Tabla 4.2.1 por este procedimiento al modelo descrito, permite la estimación de una energía de activación (E_C) así como un factor pre-exponencial (A_C) aparentes para el catalizador ZSM-5(3020). Los valores son de 16,7 kcal mol⁻¹ y de 4,68·10⁴ mol kg cat⁻¹ s⁻¹ atm⁻¹ respectivamente.

Una vez determinados los parámetros cinéticos para este catalizador se han realizado un conjunto de representaciones, corrientemente utilizadas en la literatura, que permiten observar la validez del ajuste obtenido. En primer lugar se ha representado la variación del grado de conversión catalítico experimental frente al tiempo másico y se ha comparado con los valores teóricos obtenidos con el modelo cinético empleado, para los parámetros de ajuste optimizados. Dicha representación se muestra en la Figura 4.2.7.

En segundo lugar, se ha comprobado la validez del modelo de pseudo-primer orden en base a la linealización de la Ec. (4.34) con la representación del primer término de la ecuación frente al tiempo másico. Esta representación debería mostrar un conjunto de rectas para cada temperatura de reacción. Las pendientes de estas rectas equivalen al valor de la constante cinética catalítica a dichas temperaturas. En la Figura 4.2.8 se muestra esta representación para el catalizador ZSM-5(3020).

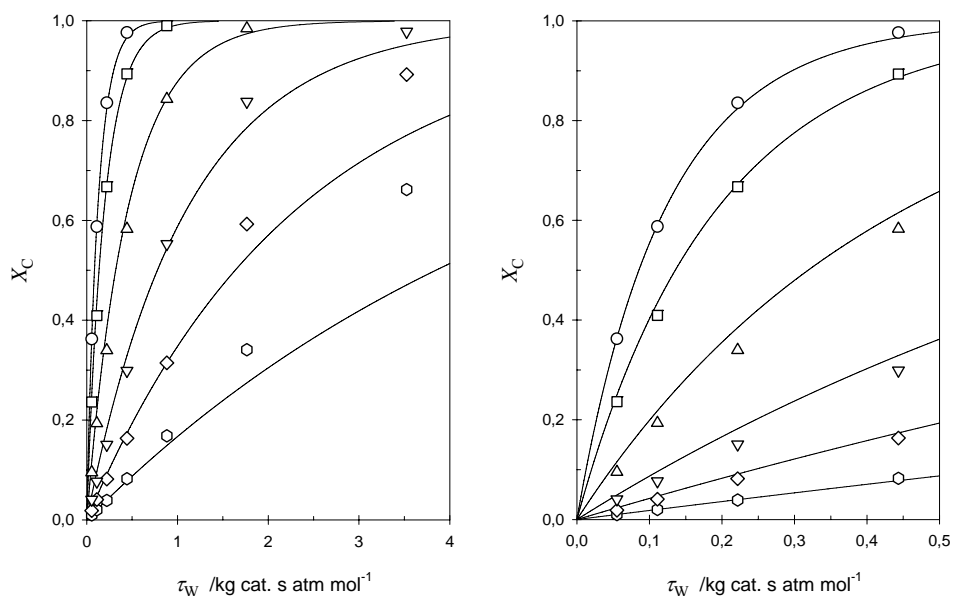


Figura 4.2.7 – Variación de la conversión catalítica vs. tiempo másico

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

T /K: 673 (\circ); 723 (\diamond); 773 (∇); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Como puede observarse en las Figuras 4.2.7 y 4.2.8, el modelo seleccionado no reproduce de forma satisfactoria el comportamiento de los datos experimentales. Se observan desviaciones importantes, principalmente a temperaturas de reacción bajas y a elevados tiempos másicos.

En la Figura 4.2.9 se muestra la variación de la constante cinética catalítica en función de la inversa de la temperatura. Cabe recalcar que dicha variación, según el modelo cinético asumido, es única sin depender del tiempo másico del experimento en cuestión, y en la que la pendiente de la recta se corresponde con el valor de la energía de activación aparente ($-E_C/R$) y la ordenada en el origen con el factor pre-exponencial aparente del proceso (A_C), según la Ec. (4.43).

Contrariamente a lo esperado en un buen ajuste, se observa como los puntos experimentales se sitúan tanto por debajo como por encima de dicha recta, lo que

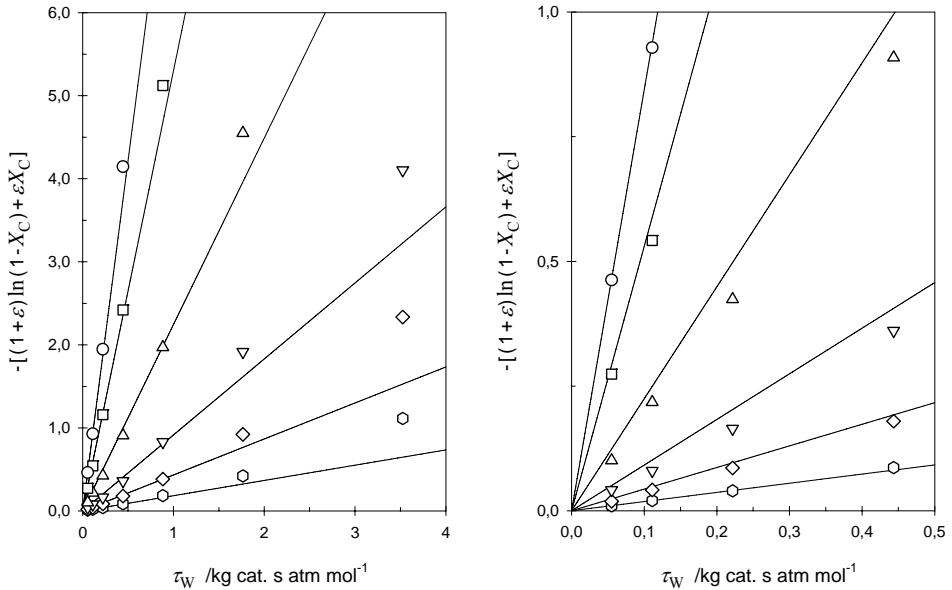


Figura 4.2.8 – Linealización del modelo de pseudo-primero orden
 Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano
 T /K: 673 (○); 723 (◇); 773 (▽); 843 (△); 923 (□); 973 (○)

muestra una clara dependencia del modelo respecto al tiempo másico. Este hecho evidencia la necesidad de considerar un mecanismo cinético de craqueo más completo que el simple mecanismo monomolecular conducente al modelo cinético de pseudo-primero orden. En este sentido, la Figura 4.2.7 pone en evidencia que la tendencia de los puntos experimentales, principalmente a bajas temperaturas de reacción, obliga a la existencia de un punto de inflexión, claro reflejo de un cambio de mecanismo. Así mismo, en la Figura 4.2.8 se aprecia, también para las mismas condiciones, una tendencia curva de los puntos experimentales.

En conclusión, el comportamiento descrito por el catalizador puede ser típico de sistemas reactivos en los que la contribución de un mecanismo alternativo de tipo bimolecular sea importante, ya que este se encuentra favorecido a temperaturas de reacción bajas y elevados valores de conversión catalítica, la cual se favorece con el aumento del tiempo másico.

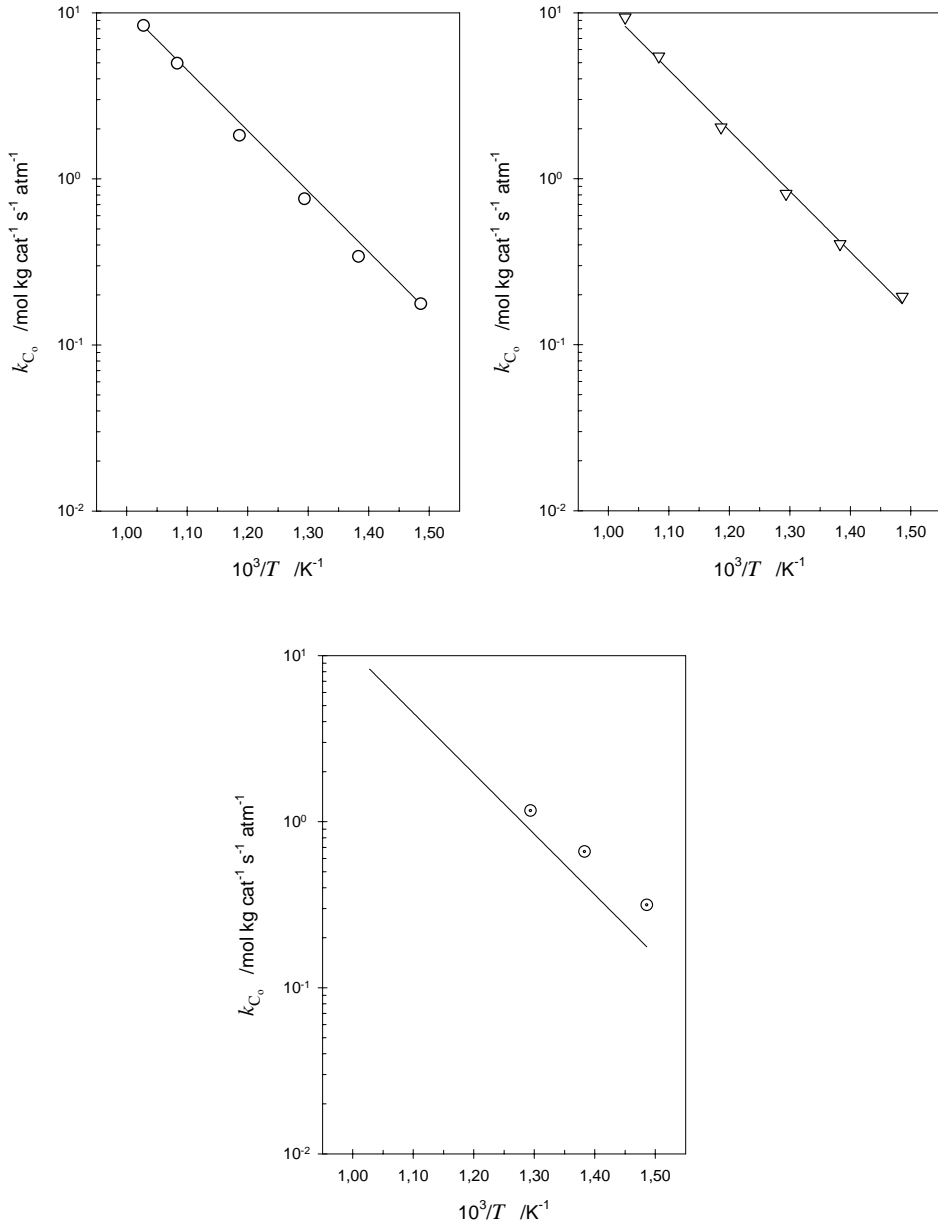


Figura 4.2.9 – Gráfico de Arrhenius. Modelo de pseudo-primer orden

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

τ_w / kg s atm mol^{-1} : 0,055 (○); 0,443 (▽); 3,526 (⊙)

4.2.4 MECANISMO Y CINÉTICA DUAL (MONO-BIMOLECULAR)

4.2.4.1 FORMULACIÓN DE MECANISMOS DE CRAQUEO

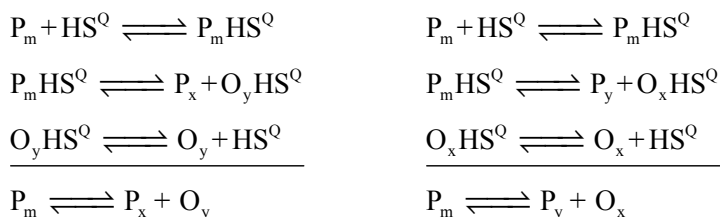
Como se ha mostrado en el apartado anterior, para poder modelizar el comportamiento descrito por los catalizadores empleados, es necesaria la consideración en el modelo matemático de un mecanismo adicional (craqueo bimolecular). Por lo tanto, es imprescindible la definición y estudio del mismo para poder plantear de forma correcta las ecuaciones de velocidad correspondientes. En el Capítulo 1 ya se ha descrito como el craqueo catalítico sigue un mecanismo de reacción en cadena que consta de tres etapas^{5,20}: iniciación, propagación y terminación. Los caminos de reacción durante los procesos de craqueo catalítico son múltiples, aunque fundamentalmente evolucionan a través de dos mecanismos posibles, uno monomolecular y otro bimolecular^{20,21}.

Para el desarrollo teórico siguiente se va a suponer que existen, básicamente, dos tipos de especies, las parafínicas (P) y las olefínicas (O). A su vez, estas especies pueden interaccionar con dos tipos diferentes de centros presentes en el catalizador:

- Centros HS^Q: centros en los que se produce una quimisorción; centros de tipo Brønsted.
- Centros S^F: centros en los que se da una fisorción.

I) Mecanismo monomolecular

El proceso monomolecular de craqueo de parafinas se da cuando, sobre los centros Brønsted, se produce la adsorción de una parafina con la formación del ion carbonio, el cual evoluciona a través de una rotura protolítica para formar una parafina en la fase gas y una olefina adsorbida de menor tamaño que la parafina inicial, finalizando el proceso con la desorción de la olefina:



Si se acepta que la etapa elemental determinante de velocidad es la de reacción (justificada por las condiciones de operación), la velocidad global del proceso monomolecular será directamente proporcional a la fracción de especies reactivas adsorbidas en los centros de tipo HS^Q (θ_P^Q)²².

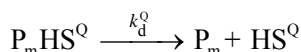
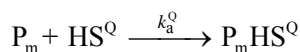
$$r_m = k_m \theta_P^Q \quad (4.44)$$

donde:

k_m Constante cinética intrínseca de craqueo monomolecular

Una expresión sencilla que determina la fracción de especies adsorbidas fue introducida por Langmuir²³ a partir de la consideración del equilibrio de adsorción basado en la interacción de una única molécula por centro.

El proceso de adsorción-desorción se fundamenta en la existencia de dos reacciones, cuyas velocidades en el equilibrio son idénticas. Para el caso de una parafina en un centro tipo HS^Q , el equilibrio de adsorción puede representarse por las siguientes reacciones:



En dicho proceso, k_a^Q y k_d^Q son las constantes cinéticas del proceso de adsorción y desorción respectivamente. La velocidad de reacción para el proceso de adsorción (r_a) será proporcional a la fracción de centros libres y a la presión de parafina en la fase gas, mientras que la velocidad del proceso de desorción (r_d) será proporcional a la fracción de centros ocupados. Las constantes de proporcionalidad serán las respectivas constantes cinéticas del proceso de adsorción-desorción. Con todo esto se puede escribir:

$$r_a = k_a^Q (1 - \theta_P^Q) p_P \quad (4.45)$$

$$r_d = k_d^Q \theta_P^Q \quad (4.46)$$

Cuando el proceso de adsorción-desorción alcanza el equilibrio, ambas velocidades son idénticas. Asimismo, se debe tener presente que el cociente de ambas constantes cinéticas, la de adsorción y la de desorción, equivale a la constante de equilibrio de adsorción de la parafina, K_p^Q .

$$\frac{k_a^Q}{k_d^Q} = K_p^Q = \frac{\theta_p^Q}{(1-\theta_p^Q) p_p} \quad (4.47)$$

De la Ec. (4.47), reordenada, se puede obtener el valor de la fracción de centros ocupados mediante la siguiente expresión:

$$\theta_p^Q = \frac{K_p^Q p_p}{(1 + K_p^Q p_p)} \quad (4.48)$$

Por otra parte, en el desarrollo del modelo cinético propuesto, debe tenerse en cuenta la presencia de otras especies (olefínicas) capaces de adsorberse también sobre este tipo de centros, por lo que ambas competirán entre sí. Esta adsorción competitiva modifica la Ec. (4.48), introduciendo un nuevo término en el denominador (equilibrio de adsorción) por cada especie adicional que compita²⁴. De esta forma la Ec. (4.49) representa la velocidad de reacción para un proceso de craqueo monomolecular de parafinas, en presencia de especies olefínicas competitivas:

$$r_m = k_m \theta_p^Q = k_m \frac{K_p^Q p_p}{(1 + K_p^Q p_p + K_o^Q p_o)} \quad (4.49)$$

donde:

K_p^Q Constante de adsorción de Langmuir para la parafina en centros de quimisorción

K_o^Q Constante de adsorción de Langmuir para la olefina en centros de quimisorción

p_o Presión parcial de olefina

Cuando las presiones parciales de reactantes y productos son bajas y/o las constantes de adsorción también lo son, la Ec. (4.49) se puede simplificar, obteniéndose la expresión de velocidad típica de una cinética de pseudo-primer orden respecto a la presión parcial de alcano:

$$r_m \simeq k_m K_P^Q P_P \quad (4.50)$$

Como se ha comentado anteriormente, de la Ec. (4.44) se deduce que la velocidad del proceso monomolecular es proporcional a la fracción de centros ocupados, o lo que es lo mismo, al grado de recubrimiento de los centros de quimisorción. Esta afirmación implica que la velocidad máxima de reacción, la cual se obtiene con un grado de recubrimiento igual a la unidad, es igual al valor numérico de la constante cinética intrínseca de craqueo monomolecular, presentando esta las mismas unidades que la velocidad de reacción.

$$r_m|_{MAX} = k_m \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right] \quad (4.51)$$

Cabe recordar que esta velocidad de reacción, así como la constante cinética, vienen expresadas en esta investigación en forma másica, esto es, por kilogramo de catalizador.

Por otra parte, si se tiene en cuenta la densidad de centros de quimisorción en el catalizador (D^Q), representando el número de centros de ese tipo por masa de catalizador, combinada con la Ec. (4.51) se puede determinar la velocidad máxima de transformación por centro activo, definida como el «*Turnover frequency* (TOF)»:

$$\frac{r_m|_{MAX}}{D^Q} = \frac{k_m \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right]}{D^Q \left[\frac{\text{centro}^o}{\text{kg cat}} \right]} = \frac{k_m}{D^Q} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s centro}^o} \right] = k_m^Q \equiv \text{TOF}_m^Q \quad (4.52)$$

II) Mecanismo bimolecular

Para que el proceso bimolecular ocurra se necesitan dos especies reactivas que reaccionen entre sí. En este caso intervendrán en la reacción especies olefínicas y parafínicas.

Si se asume como etapa limitante del proceso bimolecular la reacción de *transferencia de ión hidruro* que se produce entre ambas especies (descrita en el Capítulo 1), lo que es habitualmente aceptado en las condiciones de operación de esta investigación¹, la ecuación cinética de velocidad puede ser descrita como un producto de "magnitudes" de ambas especies.

En la figura siguiente se muestran las diferentes posibilidades de interacción entre las dos moléculas reactivas. Pueden darse los casos en que las dos moléculas reactivas se encuentren adsorbidas o solo una de ellas, encontrándose la otra presente en la fase gas.

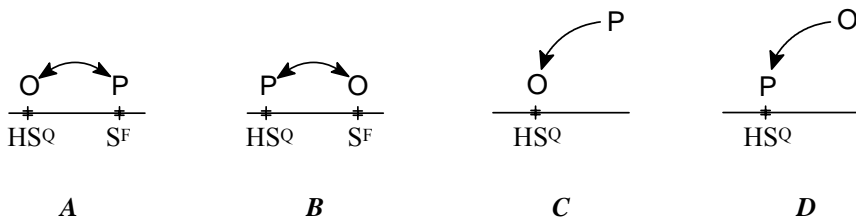


Figura 4.2.10 – Posibles interacciones intermoleculares en un proceso bimolecular

1. Mecanismo tipo A

Se basa en un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood^{22,25,26}. La velocidad de la reacción bimolecular será proporcional a la fracción de especies parafínicas adsorbidas en los centros de tipo S^F (θ_p^F) y a la fracción de las olefínicas adsorbidas en los de tipo HS^Q (θ_o^Q). Si se asume que la adsorción de reactantes sigue un proceso competitivo de Langmuir se puede definir la velocidad de reacción bimolecular como:

$$r_b = k_{b_1} \theta_O^Q \theta_P^F = k_{b_1} \frac{K_O^Q p_O}{(1 + K_P^Q p_P + K_O^Q p_O)} \frac{K_P^F p_P}{(1 + K_P^F p_P + K_O^F p_O)} \quad (4.53)$$

donde:

- k_{b_1} Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (**A**)
- K_P^F Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir para la parafina en centros de tipo S^F
- K_O^F Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir para la olefina en centros de tipo HS^Q

Si se trabaja en condiciones de baja presión parcial de reactantes y/o los valores de las constantes de adsorción son también muy pequeños, lo que sucede a elevadas temperaturas de reacción, la suma del producto de las constantes de equilibrio por las presiones en el denominador de la ecuación anterior se puede despreciar frente a la unidad, con lo que la Ec. (4.53) queda:

$$r_b \simeq k_{b_1} K_O^Q K_P^F p_O p_P = \text{cte}_1 p_O p_P \quad (4.54)$$

que muestra una ecuación de velocidad directamente proporcional a la presión parcial de ambas especies.

2. Mecanismo tipo B

La ecuación de la velocidad de reacción será similar a la anterior con la diferencia que será proporcional a la fracción de especies olefinicas adsorbidas sobre centros S^F (θ_O^F) y las parafínicas sobre centros HS^Q (θ_P^Q).

$$r_b = k_{b_2} \theta_P^Q \theta_O^F = k_{b_2} \frac{K_P^Q p_P}{(1 + K_P^Q p_P + K_O^Q p_O)} \frac{K_O^F p_O}{(1 + K_P^F p_P + K_O^F p_O)} \quad (4.55)$$

donde:

- k_{b_2} Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (**B**)

Si las condiciones de operación permiten realizar la misma aproximación que en el caso anterior, se puede reescribir la Ec. (4.55) como:

$$r_b \approx k_{b_2} K_P^Q K_O^F p_O p_P = \text{cte}_2 p_O p_P \quad (4.56)$$

3. Mecanismo tipo C

En este caso, el proceso se corresponde con un mecanismo típico de Langmuir-Rideal (Rideal-Eley)^{25,26}, en el que una molécula adsorbida reacciona con otra que se encuentra en la fase gas. La velocidad de reacción será proporcional a la fracción de moléculas adsorbidas en el catalizador y a la presión parcial de la molécula que se encuentra en la fase gas. En este caso, la molécula adsorbida es la olefina.

$$r_b = k_{b_3} \theta_O^Q p_P = k_{b_3} \frac{K_O^Q p_O}{(1 + K_P^Q p_P + K_O^Q p_O)} p_P \quad (4.57)$$

donde:

k_{b_3} Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (C)

Simplificando la Ec. (4.57) por idénticas razones que en el caso anterior, queda:

$$r_b \approx k_{b_3} K_O^Q p_O p_P = \text{cte}_3 p_O p_P \quad (4.58)$$

4. Mecanismo tipo D

El proceso que se da es similar al del caso anterior, con la única diferencia que la especie adsorbida es la parafina. Se puede describir, en esta situación, la velocidad de reacción como:

$$r_b = k_{b_4} \theta_P^Q p_O = k_{b_4} \frac{K_P^Q p_P}{(1 + K_P^Q p_P + K_O^Q p_O)} p_O \quad (4.59)$$

donde:

k_{b_4} Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (D)

La simplificación en este caso de la Ec. (4.59) da como resultado:

$$r_b \approx k_{b_4} K_P^Q p_O p_P = \text{cte}_4 p_O p_P \quad (4.60)$$

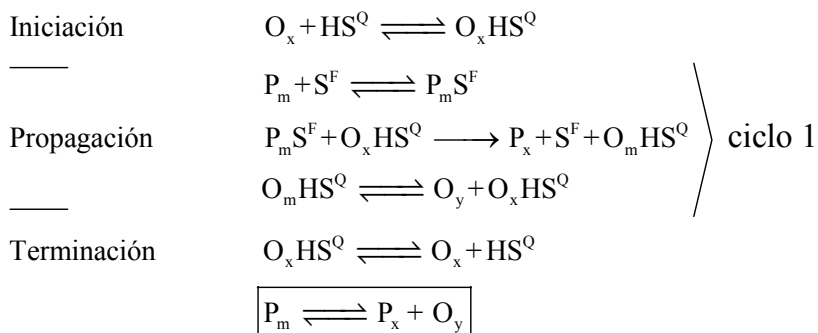
Se puede deducir de las Ec. (4.54), (4.56), (4.58) y (4.60) que la velocidad de reacción en un proceso bimolecular es sencillamente proporcional a las presiones parciales de las especies que en el mismo intervienen, siempre que las simplificaciones realizadas para el denominador sean correctas atendiendo a los elementos que participan (especies/catalizador) y a las condiciones de operación.

En cualquier caso es importante resaltar que, mediante datos experimentales de conversiones o incluso directamente de velocidades de reacción, no será posible discernir entre los cuatro mecanismos ya que cada uno ha conducido a una ecuación cinética equivalente.

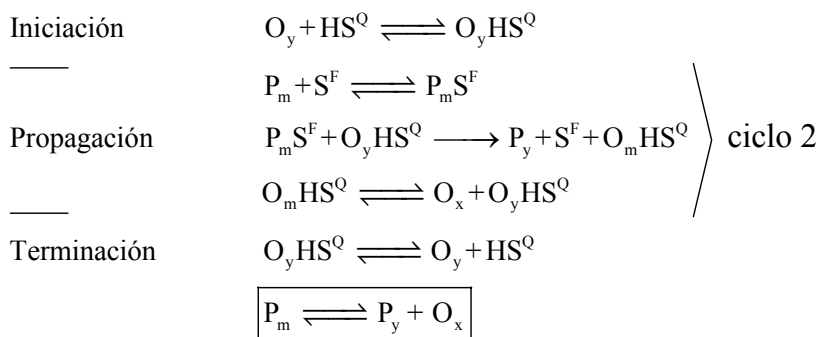
Sin embargo, de todos los casos estudiados, el más probable sería el mecanismo A^{26} , que conlleva la adsorción de una olefina en el centro ácido y la parafina se adsorbería de forma física en otro centro próximo. Cabe destacar que en esta investigación, las reacciones ocurren en espacios reducidos (moléculas confinadas) como consecuencia de las estructuras de tamices moleculares que presentan los catalizadores zeolíticos. Por el contrario, el caso menos favorable sería el D .

El mecanismo más probable (A) se inicia con la adsorción de una olefina sobre un centro de tipo HS^Q . Esta especie adsorbida, que forma un carbocatión (ión carbenio), reacciona con la parafina fisisorbida produciéndose una *transferencia de ión hidruro* desde la parafina a la olefina (reacción bimolecular). El nuevo ión carbenio evoluciona craqueándose y posteriormente, o bien participa en una nueva transferencia de ión hidruro (etapa de propagación) o bien finaliza con su desorción como olefina (etapa de terminación). Por tanto, para que este proceso tenga lugar, es necesaria la formación inicial de olefinas por un mecanismo monomolecular siempre que estas no se encuentren presentes en el alimento.

En el caso en que la olefina adsorbida fuera la especie O_x (mecanismo monomolecular), el proceso evolucionaría por la vía que se muestra a continuación:



Mientras que si la especie que se adsorbiera fuera la O_y (mecanismo monomolecular), el mecanismo evolucionaría a través de otro ciclo de propagación distinto:



Puede apreciarse que ambas posibilidades presentan un ciclo de propagación formado por una reacción de transferencia de hidruro y una etapa posterior de β -escisión. La primera reacción dentro del ciclo consiste en la adsorción de la parafina en un centro de tipo S^F .

El resultado final es idéntico al del proceso monomolecular, ya que a partir de una parafina inicial se obtiene una olefina y una parafina de cadena más corta, aunque este mecanismo bimolecular requiere de una olefina adsorbida sobre un centro de tipo HS^Q como etapa de iniciación.

Cada uno de los ciclos que se han introducido presentan una especie en común, O_mHS^Q , por lo que ambos poseen un punto de conexión, con lo que las especies pueden iniciarse por uno de los ciclos pero continuar por el otro. Esta interconexión, así como el proceso reactivo bimolecular expuesto anteriormente, se muestra en la figura siguiente:

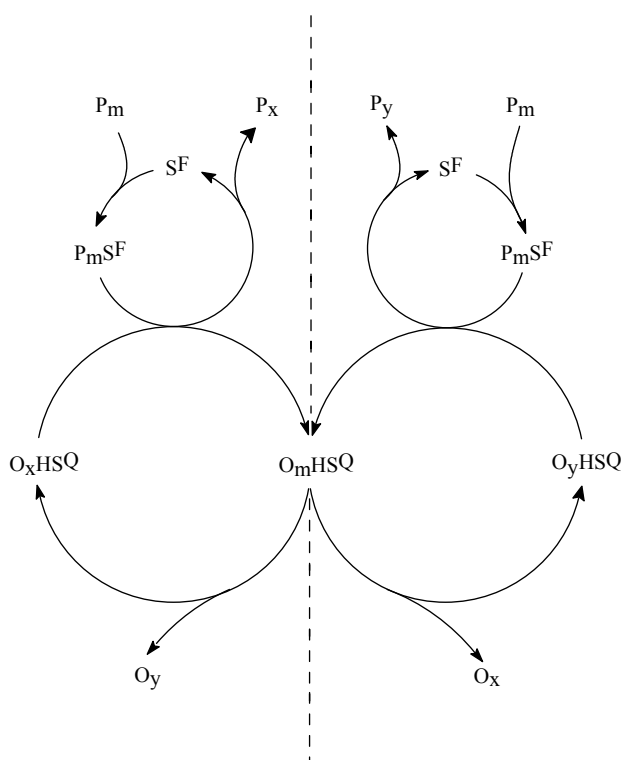


Figura 4.2.11 – Esquema reactivo del proceso bimolecular

Respecto al mecanismo de craqueo bimolecular, la velocidad de conversión máxima equivale, para un recubrimiento máximo en los centros HS^Q y S^F (Mecanismo A, Ec. (4.53)), a la constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular:

$$r_b|_{MAX} = k_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right] \quad (4.61)$$

Si se define, al igual que para los centros de tipo HS^Q , una densidad para los centros de tipo S^F (D^F) se puede determinar la velocidad máxima de conversión para cada uno de los dos tipos de centro:

$$\frac{r_b|_{MAX}}{D^Q} = \frac{k_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right]}{D^Q \left[\frac{\text{centro}^Q}{\text{kg cat}} \right]} = \frac{k_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s centro}^Q} \right]}{D^Q} = k_b^Q \equiv \text{TOF}_b^Q \quad (4.62)$$

$$\frac{r_b|_{MAX}}{D^F} = \frac{k_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right]}{D^F \left[\frac{\text{centro}^F}{\text{kg cat}} \right]} = \frac{k_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s centro}^F} \right]}{D^F} = k_b^F \equiv \text{TOF}_b^F \quad (4.63)$$

Además, teniendo en cuenta que esta velocidad máxima de conversión para los dos tipos de centros es idéntica (proceso acoplado entre centros), se cumple que:

$$k_b = k_b^Q D^Q = k_b^F D^F \quad (4.64)$$

Una vez definidos y estudiados los dos mecanismos de craqueo participantes, así como establecidas las ecuaciones cinéticas que los representan, se puede obtener la ecuación de la velocidad global de craqueo catalítico, cuando ambos procesos están presentes, la cual será la suma de cada contribución:

$$r \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat}} \right] = r_m + r_b \approx k_m K_P^Q p_P + k_b K_O^Q K_P^F p_O p_P \quad (4.65)$$

Como puede apreciarse en la Ec. (4.65), para la descripción del proceso bimolecular se ha elegido la Ec. (4.54), que representa el caso más probable por el que transcurre dicho mecanismo.

Si se llama:

$$k'_m \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat atm}} \right] = k_m K_P^Q \quad (4.66)$$

$$k'_b \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg cat atm}^2} \right] = k_b K_O^Q K_P^F \quad (4.67)$$

donde:

k'_m Constante cinética aparente de craqueo monomolecular

k'_b Constante cinética aparente de craqueo bimolecular

la ecuación de la velocidad global de craqueo catalítico queda expresada como:

$$r = k'_m p_P + k'_b p_O p_P \quad (4.68)$$

En las ecuaciones anteriores se hace referencia a las constantes cinéticas aparentes, tanto de craqueo monomolecular como bimolecular. Estas constantes son determinadas habitualmente mediante experimentos cinéticos. La variación de estas constantes aparentes respecto de la temperatura será función de las dependencias que presenten de forma individual tanto las constantes cinéticas intrínsecas del proceso de craqueo como las constantes del equilibrio de adsorción.

En el caso de las constantes cinéticas intrínsecas, su dependencia respecto de la temperatura viene dada, normalmente, por una *ecuación de tipo Arrhenius*:

$$k_m = A_m \exp \left[-\frac{E_m}{RT} \right] \quad (4.69)$$

$$k_b = A_b \exp \left[-\frac{E_b}{RT} \right] \quad (4.70)$$

donde:

A_m	Factor pre-exponencial intrínseco de craqueo monomolecular
A_b	Factor pre-exponencial intrínseco de craqueo bimolecular
E_m	Energía de activación intrínseca de craqueo monomolecular
E_b	Energía de activación intrínseca de craqueo bimolecular

La dependencia de la temperatura para las constantes del equilibrio de adsorción viene dada por la integración de la *ecuación de van't Hoff*:

$$K_P^Q = K_P^{Q*} \exp \left[-\frac{\Delta H_P^Q}{RT} \right] \quad (4.71)$$

$$K_P^F = K_P^{F*} \exp \left[-\frac{\Delta H_P^F}{RT} \right] \quad (4.72)$$

$$K_O^Q = K_O^{Q*} \exp \left[-\frac{\Delta H_O^Q}{RT} \right] \quad (4.73)$$

donde:

K_P^{Q*}	Factor entrópico de parafina en centros HS^Q
K_P^{F*}	Factor entrópico de parafina en centros S^F
K_O^{Q*}	Factor entrópico de olefina en centros HS^Q
ΔH_P^Q	Entalpía de adsorción de parafina en centros HS^Q
ΔH_P^F	Entalpía de adsorción de parafina en centros S^F
ΔH_O^Q	Entalpía de adsorción de olefina en centros HS^Q

Por tanto, a partir de las Ecs. (4.69) a (4.73) se puede establecer la dependencia de las constantes cinéticas aparentes, de craqueo monomolecular y bimolecular (Ecs. (4.66) y (4.67)), respecto de la temperatura como sigue:

$$k'_m = A_m \exp\left[-\frac{E_m}{RT}\right] K_P^{Q*} \exp\left[-\frac{\Delta H_P^Q}{RT}\right] = A'_m \exp\left[-\frac{E'_m}{RT}\right] \quad (4.74)$$

$$k'_b = A_b \exp\left[-\frac{E_b}{RT}\right] K_O^{Q*} \exp\left[-\frac{\Delta H_O^Q}{RT}\right] K_P^{F*} \exp\left[-\frac{\Delta H_P^F}{RT}\right] = A'_b \exp\left[-\frac{E'_b}{RT}\right] \quad (4.75)$$

donde:

A'_m	Factor pre-exponencial aparente de craqueo monomolecular
A'_b	Factor pre-exponencial aparente de craqueo bimolecular
E'_m	Energía de activación aparente de craqueo monomolecular
E'_b	Energía de activación aparente de craqueo bimolecular

De esta forma quedan definidos los parámetros cinéticos aparentes (energías de activación y factores pre-exponenciales) correspondientes a las constantes cinéticas aparentes (mecanismo mono y bimolecular) mediante los parámetros intrínsecos, los factores entrópicos y los calores de adsorción, tal como se indica a continuación:

$$A'_m = A_m K_P^{Q*} \quad (4.76)$$

$$A'_b = A_b K_O^{Q*} K_P^{F*} \quad (4.77)$$

$$E'_m = E_m + \Delta H_P^Q \quad (4.78)$$

$$E'_b = E_b + \Delta H_O^Q + \Delta H_P^F \quad (4.79)$$

Cabe concluir que, mediante estudios exclusivamente cinéticos, solo se podrán determinar parámetros cinéticos aparentes y que la determinación de los parámetros intrínsecos exigiría el conocimiento adicional de los factores entrópicos y los calores de adsorción.

4.2.4.2 DESARROLLO TEÓRICO DEL MODELO DUAL (M + B)

Para el desarrollo de un mecanismo dual, el cual tenga presente las vías de craqueo monomolecular y bimolecular, deben plantearse nuevamente los distintos balances de materia y ecuaciones de velocidad teniendo en cuenta, ahora, los nuevos mecanismos y las especies que toman parte en los mismos.

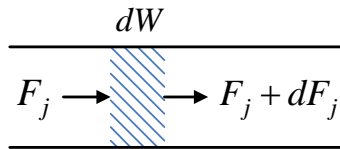


Figura 4.2.12 – Balance microscópico de materia

donde:

F_j Flujo molar de componente j

La aplicación de un balance microscópico de materia al elemento diferencial del reactor representado por la Figura 4.2.12 (reactor integral de flujo de pistón ideal), teniendo en cuenta únicamente el *craqueo catalítico*, da como resultado:

$$dF_p = \mathfrak{R}_{p_c} dW \quad (4.80)$$

Igualando las Ecs. (4.7) y (4.80), teniendo en cuenta la Ec. (4.21), considerando que el grado de conversión alcanzado se debe exclusivamente a la aportación del craqueo catalítico, se puede escribir:

$$dF_p = -F_{p_0} dX \quad (4.7)$$

$$\mathfrak{R}_{p_c} = \nu_p r \quad (4.21)$$

$$-F_{p_0} dX_c = -r dW \quad (4.81)$$

Reordenando dicha expresión se obtiene:

$$\frac{dX_C}{r} = \frac{dW}{F_{P_0}} \quad (4.82)$$

En el modelo dual propuesto, en el que coexisten tanto procesos de craqueo monomolecular como bimolecular, la velocidad de reacción catalítica se puede expresar, como ya se ha formulado, por:

$$r = k'_m p_P + k'_b p_O p_P \quad (4.68)$$

En esta ecuación, además de la presión parcial de parafina aparece la de olefina implicada en el proceso bimolecular. Mediante la Ec. (4.5) podemos obtener el flujo molar de olefina en función de su flujo inicial, del grado de conversión catalítico alcanzado y de los coeficientes estequiométricos participantes:

$$F_O = F_{O_0} - F_{P_0} \frac{\nu_O}{\nu_P} X_C \quad (4.83)$$

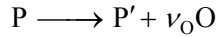
donde:

F_{O_0}	Flujo molar de olefina a la entrada del reactor
ν_O	Coefficiente estequiométrico de olefina

A partir de la Ec. (4.83) y teniendo en cuenta la Ec. (4.13), para la que se ha considerado reactor isoterma e isóbaro y comportamiento de gas ideal, se puede escribir:

$$p_O = \frac{p_{O_0} + p_{P_0} \nu_O X_C}{(1 + \varepsilon X_C)} \quad (4.84)$$

El coeficiente estequiométrico de olefina viene definido por la reacción de rotura de una parafina de cadena larga para dar una parafina de cadena más corta y generar un determinado número de moléculas de olefina. Con esta reacción elemental se puede describir el comportamiento general del proceso de craqueo.



Teniendo en cuenta la reacción anterior se puede escribir:

$$\Delta \nu_j = (1 + \nu_O) - 1 = \nu_O \quad (4.85)$$

y considerando la definición del coeficiente δ (Ec. (4.12)):

$$\nu_O = \delta \quad (4.86)$$

que finalmente, combinada con la Ec. (3.15), genera la siguiente expresión:

$$\nu_O = \frac{\mathcal{E}}{x_{K_0}} \quad (4.87)$$

De esta forma, con la Ec. (4.87), es posible determinar el valor del coeficiente estequiométrico de olefina a partir del coeficiente de expansión volumétrico (\mathcal{E}) y la fracción molar de componente clave a la entrada del reactor, fracción molar de alcano en la corriente alimento (x_{K_0}).

La combinación de las Ecs. (4.23) y (4.84) con la Ec. (4.68) permite expresar la velocidad de reacción catalítica como:

$$r = k'_m p_{P_0} \frac{(1 - X_C)}{(1 + \mathcal{E} X_C)} + k'_b \frac{(p_{O_0} + p_{P_0} \nu_O X_C)}{(1 + \mathcal{E} X_C)} \frac{p_{P_0} (1 - X_C)}{(1 + \mathcal{E} X_C)} \quad (4.88)$$

Si se definen ahora los siguientes parámetros:

$$M = k'_m \quad (4.89)$$

$$B = k'_b p_{P_0} \nu_O \quad (4.90)$$

$$R = \frac{p_{O_0}}{p_{P_0} \nu_O} \quad (4.91)$$

se puede reescribir la Ec. (4.88) como sigue:

$$r = p_{P_0} \left[M \frac{(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)} + B \frac{(R + X_C)(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)^2} \right] \quad (4.92)$$

por lo que la Ec. (4.82) queda expresada como:

$$\frac{dX_C}{M \frac{(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)} + B \frac{(R + X_C)(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)^2}} = \frac{p_{P_0}}{F_{P_0}} dW \quad (4.93)$$

En esta ecuación, el término de la derecha de la igualdad ya ha sido definido, mediante la Ec. (4.27), como el tiempo másico de un elemento diferencial de masa de catalizador. La integración de la Ec. (4.93) a lo largo del lecho catalítico permitirá determinar el valor de la conversión catalítica a la salida del mismo.

$$\tau_W = \int_0^{\tau_w} d\tau_W = \int_0^{X_C} \frac{\frac{1}{M} (1 + \varepsilon X_C)^2}{(1 - X_C) \left[1 + \frac{B}{M} R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right) X_C \right]} dX_C \quad (4.94)$$

El resultado de la integración entre los límites fijados se muestra en la siguiente ecuación:

$$\tau_W = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)} + \frac{(1 + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon + \frac{B}{M} (1 + R)} \ln(1 - X_C) - \frac{\left(\frac{B}{M} \right)^2 (1 - \varepsilon R)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)^2 \left[1 + \varepsilon + \frac{B}{M} (1 + R) \right]} \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M} R} \right) X_C \right] \right] \quad (4.95)$$

Esta es la ecuación general que describe el proceso de craqueo catalítico de parafinas teniendo en cuenta la existencia de los dos mecanismos propuestos, uno monomolecular y otro bimolecular. En esta expresión está contemplada, también, la posibilidad de que se alimente adicionalmente olefina en la corriente alimento junto a la parafina ($R \neq 0$)

Esta ecuación general se puede simplificar en el supuesto que se cumplan una serie de condiciones (casos particulares) que se describen a continuación:

- ❖ *No se produce craqueo por el mecanismo bimolecular ($B/M=0$).*

En este caso se obtiene la siguiente ecuación, la cual es idéntica a la Ec. (4.34) teniendo presente que k_C es equivalente a M .

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C) \right] \quad (4.96)$$

- ❖ *Se considera despreciable el cambio de volumen durante la reacción ($\varepsilon=0$).*

Con ello:

$$\tau_w = -\frac{1}{M \left(1 + \frac{B}{M} (1+R) \right)} \ln \left[\frac{1 - X_C}{1 + \frac{\frac{B}{M} X_C}{1 + \frac{B}{M} R}} \right] \quad (4.97)$$

En este caso se puede obtener una expresión explícita del grado de conversión catalítico en función del tiempo másico, tal como se muestra a continuación:

$$X_C = \frac{1 - \exp \left[- \left(1 + \frac{B}{M} (1+R) \right) M \tau_w \right]}{1 + \frac{\frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M} R} \exp \left[- \left(1 + \frac{B}{M} (1+R) \right) M \tau_w \right]} \quad (4.98)$$

- ❖ *Cambio de volumen despreciable y ausencia de vía bimolecular ($\varepsilon = 0$ y $B/M = 0$)*

La ecuación cinética que se obtiene en este caso es:

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \ln(1 - X_C) \quad (4.99)$$

Esta ecuación se puede reescribir como:

$$X_C = 1 - \exp[-M \tau_w] \quad (4.100)$$

Cabe también resaltar que para el caso concreto en el que no se introduzca olefina en la alimentación ($R=0$), la Ec. (4.95) se simplificará en:

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)} + \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M}\right)} \ln(1 - X_C) - \frac{\left(\frac{B}{M}\right)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)^2 \left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M}\right)} \ln \left[1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right) X_C \right] \right] \quad (4.101)$$

y en igual medida, las ecuaciones correspondientes de los casos particulares también lo hacen.

Un estudio detallado del modelo dual, del significado de sus variables así como de la posible comparación de los resultados obtenidos con este modelo respecto a los obtenidos con el modelo de pseudo-primer orden (típicamente utilizado en la literatura), se detalla en el Apéndice (Apartado 6.2).

Para llevar a cabo el ajuste de los valores de X_C (corregidos del craqueo térmico) mostrados en las Tablas 4.2.1 y 4.2.2 (experimentos sin adición de olefina) al nuevo modelo cinético representado por la Ec. (4.101), se ha utilizado el mismo procedimiento que con el modelo de pseudo-primer orden: la minimización de la suma del error relativo del tiempo másico modificando los parámetros cinéticos del modelo.

Los parámetros cinéticos introducidos por el modelo dual, M y B , incorporan las constantes cinéticas aparentes de craqueo mono y bimolecular, respectivamente, a través de las Ecs. (4.89) y (4.90).

Si se define el parámetro F como:

$$F = p_{p_0} v_O \quad (4.102)$$

se puede reescribir la Ec. (4.90) como:

$$B = k'_b F \quad (4.103)$$

Por su parte, las dependencias de las constantes cinéticas aparentes de craqueo catalítico mono y bimolecular respecto de la temperatura vienen definidas mediante las Ecs. (4.74) y (4.75). Con todo, la dependencia final de los parámetros cinéticos del modelo dual con la temperatura queda establecida como sigue:

$$M = A'_m \exp\left(-\frac{E'_m}{RT}\right) \quad (4.104)$$

$$B = A'_b F \exp\left(-\frac{E'_b}{RT}\right) \quad (4.105)$$

Así, para el caso del catalizador ZSM-5(3020), realizando el ajuste descrito, se han determinado la energía de activación y el factor pre-exponencial aparentes para los dos mecanismos de craqueo (mono y bimolecular), cuyos valores se muestran en la Tabla 4.2.3.

Tabla 4.2.3 – Parámetros cinéticos estimados para el modelo dual

Catalizador	ZSM-5(3020)
A'_m /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	3,57·10 ⁴
E'_m /kcal mol ⁻¹	16,5
A'_b /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻²	3,19·10 ²
E'_b /kcal mol ⁻¹	5,8

En la Figura 4.2.13 se muestra la variación experimental de la conversión catalítica en función del tiempo másico, para las diferentes temperaturas, junto a los valores estimados del modelo dual optimizado.

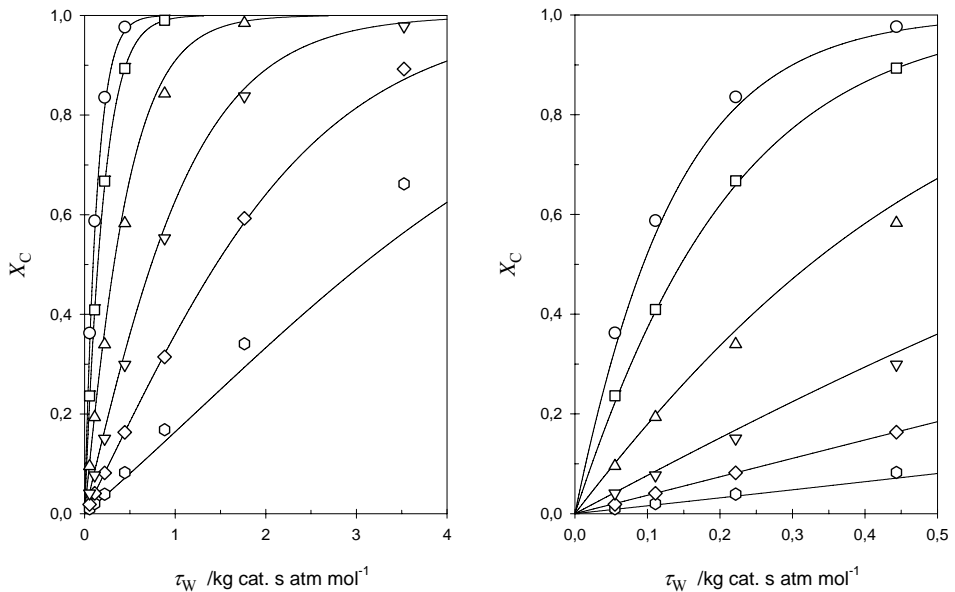


Figura 4.2.13 – Variación de la conversión catalítica. Modelo dual
 Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano
 T /K: 673 (○), 723 (◇), 773 (▽), 843 (△), 923 (□) y 973 (○)

En el estudio de los resultados obtenidos considerando una simple cinética de pseudo-primer orden se ha observado como la representación linealizada de dicho modelo no se adecuaba a la tendencia mostrada por los datos experimentales, evidencia que ha servido, entre otras, para descartar dicho modelo.

Para el caso del modelo dual se puede plantear una representación equivalente, en la que se representaría el término de la izquierda de la Ec. (4.34) frente al tiempo másico, teniendo en cuenta ahora, que el tiempo másico es evaluado con la Ec. (4.101) acorde con este nuevo modelo.

Este planteamiento, adaptación del modelo de pseudo-primer orden (Apartado 6.2), provoca que la constante cinética de pseudo-primer orden "equivalente" depende no solo de la temperatura sino, ahora también, del propio tiempo másico, razón por lo que las rectas que se obtenían (Figura 4.2.8) aparecen ahora como curvas. En la Figura 4.2.14 se muestra este nuevo comportamiento.

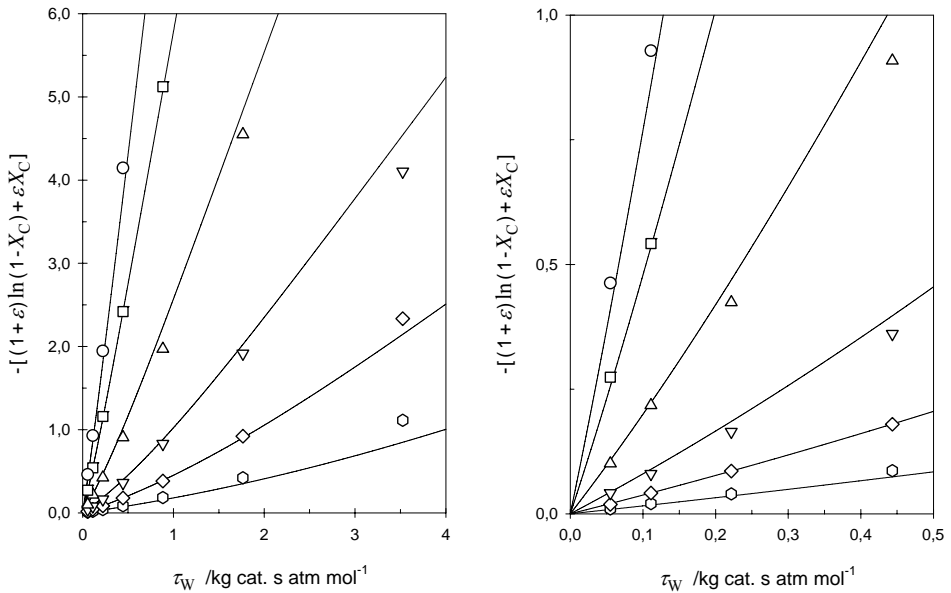


Figura 4.2.14 – Pseudo-linealización del modelo dual

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

T /K: 673 (\circ); 723 (\diamond); 773 (∇); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Acorde con lo descrito, puede reescribirse ahora la Ec. (4.34) como:

$$k_C = \frac{-[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)]}{\tau_W} \quad (4.106)$$

en la que la constante cinética de pseudo-primer orden "equivalente" (pseudo-constante dependiente de τ_W) debe ser calculada en base al τ_W del modelo dual (Ec. (4.101)).

Esta ecuación permite obtener un valor de una pseudo-constante cinética de primer orden; de esta forma se pueden establecer comparativas con la metodología habitualmente empleada en la literatura (cinética de pseudo-primer orden) y evaluar las carencias de esta última.

En la Figura 4.2.15 se ha representado, teniendo en cuenta el modelo dual, el valor teórico obtenido de esta pseudo-constante cinética de primer orden, y se ha comparado con el valor experimental obtenido para tres tiempos másicos.

Como puede apreciarse, para el nuevo modelo, la variación de la constante cinética teórica no solo depende de la temperatura, sino también del tiempo másico. Este hecho está en concordancia con los resultados experimentales observados, a diferencia de las estimaciones teóricas derivadas del simple modelo de pseudo-primer orden (Figura 4.2.9).

Asimismo, se ha representado la contribución individual de los mecanismos mono y bimolecular en el valor final, observándose, como cabía esperar, una mayor importancia de la contribución bimolecular a medida que disminuye la temperatura de reacción^{27,28}.

Como se observa en estas representaciones, el modelo matemático empleado para la modelación del comportamiento real se ajusta mejor que el modelo de pseudo-primer orden. Se aprecia como la representación de la pseudo-linealización de la función frente al tiempo másico no es una línea recta, o que se obtienen constantes cinéticas aparentes dependientes tanto de la temperatura como del tiempo másico, lo cual está en concordancia con los resultados experimentales observados.

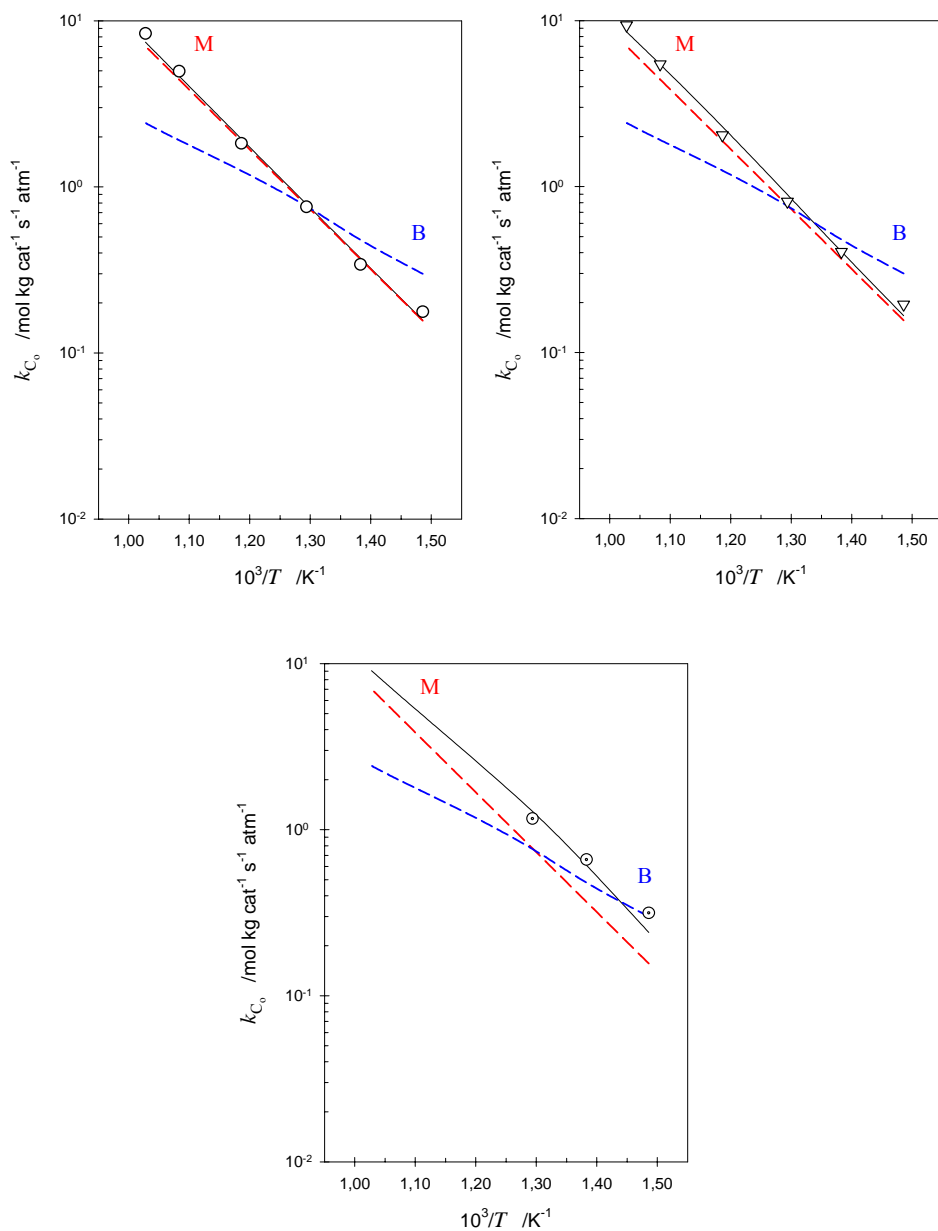


Figura 4.2.15 – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

τ_w / kg s atm mol⁻¹: 0,055 (○); 0,443 (▽); 3,526 (⊙)

No obstante, siguen existiendo desviaciones respecto al comportamiento real observado, fundamentalmente a bajas temperaturas de reacción y tiempos másicos elevados. Frente a estos resultados, se requiere de algún tipo de contribución que tenga relativa importancia, fundamentalmente a temperaturas bajas, donde estas series de datos se alejan más del comportamiento real.

Por estas razones, se ha pensado en la incorporación en el modelo de la participación de un segundo tipo de centros. Estos nuevos centros, en menor proporción y presentando calores de adsorción relativamente más altos que los centros mayoritarios, son capaces de craquear las parafinas, incluso a temperaturas bajas, donde los centros mayoritarios no lo son.

4.2.4.3 CINÉTICA DUAL AMPLIADA ($M_1 + M_2 + B$)

Tal como se ha comentado, para justificar los resultados obtenidos, se puede plantear la presencia de otro tipo de centro que actúe fundamentalmente a temperaturas bajas y de esta forma, permita incrementar el valor de la constante cinética a dichas temperaturas.

Esta hipótesis ha sido estudiada con la incorporación en el mecanismo dual de un proceso de craqueo monomolecular (M_2) llevado a cabo por un segundo tipo de centros con una *energía de activación aparente* menor para dicho proceso (mayor calor de adsorción).

Las implicaciones matemáticas que conlleva esta modificación no afectan en esencia al desarrollo matemático del modelo dual. La expresión final que relaciona el tiempo másico con la conversión catalítica obtenida sigue siendo la descrita por la Ec. (4.95) de forma genérica, o por la Ec. (4.101) si no se considera la alimentación conjunta con olefina. Sin embargo, en este caso el parámetro cinético M representa una nueva expresión que incorpora la contribución de ambos tipos de centros:

$$M = M_1 + M_2 = k'_{m_1} + k'_{m_2} \quad (4.107)$$

donde:

k'_{m_1} Constante cinética aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 1

k'_{m_2} Constante cinética aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 2

El parámetro cinético B sigue teniendo una dependencia de la temperatura como mostraba la Ec.(4.105), mientras que el parámetro M presenta una expresión ampliada:

$$B = A'_b F \exp\left(-\frac{E'_b}{RT}\right) \quad (4.105)$$

$$M = M_1 + M_2 = A'_{m_1} \exp\left(-\frac{E'_{m_1}}{RT}\right) + A'_{m_2} \exp\left(-\frac{E'_{m_2}}{RT}\right) \quad (4.108)$$

donde:

A'_{m_1} Factor pre-exponencial aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 1

E'_{m_1} Energía de activación aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 1

A'_{m_2} Factor pre-exponencial aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 2

E'_{m_2} Energía de activación aparente de craqueo monomolecular para centros tipo 2

El procedimiento de ajuste del modelo teórico a los datos experimentales ha sido el mismo que en los casos anteriores: la minimización de la suma del error relativo en la determinación del tiempo másico, calculado para todos los puntos experimentales de un mismo catalizador (diferentes temperaturas y diferentes tiempos másicos). Mediante estos ajustes se pueden determinar los parámetros cinéticos de las ecuaciones anteriores, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.2.4 – Parámetros cinéticos estimados para el modelo dual ampliado

Catalizador	ZSM-5(3020)	ZSM-5(3020D)
A'_{m_1} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	1,19·10 ⁶	1,05·10 ⁷
E'_{m_1} /kcal mol ⁻¹	23,5	28,3
A'_{m_2} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	4,46·10 ²	4,48·10 ²
E'_{m_2} /kcal mol ⁻¹	10,7	12,1
A'_b /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻²	9,79·10 ¹	7,09·10 ¹
E'_b /kcal mol ⁻¹	3,8	4,4

En las Figuras 4.2.16 a 4.2.19 se muestran las evoluciones de las distintas variables experimentales y sus estimaciones acorde con el modelo dual ampliado optimizado para ambos catalizadores, ZSM-5(3020) y ZSM-5(3020D).

Como puede apreciarse en dichas representaciones, el modelo es capaz de reproducir muy adecuadamente el comportamiento experimental observado para ambos catalizadores en todas las condiciones de operación ensayadas en esta investigación.

Los datos cinéticos obtenidos muestran la existencia de dos tipos de procesos de craqueo monomolecular bien diferenciados, los cuales presentan distinta energía de activación aparente. Aquel que tiene el mayor valor de energía, también posee el factor pre-exponencial más elevado. Este hecho puede estar relacionado con una mayor proporción de centros de este último tipo, tal como se describe en el Apartado 4.2.7. En dicho apartado se discute sobre los resultados aquí obtenidos comparados con los mostrados en la literatura.

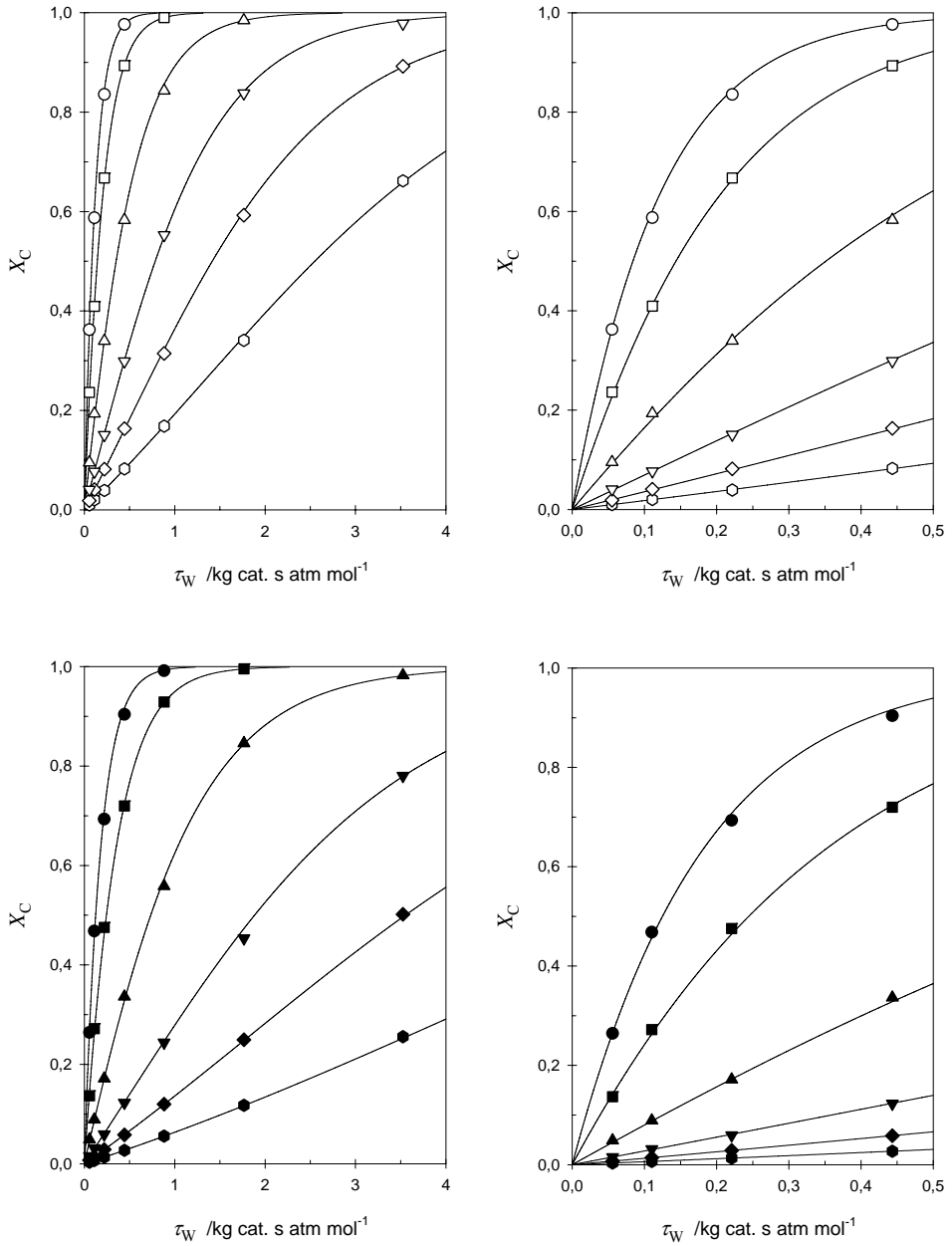


Figura 4.2.16 – Variación de la conversión catalítica. Modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020) ($\circ, \diamond, \nabla, \triangle, \square, \circ$) // ZSM-5(3020D) ($\bullet, \blacklozenge, \blacktriangledown, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

T /K: 673 (\circ, \bullet); 723 (\diamond, \blacklozenge); 773 ($\nabla, \blacktriangledown$); 843 ($\triangle, \blacktriangle$); 923 (\square, \blacksquare); 973 (\circ, \bullet)

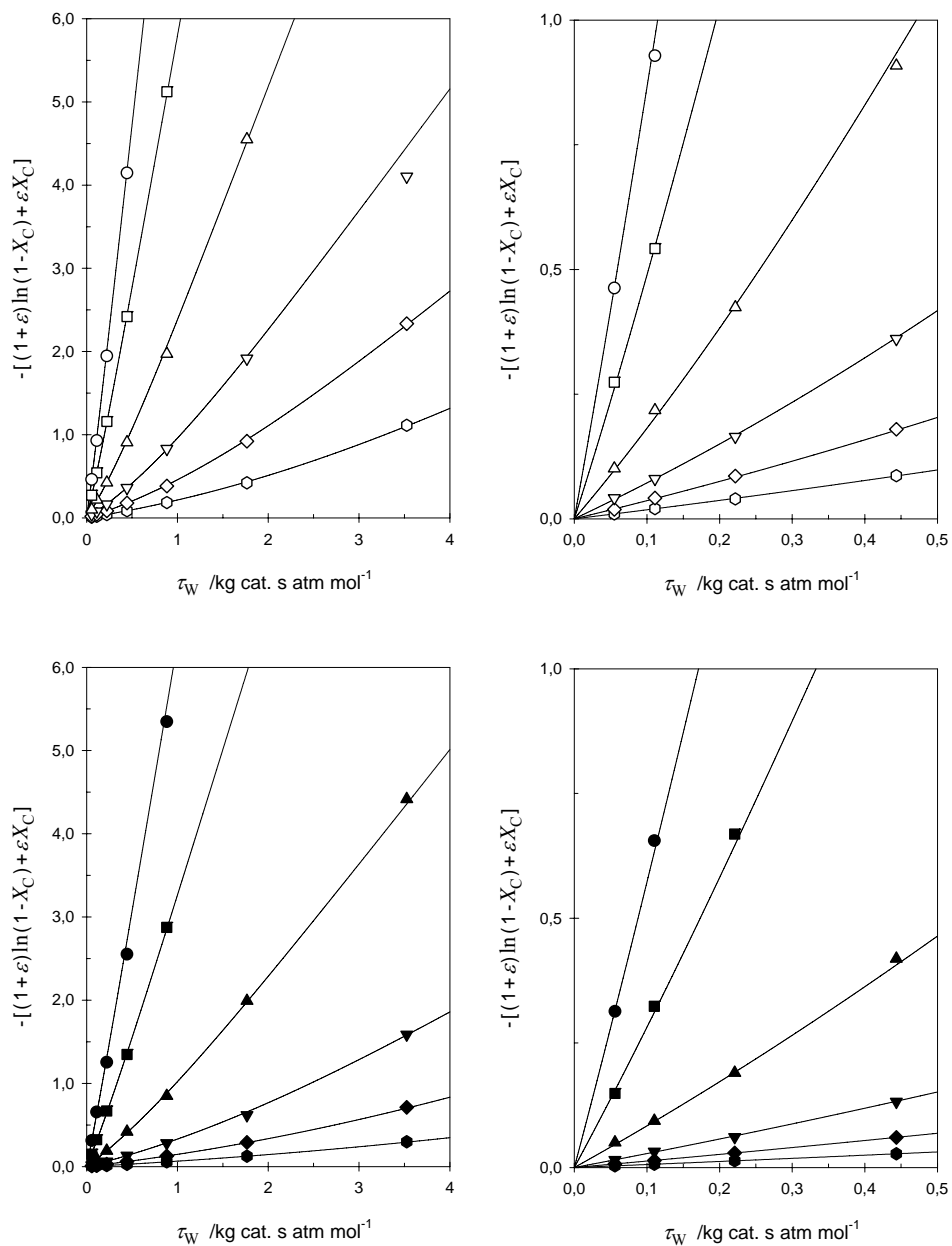


Figura 4.2.17 – Pseudo-linealización del modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020) ($\circ, \diamond, \nabla, \triangle, \square, \circ$) // ZSM-5(3020D) ($\bullet, \blacklozenge, \blacktriangledown, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

T /K: 673 (\circ, \bullet); 723 (\diamond, \blacklozenge); 773 ($\nabla, \blacktriangledown$); 843 ($\triangle, \blacktriangle$); 923 (\square, \blacksquare); 973 (\circ, \bullet)

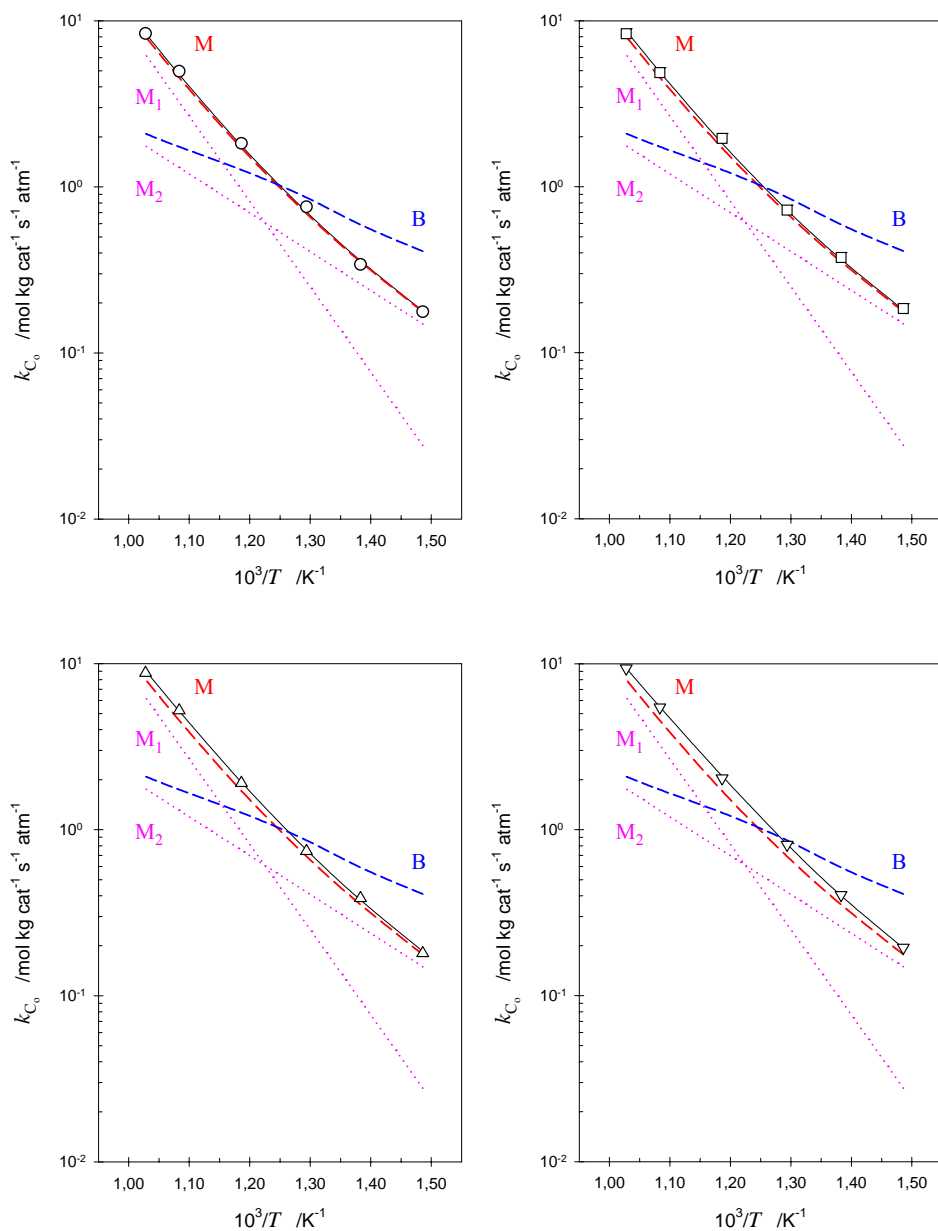


Figura 4.2.18 – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,055 (○); 0,111 (□); 0,222 (△); 0,443 (▽)

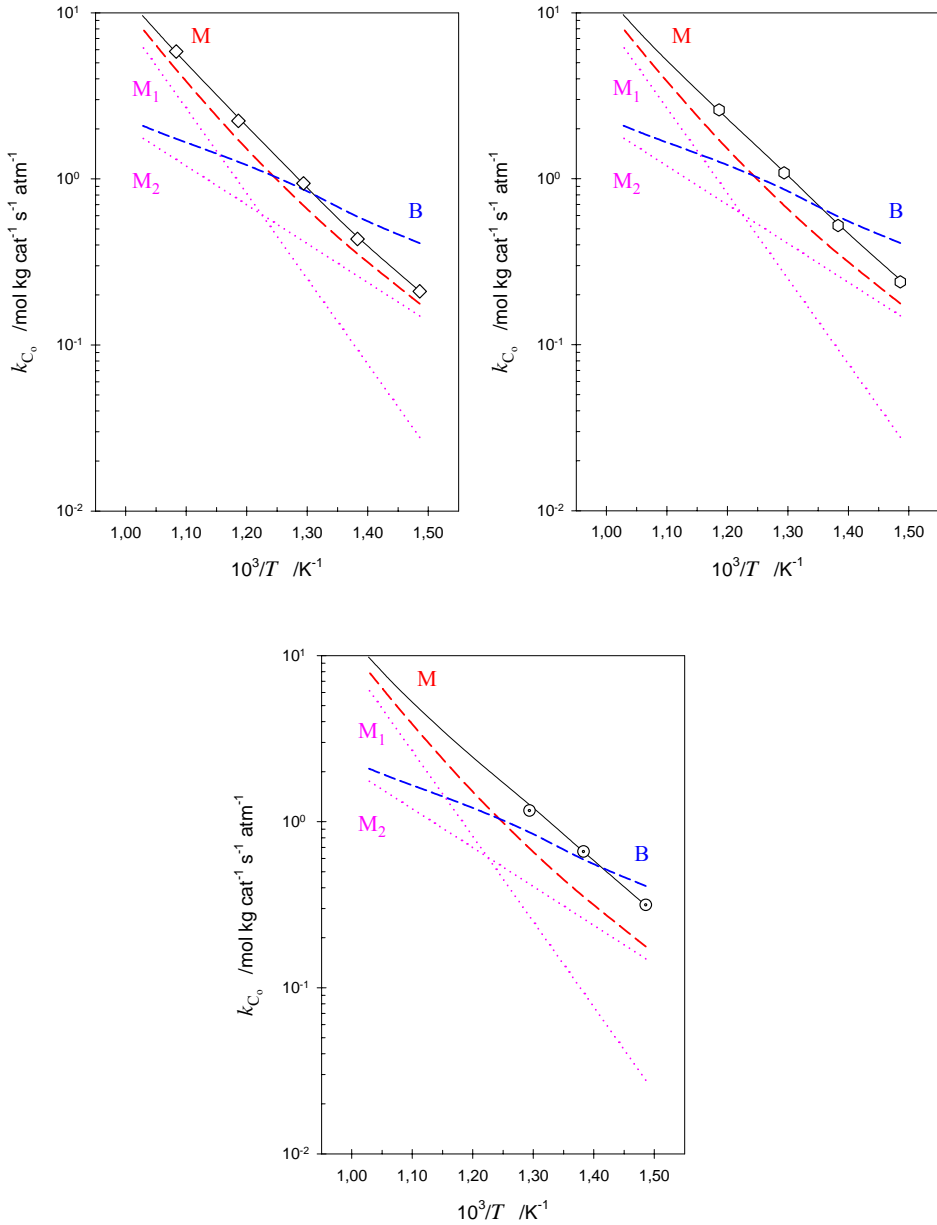


Figura 4.2.18 cont.I – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

τ_w / kg s atm mol^{-1} : 0,883 (\diamond); 1,764 (\circ); 3,526 (\odot)

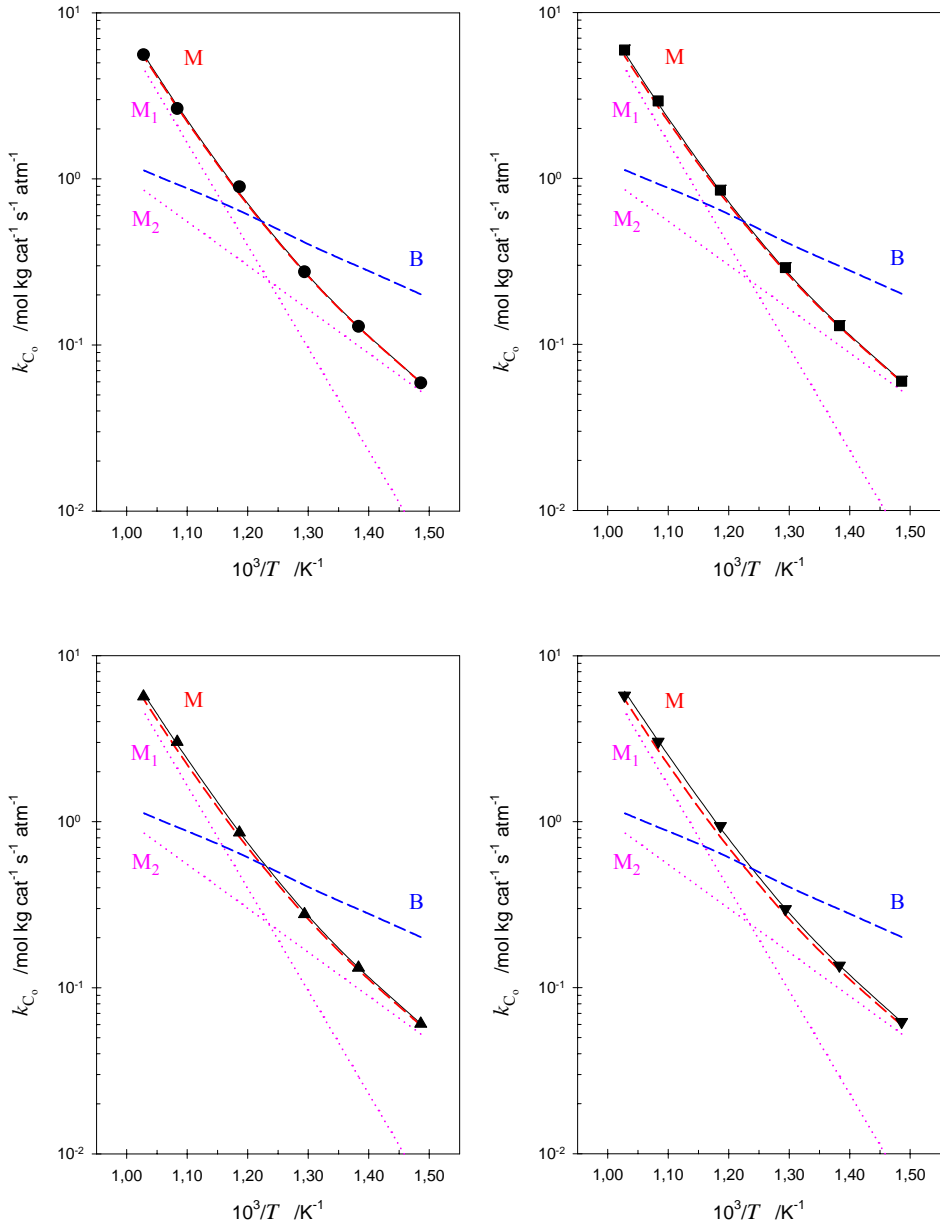


Figura 4.2.19 – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020D) // Reactante: n-heptano

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,056 (●); 0,110 (■); 0,221 (▲); 0,443 (▼)

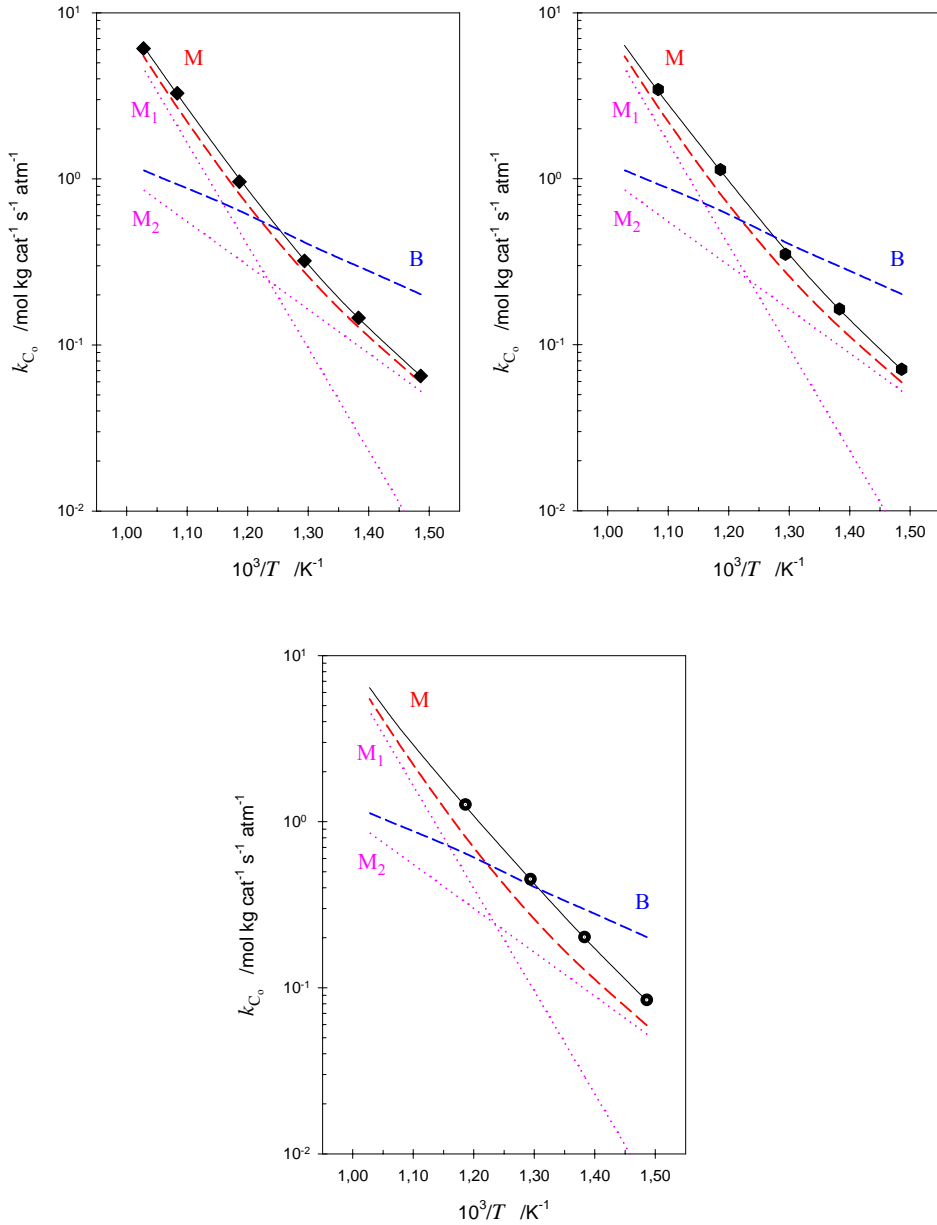


Figura 4.2.19 *cont. I* – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual ampliado

Catalizador: ZSM-5(3020D) // Reactante: n-heptano

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,882 (◆); 1,765 (●); 3,526 (●)

4.2.4.4 DISPOSICIÓN DEL CRAQUEO TÉRMICO. INFLUENCIA EN EL CRAQUEO CATALÍTICO

Como se ha descrito en el Apartado 4.2.1, las condiciones experimentales obligan a considerar la contribución del craqueo térmico sobre la actividad total para poder estimar la parte exclusiva del craqueo catalítico.

En el modelo de pseudo-primer orden estudiado previamente, se ha demostrado que la disposición del craqueo térmico respecto a la del catalítico no influye en la conversión global, ya que esta únicamente depende, en lo que a concentraciones se refiere, de la correspondiente al componente clave a la entrada del reactor. Sin embargo, la toma en consideración de un mecanismo bimolecular, el cual depende no solo de la concentración de componente clave sino también de la concentración de olefina (introducida en el alimento y/o como producto de reacción), puede conllevar que esta afirmación no sea igualmente cierta.

Por este motivo se ha realizado un estudio de disposiciones idéntico al realizado anteriormente teniendo presente ahora los nuevos mecanismos de craqueo. Dado que los datos experimentales obtenidos en este apartado se han llevado a cabo sin alimentación conjunta de olefina, en el desarrollo posterior no se tendrá en cuenta la misma, sin que esta consideración afecte a las conclusiones finales.

La aplicación de un balance microscópico de materia a un elemento diferencial del reactor (estado estacionario y flujo de pistón), teniendo presente la existencia de mecanismos de craqueo térmico y catalítico da como resultado:

$$dF_p = \mathfrak{R}_{p_T} dV + \mathfrak{R}_{p_C} dW \quad (4.20)$$

Combinando las Ecs. (4.7) y (4.20) se obtiene la ecuación siguiente:

$$-F_{p_0} dX = \mathfrak{R}_{p_T} dV + \mathfrak{R}_{p_C} dW \quad (4.109)$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (4.3) y (4.14) por parte del craqueo térmico, junto con las Ecs. (4.21) y (4.92) correspondientes al craqueo catalítico, y combinándolas con la Ec. (4.109) se puede llegar a la siguiente expresión:

$$dX = k_T \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} d\tau_v + \left[M \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} + B \frac{X(1-X)}{(1+\varepsilon X)^2} \right] d\tau_w \quad (4.110)$$

Ecuación general que muestra la dependencia del grado de conversión global en función tanto del tiempo espacial como del tiempo másico.

1) Disposición 1. Zona catalítica (I) + Zona térmica (II)

Se considera en esta primera disposición que la zona donde se encuentra el catalizador precede a la zona en la que se desarrolla el craqueo térmico, lo cual viene reflejado en la figura siguiente.

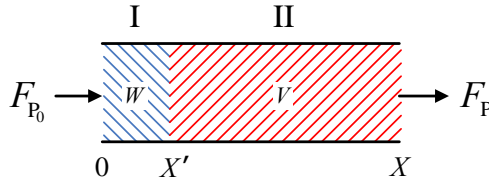


Figura 4.2.2 – Esquema reactor Disposición 1

Zona I

En esta primera zona se cumple que $\tau_v=0$, por lo que la Ec. (4.110) queda reducida a una expresión que integrada entre los límites definidos:

$$\int_0^{X'} \left[M \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} + B \frac{X(1-X)}{(1+\varepsilon X)^2} \right]^{-1} dX = \int_0^{\tau_w} d\tau_w \quad (4.111)$$

da como resultado:

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X'}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{\left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M}\right)} \ln(1-X') - \frac{\left(\frac{B}{M}\right)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)^2 \left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M}\right)} \ln \left[1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right) X' \right] \right] \quad (4.112)$$

Zona II

En esta segunda zona se cumple que $\tau_w=0$, con lo que a partir de la Ec. (4.110):

$$\int_{X'}^X \frac{(1+\varepsilon X)}{(1-X)} dX = k_T \int_0^{\tau_v} d\tau_v \quad (4.31)$$

e integrada

$$-\left[\varepsilon(X-X') + (1+\varepsilon) \ln \frac{(1-X)}{(1-X')} \right] = k_T \tau_v \quad (4.32)$$

Si en esta disposición especificamos que $X' \equiv X_C$, la Ec. (4.112) se transforma en la Ec (4.101).

Como se puede apreciar, esta disposición ha sido realmente la empleada en los cálculos que se han realizado hasta el momento para el modelo dual. En dicho planteamiento (Apartado 4.2.4.2) se consideraba el craqueo catalítico ya aislado del craqueo térmico, lo que se corresponde plenamente con la disposición presentada en este primer caso, en la que el craqueo térmico actúa posteriormente sin afectar al craqueo catalítico.

A partir de la conversión global obtenida a la salida del reactor, estimada la contribución térmica para las condiciones de operación (dependiente de k_T y τ_V), se determina la conversión catalítica a partir de la Ec. (4.32). Finalmente, se determinan los parámetros cinéticos del modelo dual mediante la Ec. (4.101), tal como se ha descrito en el Apartado 4.2.4.2.

2) Disposición 2. Zona (catalítica + térmica) (I+II)

En esta disposición se considera que existe una distribución homogénea de catalizador en todo el volumen del reactor, por lo que coexisten ambos craqueos (térmico y catalítico). Esta configuración viene reflejada en la Figura 4.2.3

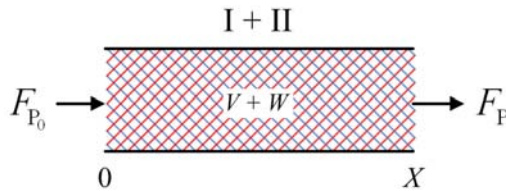


Figura 4.2.3 – Esquema reactor Disposición 2

Zona I+II

Coexisten craqueo catalítico y térmico en todo el volumen del reactor, con lo que $\tau_V \neq 0$ y $\tau_W \neq 0$.

Considerando que el catalizador se encuentra homogéneamente distribuido en todo el reactor, se pueden plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{V}{W} = \text{cte} = R_{VW} \tag{4.113}$$

donde:

R_{VW} Razón del volumen total de reactor a masa total de catalizador

Por lo tanto:

$$\frac{\tau_V}{\tau_W} = R_{VW} \quad (4.114)$$

$$d\tau_V = R_{VW} d\tau_W \quad (4.115)$$

Combinando la Ec. (4.110) con la (4.115) se llega a la ecuación siguiente:

$$dX = k_T \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} R_{VW} d\tau_W + \left[M \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} + B \frac{X(1-X)}{(1+\varepsilon X)^2} \right] d\tau_W \quad (4.116)$$

Realizando un cambio de variables llamando:

$$M' = (k_T R_{VW} + M) \quad (4.117)$$

se obtiene:

$$\int_0^X \left[M' \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} + B \frac{X(1-X)}{(1+\varepsilon X)^2} \right]^{-1} dX = \int_0^{\tau_W} d\tau_W \quad (4.118)$$

que integrada entre los límites definidos da como resultado:

$$\tau_W = -\frac{1}{M'} \left[\frac{\varepsilon^2 X}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M'} \right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{\left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M'} \right)} \ln(1-X) - \frac{\left(\frac{B}{M'} \right)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M'} \right)^2 \left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M'} \right)} \ln \left[1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M'} \right) X \right] \right] \quad (4.119)$$

A partir de los datos experimentales de conversión a la salida del reactor (X) se pueden determinar nuevamente los parámetros cinéticos de este modelo (B y M'). Finalmente, con la estima de k_T , para las condiciones experimentales, se puede determinar el valor de M .

3) Disposición 3. Zona térmica (I) + Zona catalítica (II)

Se considera, en esta disposición, que existe una zona previa en la que únicamente se produce craqueo térmico y tras esta se encuentra el catalizador.

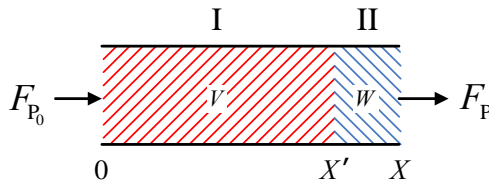


Figura 4.2.4 – Esquema reactor Disposición 3

Zona I

En esta zona se cumple que $\tau_w=0$, por lo que la Ec. (4.110) queda como:

$$\int_0^{X'} \frac{(1 + \varepsilon X)}{(1 - X)} dX = k_T \int_0^{\tau_v} d\tau_v \quad (4.37)$$

e integrada:

$$-\left[\varepsilon X' + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X') \right] = k_T \tau_v \quad (4.38)$$

Zona II

Se considera que en esta zona solo se produce craqueo catalítico ($\tau_v=0$):

$$\int_{X'}^X \left[M \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} + B \frac{X(1-X)}{(1+\varepsilon X)^2} \right]^{-1} dX = \int_0^{\tau_w} d\tau_w \quad (4.120)$$

y su expresión integrada:

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 (X - X')}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)} + \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M} \right)} \ln \left(\frac{1 - X}{1 - X'} \right) - \frac{\left(\frac{B}{M} \right)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)^2 \left(1 + \varepsilon + \frac{B}{M} \right)} \ln \left[\frac{1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right) X}{1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right) X'} \right] \right] \quad (4.121)$$

La forma de proceder para esta disposición se basa en la determinación de la conversión intermedia (X') a partir de la Ec. (4.38) (equivalente a la conversión térmica, X_T). Finalmente se determinan los parámetros cinéticos (M y B) ajustando la Ec. (4.121) a los resultados experimentales.

Como puede apreciarse de las ecuaciones deducidas para las distintas disposiciones, a diferencia de lo que sucedía con el simple modelo de pseudo-primer orden, estas no son equivalentes entre sí. Por lo tanto, debería determinarse aquella disposición más adecuada acorde con el dispositivo experimental utilizado en esta investigación. Para ello se ha procedido de dos formas distintas:

- 1) Se han realizado nuevamente los ajustes para las Disposiciones 2 y 3, determinando los parámetros cinéticos M y B , e indirectamente los factores pre-exponenciales y energías de activación aparentes de este modelo dual ampliado, para los dos catalizadores ensayados (ZSM-5(3020) y ZSM-5(3020D)). Los resultados obtenidos coinciden prácticamente con los de la Tabla 4.2.4 (equivalente a la Disposición 1).

- 2) Para los parámetros optimizados (Tabla 4.2.4; Disposición 1) se ha representado en la Figura 4.2.20, de forma conjunta, los resultados teóricos obtenidos para las tres disposiciones junto a los valores experimentales.

Como se observa, las diferencias en el grado de conversión global (X) son únicamente apreciables para las temperaturas más elevadas (923 K – 973 K) dado que a temperaturas menores, la contribución del craqueo térmico, también muy inferior, no influye en su disposición. Pero aún a estas temperaturas más elevadas, estas diferencias no son notables, tal como se observa incluso en las gráficas más ampliadas para ambos catalizadores.

Acorde con estos resultados queda justificada la utilización del modelo dual ampliado en una disposición en la que la alimentación inicialmente encuentra el catalizador y posteriormente existe un volumen muerto en el que se produce, básicamente, el craqueo térmico (Disposición 1), tal como se ha estudiado en el Apartado 4.2.4.3.

Cabe mencionar que la hipótesis de partida (suposición de Disposición 1) se fundamentaba en las características del dispositivo experimental utilizado en esta investigación, en el que, tal como se describe en el Apartado 3.3, el reactor presenta una zona inicial de lecho catalítico y tras la placa porosa de soporte, un volumen muerto reducido.

Finalmente, es importante resaltar que estas conclusiones, según lo argumentado, deben entenderse como inherentes a este dispositivo y que, por lo tanto, un estudio cinético similar al realizado en esta investigación, llevado a cabo en un dispositivo diferente, exigiría de una re-evaluación experimental de la disposición más adecuada o en su defecto de la justificación de las hipótesis aceptadas en base a la estructura del dispositivo experimental y las condiciones de operación.

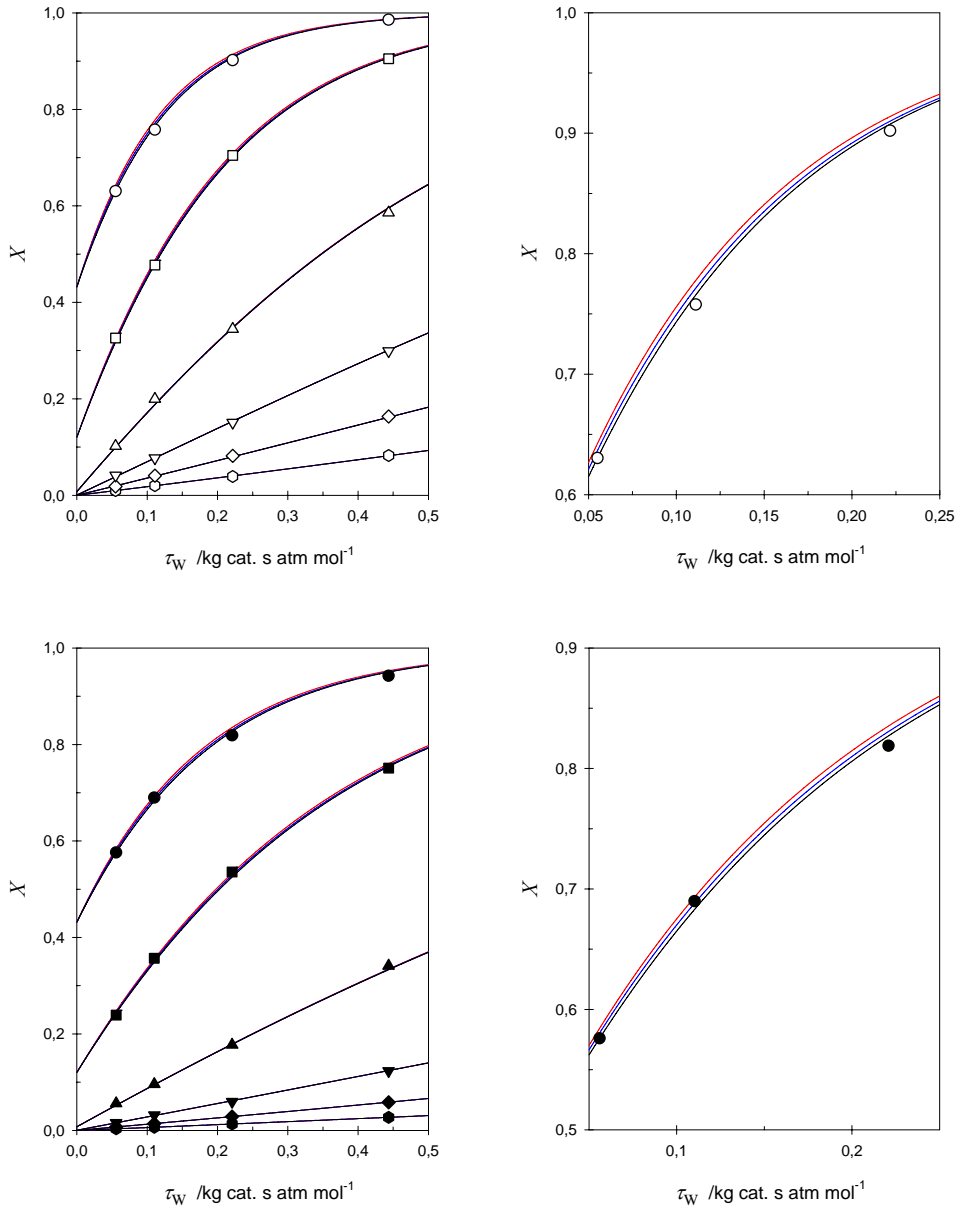


Figura 4.2.20 – Comparativa de las distintas disposiciones posibles

Disposición 1 (—) // Disposición 2 (—) // Disposición 3 (—)

Catalizador: ZSM-5(3020) ($\diamond, \diamond, \nabla, \Delta, \square, \circ$) // ZSM-5(3020D) ($\bullet, \blacklozenge, \blacktriangledown, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

T /K: 673 (\circ, \bullet); 723 (\diamond, \blacklozenge); 773 ($\nabla, \blacktriangledown$); 843 (Δ, \blacktriangle); 923 (\square, \blacksquare); 973 (\circ, \bullet)

4.2.4.5 ADICIÓN DE OLEFINAS EN EL ALIMENTO. CONFIRMACIÓN DEL MECANISMO DUAL

El modelo matemático desarrollado contempla, tal como se ha descrito, el efecto de la posible adición conjunta de olefina en la corriente alimento. Esta adición puede tener efectos significativos en los resultados obtenidos en los experimentos de craqueo, tal como se ha descrito de forma detallada en el apéndice (Apartado 6.2).

Para comprobar la validez del modelo dual propuesto se han llevado a cabo experimentos en los que, además de la introducción de parafina (n-heptano), se ha introducido propileno como olefina ligera en la corriente alimento.

Los experimentos llevados a cabo, condiciones de operación de cada uno de ellos, así como los resultados obtenidos y la conversión catalítica estimada (X_C) se muestran en la Tabla 4.2.5. En la realización de estos experimentos, llevados a cabo únicamente con la zeolita ZSM-5(3020), se ha mantenido constante a la entrada del reactor la fracción molar de parafina ($x_{p_0}=0,0643$) y la relación molar de olefina a alcano ($p_{O_0}/p_{P_0}=0,2$).

La determinación de la conversión catalítica (X_C) se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el apartado anterior para la Disposición 1 (Ec. (4.32)). Una vez determinada dicha conversión catalítica, se procede nuevamente al ajuste de los parámetros cinéticos minimizando la suma del error relativo del tiempo másico; si bien, en este caso, utilizando la Ec. (4.95), más genérica para la determinación teórica del tiempo másico en la que se contempla la alimentación de olefina.

Si el modelo dual ampliado planteado describe de forma correcta el comportamiento cinético, los parámetros cinéticos que se obtengan deberían ser similares a los obtenidos cuando no se alimenta olefina (Apartado 4.2.4.3).

En la Tabla 4.2.6 se presentan los valores de los parámetros v_0 y R utilizados para los ajustes. Dichos parámetros, dependientes de la temperatura, son evaluados experimentalmente acorde con las Ecs. (4.87) y (4.91)

Tabla 4.2.5 – Condiciones experimentales y conversión obtenida. Determinación X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano + propileno

W /g	T /K	x_{P_0}	p_{P_0} /atm	τ_w /kg s·atm mol ⁻¹	τ_v /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0123	673	0,0643	0,0680	0,054	1,751	0,0768	0,0143	0,0143
0,0251	673	0,0643	0,0680	0,111	1,751	0,0751	0,0292	0,0292
0,0504	673	0,0643	0,0680	0,222	1,751	0,0733	0,0563	0,0563
0,1003	673	0,0643	0,0680	0,442	1,751	0,0708	0,1168	0,1168
0,2001	673	0,0643	0,0680	0,882	1,751	0,0685	0,2303	0,2303
0,4005	673	0,0643	0,0680	1,765	1,751	0,0643	0,4514	0,4514
0,8003	673	0,0643	0,0680	3,527	1,751	0,0639	0,7597	0,7597
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0663$								
0,0123	723	0,0643	0,0680	0,054	1,631	0,0871	0,0241	0,0241
0,0251	723	0,0643	0,0680	0,111	1,631	0,0875	0,0497	0,0497
0,0504	723	0,0643	0,0680	0,222	1,631	0,0861	0,0949	0,0949
0,1003	723	0,0643	0,0680	0,442	1,631	0,0844	0,2032	0,2032
0,2001	723	0,0643	0,0680	0,882	1,631	0,0821	0,3865	0,3865
0,4005	723	0,0643	0,0680	1,765	1,631	0,0776	0,6532	0,6532
0,8003	723	0,0643	0,0680	3,527	1,631	0,0745	0,9244	0,9244
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0789$								
0,0123	773	0,0643	0,0680	0,054	1,525	0,0944	0,0442	0,0438
0,0251	773	0,0643	0,0680	0,111	1,525	0,0963	0,0898	0,0894
0,0504	773	0,0643	0,0680	0,222	1,525	0,0967	0,1719	0,1716
0,1003	773	0,0643	0,0680	0,442	1,525	0,0968	0,3340	0,3337
0,2001	773	0,0643	0,0680	0,882	1,525	0,0983	0,5782	0,5780
0,4005	773	0,0643	0,0680	1,765	1,525	0,1001	0,8752	0,8752
0,8003	773	0,0643	0,0680	3,527	1,525	0,1014	0,9895	0,9895
$\overline{\mathcal{E}} = 0,0995$								

$\overline{\mathcal{E}}$ Media integral de los valores individuales del coeficiente de expansión

Tabla 4.2.5 cont. I – Condiciones experimentales y conversión obtenida. X_C .
Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano + propileno

W /g	T /K	x_{P_0}	p_{P_0} /atm	τ_w /kg s·atm mol ⁻¹	τ_v /s	\mathcal{E}	X	X_C
0,0123	843	0,0643	0,0680	0,054	1,398	0,1030	0,1080	0,1013
0,0251	843	0,0643	0,0680	0,111	1,398	0,1053	0,2021	0,1962
0,0504	843	0,0643	0,0680	0,222	1,398	0,1075	0,3554	0,3507
0,1003	843	0,0643	0,0680	0,442	1,398	0,1121	0,6088	0,6060
0,2001	843	0,0643	0,0680	0,882	1,398	0,1242	0,8849	0,8841
0,4005	843	0,0643	0,0680	1,765	1,398	0,1328	0,9874	0,9873
0,8003	843	0,0643	0,0680	3,527	1,398	0,1371	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1210$								
0,0123	923	0,0643	0,0680	0,054	1,277	0,1212	0,3313	0,2426
0,0251	923	0,0643	0,0680	0,111	1,277	0,1262	0,4824	0,4152
0,0504	923	0,0643	0,0680	0,222	1,277	0,1297	0,7107	0,6744
0,1003	923	0,0643	0,0680	0,442	1,277	0,1379	0,9075	0,8963
0,2001	923	0,0643	0,0680	0,882	1,277	0,1454	0,9920	0,9910
0,4005	923	0,0643	0,0680	1,765	1,277	0,1553	-	-
0,8003	923	0,0643	0,0680	3,527	1,277	0,1605	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1351$								
0,0123	973	0,0643	0,0680	0,054	1,212	0,1411	0,6290	0,3601
0,0251	973	0,0643	0,0680	0,111	1,212	0,1433	0,7604	0,5921
0,0504	973	0,0643	0,0680	0,222	1,212	0,1460	0,9039	0,8387
0,1003	973	0,0643	0,0680	0,442	1,212	0,1507	0,9870	0,9784
0,2001	973	0,0643	0,0680	0,882	1,212	0,1559	-	-
0,4005	973	0,0643	0,0680	1,765	1,212	0,1614	-	-
0,8003	973	0,0643	0,0680	3,527	1,212	0,1623	-	-
$\overline{\mathcal{E}} = 0,1455$								

Tabla 4.2.6 – Parámetros v_0 y R en función de la temperatura de reacción

T / K	673	723	773	843	923	973
v_0	1,0311	1,2271	1,5474	1,8818	2,1011	2,2628
R	0,1940	0,1630	0,1292	0,1063	0,0952	0,0884

En la Figura 4.2.21 se han representado los valores experimentales y teóricos tanto de la variación de la conversión catalítica frente al tiempo másico como de la pseudo-linealización del modelo de primer orden. Puede apreciarse como el modelo propuesto reproduce, también en este caso, fiablemente el comportamiento experimental.

En la Tabla 4.2.7 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos y se comparan con los obtenidos en ausencia de olefina. Dada la similitud entre ellos, y según lo argumentado, puede concluirse la confirmación de la validez del modelo dual planteado.

Tabla 4.2.7 – Comparativa de los parámetros cinéticos. Adición de olefina

Alimentación	n-heptano	n-heptano + propileno
$A'_{m_1} / \text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$1,19 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^6$
$E'_{m_1} / \text{kcal mol}^{-1}$	23,5	23,3
$A'_{m_2} / \text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$4,46 \cdot 10^2$	$4,04 \cdot 10^2$
$E'_{m_2} / \text{kcal mol}^{-1}$	10,7	10,5
$A'_b / \text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-2}$	$9,79 \cdot 10^1$	$9,12 \cdot 10^1$
$E'_b / \text{kcal mol}^{-1}$	3,8	3,7

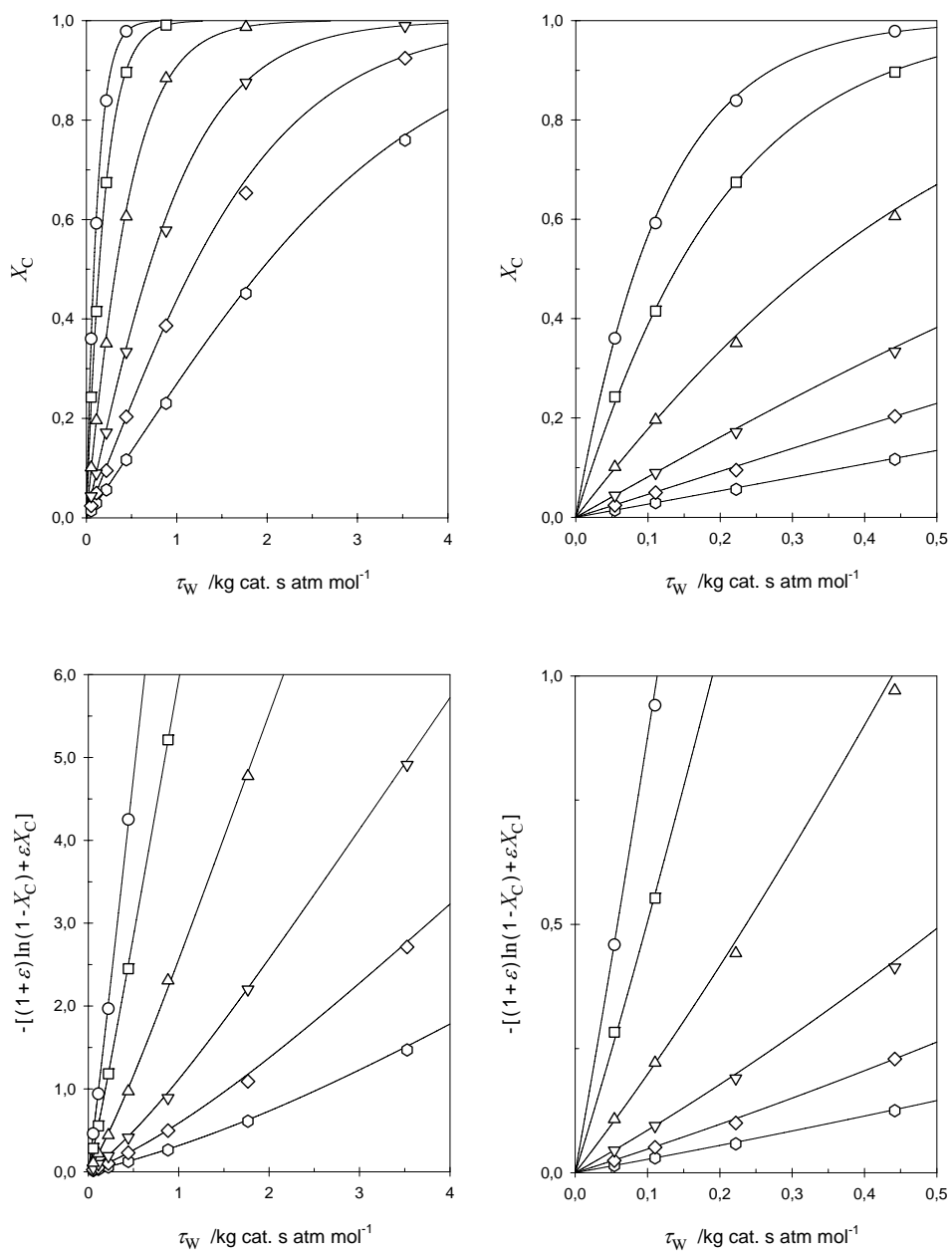


Figura 4.2.21 – Variación de la conversión catalítica y pseudo-linealización vs. τ_w

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano + propileno

T /K: 673 (○); 723 (◇); 773 (▽); 843 (△); 923 (□); 973 (○)

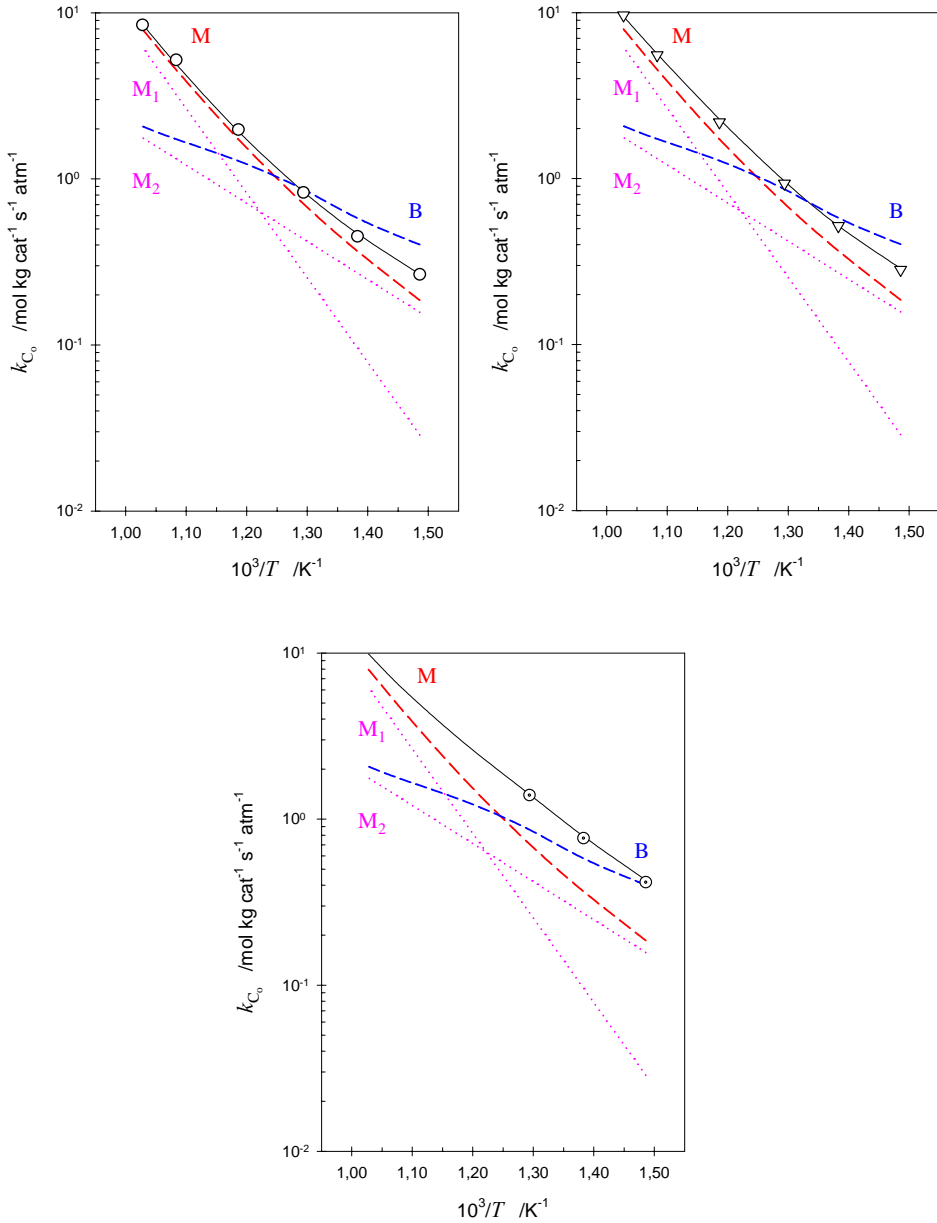


Figura 4.2.22 – Gráfico de Arrhenius. Modelo dual ampliado (con olefina)
 Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano + propileno
 τ_w / kg s atm mol^{-1} : 0,054 (○); 0,442 (▽); 3,527 (⊙)

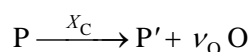
Finalmente, en la Figura 4.2.22 se han representado gráficos de Arrhenius para este experimento y diversos valores de tiempo másico (solo representados tres de los siete tiempos másicos ensayados-ajustados). El ajuste obtenido también es capaz de modelar el comportamiento experimental mostrado.

Nuevamente puede destacarse la bondad del ajuste en esta "asimilación" al modelo cinético de pseudo-primer orden en su determinación de k_c . Sin embargo, cabe resaltar que los valores de estas constantes incluso obtenidas para experimentos con idénticas temperaturas y tiempos másicos, muestran ahora (presencia de olefina) valores superiores (comparativa con Figura 4.2.18).

Este hecho pone de relieve que la mejora de "actividad" en el craqueo de parafinas por la introducción de olefina ligera, la cual induce un incremento del mecanismo bimolecular, no puede ser justificada por un modelo cinético de pseudo-primer orden que se basa únicamente en un mecanismo monomolecular de craqueo (Ec. (4.22)).

4.2.5 RAZÓN MONO/BIMOLECULAR DEL GRADO DE CONVERSIÓN CATALÍTICO

En el Capítulo 1 se ha introducido que tanto en el mecanismo de craqueo catalítico monomolecular como en el bimolecular, los productos fundamentales obtenidos a partir del craqueo de parafinas son olefinas y parafinas de cadena más corta. De forma general se puede representar esta reacción mediante la siguiente ecuación estequiométrica:



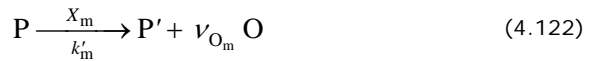
En base a los mecanismos simples citados, el coeficiente estequiométrico de la fracción olefínica (ν_O) que aparece en la ecuación anterior debe poseer un valor unitario o superior. Un valor superior a la unidad implica, obviamente, un recraqueo de los productos olefínicos primarios.

Dado que los productos obtenidos por ambos mecanismos son los mismos, no se puede, en base a un estudio de rendimientos de productos, establecer con

exactitud la contribución de cada mecanismo en la conversión del reactante¹². Sin embargo, desarrollado el modelo cinético dual, será posible, en base a este, realizar un estudio detallado de dichas aportaciones.

Según lo dicho, el proceso de craqueo catalítico global tendrá dos contribuciones, la del mecanismo monomolecular y la del bimolecular, con lo que se puede descomponer el proceso global en dos aportaciones específicas:

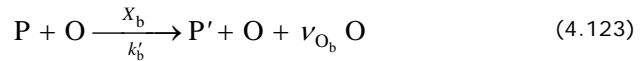
- Craqueo monomolecular:



donde:

- ν_{O_m} Coeficiente estequiométrico de olefina por vía monomolecular
- X_m Grado de conversión catalítico por vía monomolecular

- Craqueo bimolecular:



donde:

- ν_{O_b} Coeficiente estequiométrico de olefina por vía bimolecular
- X_b Grado de conversión catalítico por vía bimolecular

La Ec. (4.5) permite expresar el flujo molar de parafina reactante en función de la conversión catalítica que se alcanza en la reacción, como:

$$F_P = F_{P_0} (1 - X_C) \quad (4.124)$$

Si se consideran las conversiones individuales monomolecular y bimolecular, puede plantearse que:

$$F_p = F_{p_0} - F_{p_0} X_m - F_{p_0} X_b = F_{p_0} (1 - X_m - X_b) \quad (4.125)$$

Por lo tanto, identificando las dos ecuaciones anteriores, resulta, como es lógico, que la suma de las conversiones individuales es igual a la conversión catalítica (X_C):

$$X_C = X_m + X_b \quad (4.126)$$

También se puede determinar el flujo molar de parafina producto (P') mediante la Ec. (4.5):

$$F_{P'} = F_{P'_0} + F_{P_0} X_m + F_{P_0} X_b = F_{P'_0} + F_{P_0} (X_m + X_b) \quad (4.127)$$

En este caso, ha de tenerse presente que el coeficiente estequiométrico del alcano producto, tal como se presenta en las ecuaciones estequiométricas anteriores, tiene un valor unitario.

De forma análoga es posible determinar el flujo molar de olefina obtenida por conversión catalítica como:

$$F_O = F_{O_0} + F_{P_0} \nu_{O_m} X_m + F_{P_0} \nu_{O_b} X_b = F_{O_0} + F_{P_0} (\nu_{O_m} X_m + \nu_{O_b} X_b) \quad (4.128)$$

Si se considera que tanto el mecanismo monomolecular como el bimolecular tienen un nivel de craqueo similar, se puede aproximar que el valor de estos coeficientes sea prácticamente el mismo:

$$\nu_{O_m} = \nu_{O_b} = \nu_O \quad (4.129)$$

con lo que la Ec. (4.128) puede expresarse como:

$$F_O = F_{O_0} + F_{P_0} \nu_O (X_m + X_b) \quad (4.130)$$

En la Ec. (4.127) se puede apreciar la formación de parafina por dos vías distintas, la monomolecular y la bimolecular. Por tanto, es posible determinar la producción de parafina por cada una de estas vías como:

$$F_{P'}^m = F_{P_0} X_m \quad (4.131)$$

$$F_{P'}^b = F_{P_0} X_b \quad (4.132)$$

Las derivadas de las Ecs. (4.131) y (4.132) dan como resultado:

$$dX_m = \frac{dF_{P'}^m}{F_{P_0}} \quad (4.133)$$

$$dX_b = \frac{dF_{P'}^b}{F_{P_0}} \quad (4.134)$$

Si se aplica un balance microscópico de materia a un reactor ideal de flujo de pistón para la parafina obtenida únicamente por vía monomolecular, se obtiene:

$$dF_{P'}^m = \mathfrak{R}_{P'}^m dW = +r_m dW \quad (4.135)$$

donde:

$\mathfrak{R}_{P'}^m$ Velocidad de aparición de parafina por vía catalítica monomolecular

La combinación de las Ecs. (4.133) y (4.135) permite escribir:

$$F_{P_0} dX_m = r_m dW \quad (4.136)$$

Si se combina ahora la Ec. (4.136) con la Ec. (4.82) se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\frac{dX_m}{dX_C} = \frac{r_m}{r} \quad (4.137)$$

El primer sumando del término de la derecha de la Ec. (4.88) equivale a la contribución del mecanismo monomolecular sobre el craqueo catalítico global, por lo que:

$$r_m = k'_m p_P = k'_m p_{P_0} \frac{(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)} = M p_{P_0} \frac{(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)} \quad (4.138)$$

Sustituyendo en la Ec. (4.137) las Ecs. (4.138) y (4.92), y operando con la expresión obtenida, se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{dX_m}{dX_C} = \frac{1}{1 + \frac{B}{M} \frac{(R + X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)}} \quad (4.139)$$

Esta expresión permite determinar la variación del grado de conversión debido al craqueo catalítico monomolecular en función del grado de conversión catalítico total. La integración de dicha expresión conduce a:

$$X_m = \frac{\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C + \frac{B}{M} (1 - \varepsilon R) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C}{\left(1 + \frac{B}{M} R \right)} \right]}{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (4.140)$$

Por tanto, con la Ec. (4.140), conocido el grado de conversión catalítico, se puede determinar la parte del mismo que proviene del mecanismo de craqueo monomolecular.

El grado de conversión debido al craqueo catalítico bimolecular se puede obtener por diferencia, acorde con la Ec. (4.126). También se puede determinar la aportación relativa de cada uno de los mecanismos respecto del total.

$$\frac{X_m}{X_C} = \frac{\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C + \frac{B}{M} (1 - \varepsilon R) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C}{\left(1 + \frac{B}{M} R \right)} \right]}{X_C \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (4.141)$$

$$\frac{X_b}{X_C} = \frac{X_C - X_m}{X_C} = 1 - \frac{X_m}{X_C} \quad (4.142)$$

Las ecuaciones descritas permiten determinar la contribución de ambos mecanismos en el proceso global de craqueo, y estudiar la evolución de dicha contribución en función de la conversión catalítica alcanzada para unos parámetros cinéticos dados.

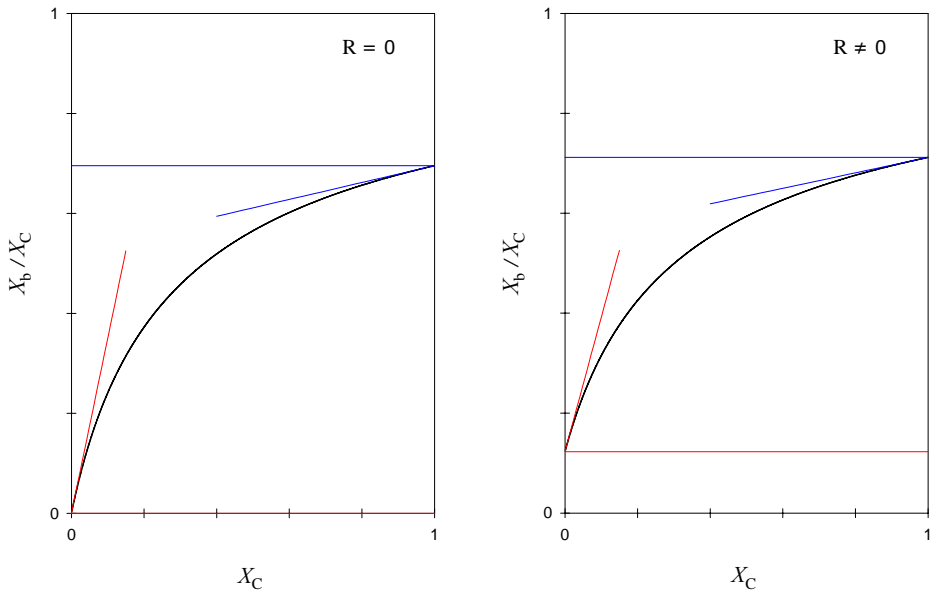


Figura 4.2.23 – Variación teórica de la razón conversión bimolecular a catalítica total

En la Figura 4.2.23 se ha representado dicha variación, a temperatura constante, para el caso en el que no se introduce olefina en la corriente alimento ($R=0$) y para el caso más general ($R \neq 0$). Los valores límite de la función genérica en los extremos se pueden determinar a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\lim_{X_C \rightarrow 0} \frac{X_b}{X_C} = \frac{\frac{B}{M}R}{1 + \frac{B}{M}R} \quad (4.143)$$

$$\lim_{X_C \rightarrow 1} \frac{X_b}{X_C} = 1 - \frac{\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) + \frac{B}{M} (1 - \varepsilon R) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)}{\left(1 + \frac{B}{M}R \right)} \right]}{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (4.144)$$

Cabe resaltar que la modificación de la temperatura cambiaría los parámetros cinéticos (B/M). Esta dependencia vendrá determinada por la variación entre los valores límite que se obtienen según las siguientes expresiones:

$$\lim_{\frac{B}{M} \rightarrow 0} \frac{X_b}{X_C} = 0 \quad (4.145)$$

$$\lim_{\frac{B}{M} \rightarrow \infty} \frac{X_b}{X_C} = 1 \quad (4.146)$$

En la figura 4.2.24 se han representado las variaciones teóricas de esta razón en función de la conversión catalítica para los parámetros cinéticos optimizados (modelo dual ampliado) obtenidos en los experimentos con catalizador ZSM-5(3020) con y sin adición de olefina y con catalizador tratado con vapor de agua (ZSM-5(3020D)) sin adición de olefina.

Se puede observar como en todos ellos, a medida que se incrementa la temperatura de reacción se produce una disminución de esta razón dado que se

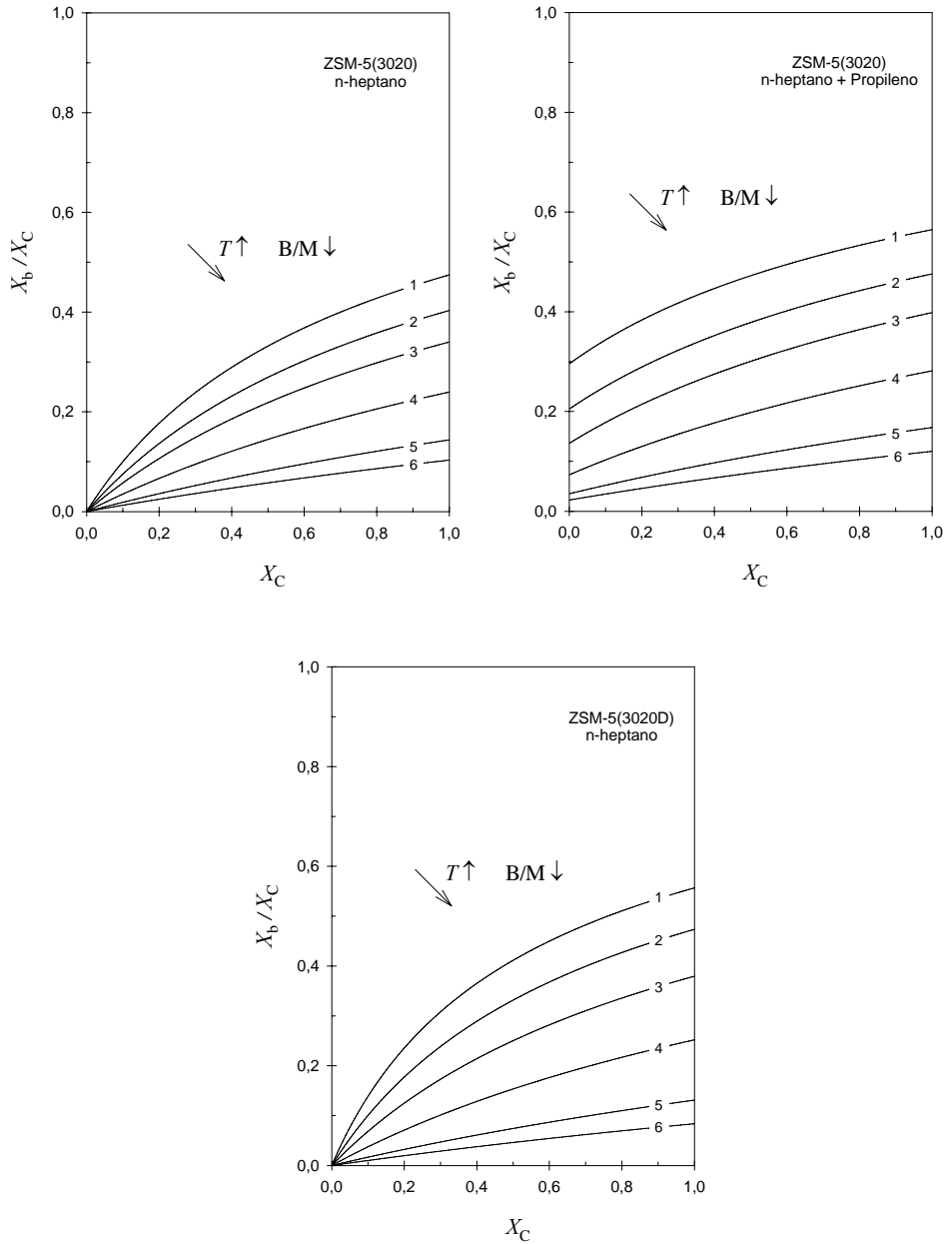


Figura 4.2.24 – Variación de la razón conversión bimolecular a catalítica vs. X_c

T/K : 673 (1); 723 (2); 773 (3); 843 (4); 923 (5); 973 (6)

favorece el proceso monomolecular frente al bimolecular ($B/M \downarrow$) como consecuencia de las diferentes energías de activación aparentes de ambos procesos, tal como se ha discutido en el planteamiento del modelo dual (Apartado 6.2).

Por otra parte, también se observa que, como cabía esperar, la adición de olefina favorece el mecanismo bimolecular; e incluso el que dicha razón (X_b/X_c) deje de ser nula para conversiones tendientes a cero.

Finalmente, cabe destacar que, en la comparativa en ausencia de olefina, el catalizador tratado con vapor (ZSM-5(3020D)) presenta, para una misma temperatura y nivel de conversión (X_c), una razón (X_b/X_c) superior a la del catalizador sin tratamiento de vapor (ZSM-5(3020)). Este efecto puede justificarse entendiendo que el tratamiento previo con vapor en este catalizador provoca la pérdida preferente de centros responsables, preponderantemente, del craqueo monomolecular y/o de la aparición de responsables de craqueo bimolecular, tal como se discute posteriormente (Apartado 4.3).

4.2.6 RELEVANCIA DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN VOLUMÉTRICO

En apartados anteriores se ha desarrollado un modelo cinético en el que se ha considerado la coexistencia de un proceso de craqueo térmico y otro catalítico. Además, respecto del proceso catalítico, ha resultado crucial distinguir entre mecanismos de craqueo monomolecular y bimolecular para poder describir el comportamiento real de los catalizadores estudiados.

Al igual que en el modelo cinético de pseudo-primer orden, durante el desarrollo del modelo dual de craqueo, se ha tenido en cuenta la variación de volumen originada por la propia reacción mediante el coeficiente de expansión volumétrico (ε).

La consideración de esta variación de volumen en el desarrollo del modelo dual conlleva una mayor complejidad de la expresión final resultante, Ec. (4.95) frente a la Ec.(4.97), y el consiguiente aumento de la dificultad de estudio y resolución matemática del problema planteado.

Dado el valor relativamente pequeño y aproximadamente constante, en función del grado de conversión y a una temperatura dada, que presenta el coeficiente de

expansión (Figura 4.2.5), se puede valorar el efecto de despreciar ε con el fin de utilizar un modelo matemático más simple.

Si se estudian los experimentos realizados sin adición de olefina en la corriente alimento, el modelo cinético simplificado a contrastar, en el que se desprecia ε , vendrá dado por la Ec. (4.97) en la que si se considera $R=0$ queda:

$$\tau_w = - \frac{1}{M \left(1 + \frac{B}{M} \right)} \ln \left(\frac{1 - X_C}{1 + \frac{B}{M} X_C} \right) \quad (4.147)$$

Para esta evaluación de la importancia en considerar el coeficiente de expansión, se han vuelto a ajustar, en base a esta última ecuación, los parámetros cinéticos del modelo dual. En la Tabla 4.2.8 se muestran los resultados obtenidos con este modelo simplificado y se comparan con los del modelo general.

Tabla 4.2.8 – Comparativa de los parámetros cinéticos. Relevancia de ε

Modelo empleado	General Ec. (4.101)	Simplificado Ec. (4.147)
A'_{m_1} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	1,19·10 ⁶	3,69·10 ⁵
E'_{m_1} /kcal mol ⁻¹	23,5	21,2
A'_{m_2} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	4,46·10 ²	3,00·10 ²
E'_{m_2} /kcal mol ⁻¹	10,7	10,4
A'_b /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻²	9,79·10 ¹	1,17·10 ¹
E'_b /kcal mol ⁻¹	3,8	1,1

Como puede observarse en la tabla anterior, los parámetros cinéticos no difieren extraordinariamente entre sí, aunque algunos muestran desviaciones significativas.

Sin embargo, en las Figuras 4.2.25 y 4.2.26, en las que se muestran las representaciones teóricas de esta ecuación simplificada, se aprecia como el modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente la tendencia marcada por los puntos experimentales, fruto de la compensación en las desviaciones de los parámetros.

En cualquier caso, cabe resaltar que en esta investigación los coeficientes de expansión volumétricos son relativamente bajos, como una consecuencia de los condicionantes iniciales que la han motivado, con los que se pretendía, entre otros, mantener una presión parcial de hidrocarburo baja.

Así, acorde con la Ec. (3.15), pese a que el coeficiente δ (con valores comprendidos, dependiendo de la temperatura, entre 1,14-2,52) no sea despreciable, el bajo valor de x_{K_0} ($x_{P_0}=0,0643$) condiciona el reducido valor de ε .

$$\varepsilon = \delta \cdot x_{K_0} \quad (3.15)$$

No obstante, en esta investigación, aun con valores de ε reducidos, como se ha discutido, y pese a la bondad del ajuste, la desvirtuación de parámetros puede ser apreciable.

Por todo ello, si se llevan a cabo investigaciones en las que las premisas anteriores no se cumplen (ε no despreciable), no deberían utilizarse expresiones simplificadas ya que distorsionarían notablemente los parámetros cinéticos reales.

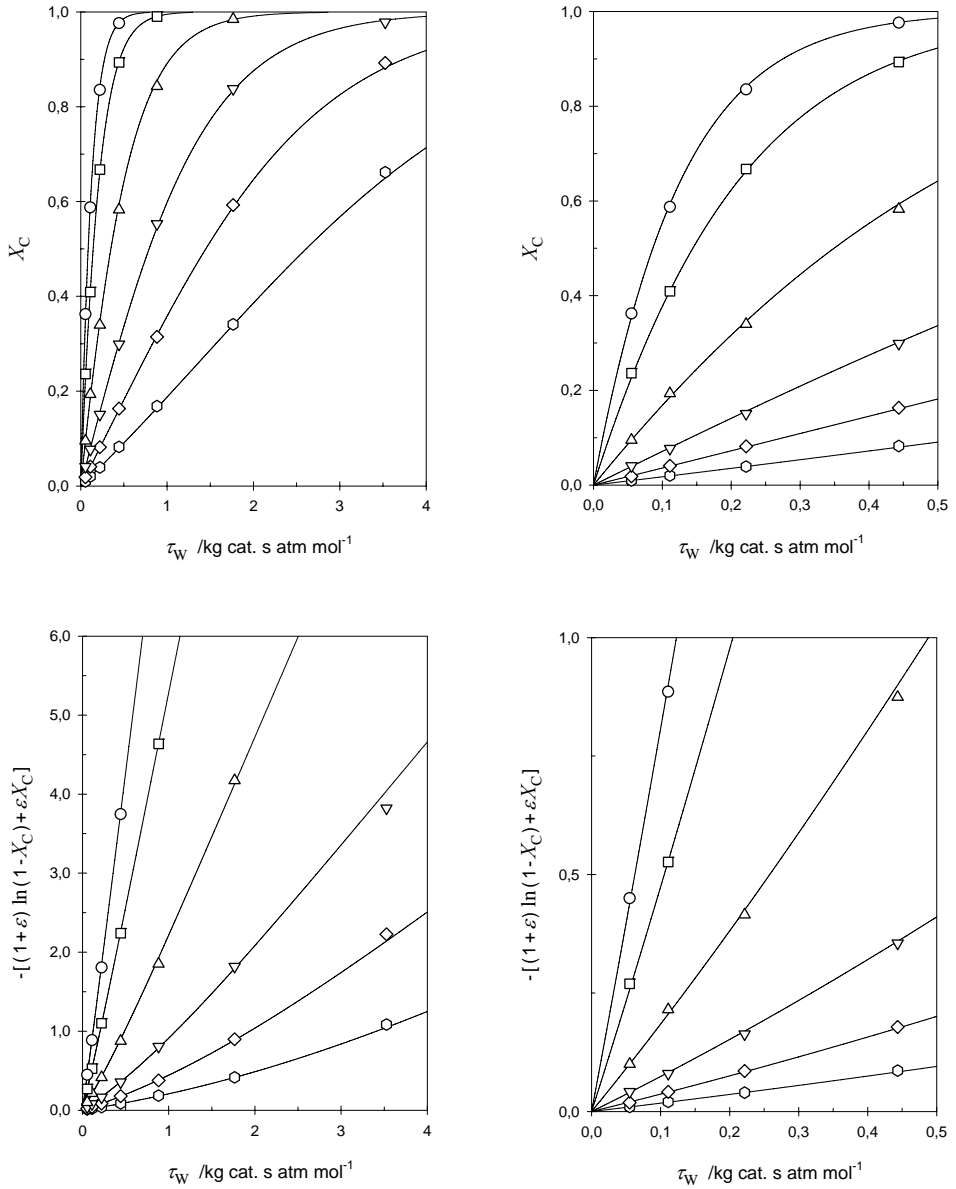


Figura 4.2.25 – Variación de la conversión catalítica y pseudo-linealización vs. τ_w

Modelo simplificado ($\varepsilon=0$)

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

T /K: 673 (○); 723 (◇); 773 (▽); 843 (△); 923 (□); 973 (○)

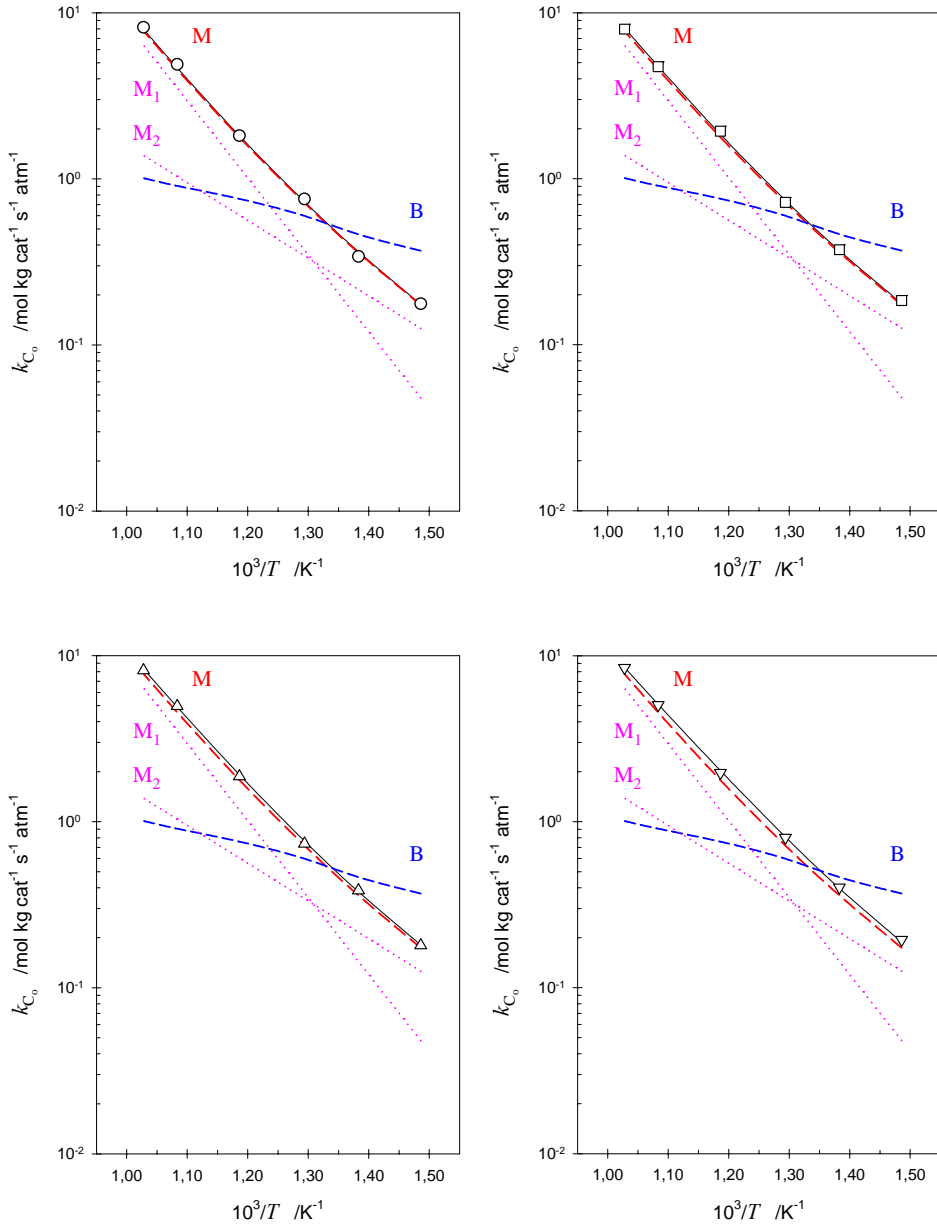


Figura 4.2.26 – Gráfico de Arrhenius. Modelo simplificado ($\varepsilon=0$)
 Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano
 τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,055 (○); 0,111 (□); 0,222 (△); 0,443 (▽)

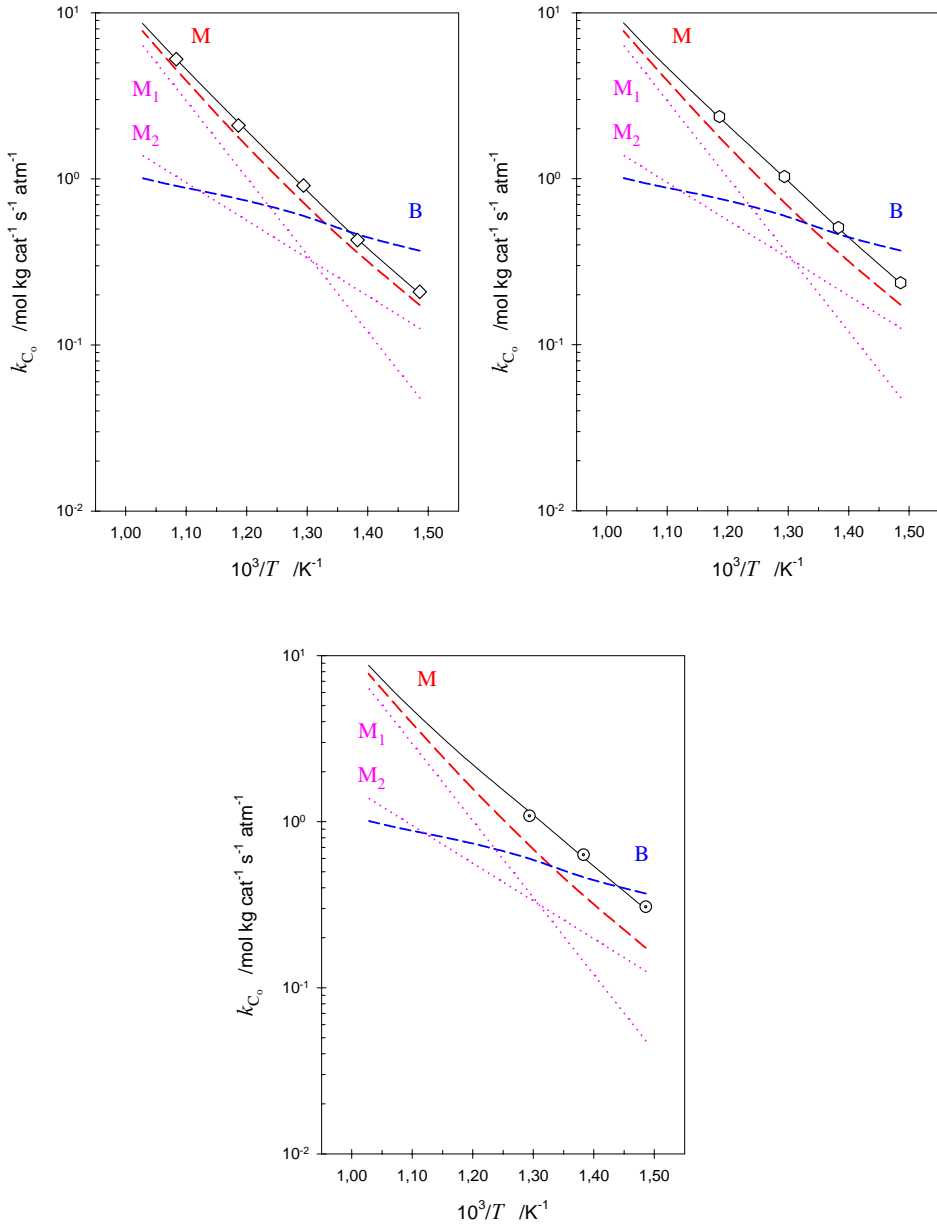


Figura 4.2.26 cont.1 – Gráfico de Arrhenius. Modelo simplificado ($\varepsilon=0$)
 Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano
 τ_w / kg s atm mol^{-1} : 0,883 (\diamond); 1,764 (\circ); 3,526 (\odot)

4.2.7 DISTRIBUCIÓN DE FUERZAS DE CENTROS CATALÍTICOS

Acorde con los resultados obtenidos, la aceptación del modelo dual ampliado conlleva la consideración de dos contribuciones distintas de craqueo monomolecular (M_1 y M_2) con diferentes energías de activación aparentes (Tabla 4.2.4). Este hecho puede sugerir que la zeolita ZSM-5 tenga una superficie heterogénea, con una distribución energética de centros. En este caso, según el desarrollo planteado, la distribución se segregaría en dos grandes agrupamientos de centros con entalpías de adsorción diferenciadas.

Contrariamente a esta hipótesis, es frecuente encontrar en la literatura investigaciones que ponen de manifiesto la homogeneidad de este tipo de estructura zeolítica^{29,30,31}. En estos trabajos, la determinación de entalpías de adsorción para un adsorbato concreto presenta un único valor que se corresponde con una única fuerza ácida uniforme. Estas determinaciones de entalpías de adsorción se pueden llevar a cabo mediante distintos procedimientos.

Niwa et al.^{32,33,34,35,36} llevan a cabo un amplio estudio de la distribución y caracterización de los centros ácidos de distintas zeolitas empleando la técnica analítica de *desorción a temperatura programada* de amoníaco (TPD). Con esta técnica, planteando un balance de materia en el proceso de desorción, y teniendo en cuenta la constante del equilibrio de desorción, se obtiene una ecuación que permite modelar los espectros obtenidos de TPD. Esta ecuación depende pues, entre otras cosas, de la constante de equilibrio de desorción, la cual depende a su vez de la propia *entalpía de desorción*.

En el caso de la ZSM-5, estos autores obtienen que el calor de adsorción calculado para el amoníaco presenta una pequeña distribución de valores, por lo que consideran la estructura totalmente homogénea, dependiendo la fuerza ácida fundamentalmente de la estructura del cristal³³.

Por otra parte, existen autores que utilizan una metodología distinta para la determinación de magnitudes termodinámicas relacionadas con la adsorción. Estos investigadores determinan el denominado *calor isostérico de adsorción* ($q^{st,\theta}$), cuya evolución en función de la fracción de recubrimiento refleja el grado de heterogeneidad del adsorbente. Una fuerte variación inicial de los calores isostéricos indica una notable heterogeneidad de la superficie. Así, inicialmente las moléculas se

adsorben sobre los centros más "fuertes" (mayor calor de adsorción) y a medida que aumenta la fracción de recubrimiento se van adsorbiendo sobre los de menor calor de adsorción, lo que queda reflejado en la variación del calor diferencial determinado^{31,37,38,39,40}.

En estos casos, se suelen realizar las determinaciones a partir de medidas calorimétricas isotermas, normalmente llamadas *calor de adsorción isoterma*, como una magnitud molar diferencial correspondiente a un proceso de adsorción reversible a temperatura constante.

Este calor de adsorción isoterma no se corresponde directamente con el calor isostérico, ya que este último es una entalpía molar diferencial de adsorción. En este sentido, al calor de adsorción isoterma obtenido por calorimetría se le debe restar el trabajo de compresión producido por el gas en el interior de la celda calorimétrica³⁸. Una forma de evitar esta corrección estimada consiste en acoplar una segunda celda con material inerte no adsorbente. El adsorbato se introduce simultáneamente en ambas celdas, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. La variación energética de la celda con el material inerte es restada a la de la muestra problema; con ello se obtiene directamente una medida del calor isostérico de adsorción.

Esta técnica fue empleada por Parrillo et al.^{40,41,42,43} para procesos de adsorción de distintas bases, con distintos tamaños y fuerzas, sobre estructuras tipo ZSM-5. La conclusión a la que llegan estos autores de forma general es que, para cualquier base, la concentración de centros ácidos en este tipo de estructura es igual al contenido en aluminio, y que dichos centros presentan la misma fuerza ácida.

Otros investigadores, como Lercher y sus colaboradores^{31,44,45,46}, han llevado a cabo experimentos de adsorción calorimétricos utilizando moléculas reactivas más similares a las empleadas en esta investigación. En concreto han estudiado la adsorción de n-alcanos e isoalcanos en el rango C₃-C₉. Para estos investigadores este tipo de estructura (ZSM-5) aparece como homogénea, teniendo gran importancia en los valores de las energías de adsorción las interacciones laterales de las moléculas con las paredes de la zeolita.

Por lo tanto, para la mayoría de los autores, la fuerza ácida de los centros (calor de adsorción) viene controlada por la estructura del cristal, independientemente de su composición. Lo que controla esta fuerza ácida es la microestructura de la

zeolita y la longitud y el ángulo de enlace, favoreciéndose esta interacción a medida que se favorecen las interacciones laterales entre las paredes del adsorbente y el adsorbato.

4.2.7.1 CALOR ISOSTÉRICO ($q^{st,\theta}$)

Un procedimiento para determinar el calor isostérico q , en función de su evolución, estudiar la homogeneidad de los centros de adsorción se basa en la determinación experimental del equilibrio de adsorción mediante sus isothermas a distintas temperaturas.

La isoterma de Langmuir es descrita acorde con la siguiente ecuación²³:

$$\theta = \frac{K p_A}{1 + K p_A} \quad (4.148)$$

donde:

K	Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir
p_A	Presión del adsorbato en el equilibrio

Esta ecuación puede reescribirse como:

$$K p_A = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (4.149)$$

Si se tiene en cuenta que el *calor isostérico* se define como calor intercambiado a un grado de recubrimiento constante, de la Ec. (4.149) se puede inferir:

$$\ln K + \ln p_A = \text{cte} \quad (4.150)$$

La derivada parcial de la ecuación anterior con respecto a la temperatura, a grado de recubrimiento constante, conduce a la siguiente expresión:

$$-\left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_{\theta} = \left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial T} \right|_{\theta} \quad (4.151)$$

Por otra parte, si se tiene en cuenta la ecuación de van't Hoff sobre la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_{\theta} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.152)$$

y se igualan las dos ecuaciones anteriores, considerando que la variación de entalpía (ΔH) en condiciones de recubrimiento constante es el definido como calor isostérico ($q^{st,\theta}$), se puede obtener la siguiente expresión:

$$\left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\theta} = \frac{q^{st,\theta}}{R} \quad (4.153)$$

la cual permite determinar el calor isostérico a partir de las isothermas de adsorción.

Por tanto, a partir del equilibrio se pueden representar las *isosteras de adsorción* (representaciones de $\ln p_A$ frente a la inversa de la temperatura para una fracción de recubrimiento constante), y de estas determinar el calor isostérico. Acorde con la Ec. (4.153), en este tipo de representaciones, la curvatura que pueden presentar las isosteras de adsorción reflejarían la existencia de centros de adsorción con diferencias energéticas importantes³⁷.

La fracción de recubrimiento de un tipo de centro en un catalizador, suponiendo un equilibrio de adsorción descrito por el modelo de adsorción de Langmuir (Ec. (4.148)), puede ser descrita de la siguiente forma:

$$\theta_i = \frac{K_i p_A}{1 + K_i p_A} \quad (4.154)$$

donde:

K_i Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir para un centro de tipo i

La variación de la constante de equilibrio con la temperatura se encuentra relacionada con los cambios entálpicos y entrópicos de los procesos de adsorción, tal como se ha planteado en el Apartado 4.2.4.1, y que aplicado a un centro de tipo i concreto resulta:

$$K_i = \exp\left[\frac{\Delta S_i}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_i}{RT}\right] = K_i^* \exp\left[-\frac{\Delta H_i}{RT}\right] \quad (4.155)$$

donde:

- ΔS_i Variación entrópica de adsorción en un centro de tipo i
 ΔH_i Variación entálpica de adsorción en un centro de tipo i

En el caso de catalizadores homogéneos, en los que solo existe un tipo de centro, la combinación de las Ecs. (4.154) y (4.155) permite obtener la ecuación representativa de las isosteras de adsorción:

$$\ln p_A = \ln\left[\frac{\theta_1}{(1-\theta_1)} \frac{1}{K_1^*}\right] + \frac{\Delta H_1}{R} \frac{1}{T} \quad (4.156)$$

La representación en la forma $\ln p_A$ frente a la inversa de la temperatura de los datos de las isotermas de adsorción, dará un conjunto de rectas paralelas para cada una de las distintas fracciones de centros ocupadas, denominadas isosteras, que tendrán la misma pendiente y cuyo valor será proporcional a la entalpía de adsorción de la molécula reactiva sobre el centro.

Por el contrario, en un catalizador heterogéneo, con varios tipos de centros, cada uno de ellos presentará una entalpía de adsorción distinta; por ello, se deberá tener en cuenta en la fracción total de centros, la fracción ocupada por cada uno de los tipos existentes.

Tal como se ha descrito en esta investigación, para el modelo dual ampliado se han considerado dos tipos de centros diferentes, que se denominarán centros de tipo 1 y de tipo 2. En este caso, la fracción total de recubrimiento vendrá dada por:

$$\theta = \sum_{i=1}^2 x_i \theta_i = x_1 \frac{K_1 p_A}{1 + K_1 p_A} + x_2 \frac{K_2 p_A}{1 + K_2 p_A} \quad (4.157)$$

donde:

x_i Fracción de centros de tipo i (respecto de centros totales)

A partir de esta ecuación se puede determinar la presión de adsorbato en el equilibrio, para una temperatura y recubrimiento dados, mediante:

$$(1-\theta)K_1K_2p_A^2 + [x_1(K_1 - K_2) - \theta(K_1 + K_2) + K_2]p_A - \theta = 0 \quad (4.158)$$

En esta ecuación se ha tenido en cuenta, como es obvio, que la suma de las fracciones de los distintos centros es igual a la unidad. Como se puede apreciar, la ecuación obtenida es de segundo orden respecto a la presión de adsorbato. Esta ecuación presenta dos soluciones, de las que solo una tendrá significado físico.

A partir de la Ec. (4.158) y teniendo en cuenta la Ec. (4.153) se podrían estimar tanto las isosteras de adsorción como el calor isostérico, y estudiar su evolución con la fracción total de recubrimiento. Como puede intuirse, la expresión analítica de las isosteras será más compleja en este caso que la mostrada por la Ec. (4.156) para un único tipo de centros.

La complejidad de esta nueva situación dificulta la resolución analítica del problema, el cual puede resolverse, por el contrario, fácilmente mediante métodos numéricos.

De esta forma, la estimación del calor isostérico, a partir de las Ecs. (4.153) y (4.158), exige del conocimiento de las constantes de equilibrio de adsorción (como una función de la temperatura) y de la proporción de ambos tipos de centros en el catalizador considerado.

En consecuencia, resultará necesario utilizar por una parte la información obtenida por los métodos cinéticos llevados a cabo en esta investigación (craqueo), los cuales se hallan vinculados con los parámetros de los procesos de adsorción, y por otra la información presente en la literatura sobre estos fenómenos de adsorción.

En lo que respecta al aspecto cinético de reacción, la velocidad global de reacción para un catalizador con dos tipos de centros, en los que se desarrolla en cada uno de ellos un *proceso monomolecular* de craqueo, se puede representar por una ecuación cinética, acorde con la Ec. (4.44), como:

$$r_m = k_{m_1} \theta_1 + k_{m_2} \theta_2 \quad (4.159)$$

Debe resaltarse que, en esta ecuación, pese a la importancia de considerar la existencia de un mecanismo bimolecular (modelo dual) para justificar los resultados de craqueo obtenidos (no justificables con un simple modelo de pseudo-primer orden), la contribución bimolecular no ha sido tomada en cuenta.

La razón de esta "aparente" simplificación se basa en el hecho de que en este apartado el estudio no se centra sobre resultados globales de craqueo sino sobre la implicación de los centros en un mecanismo concreto de craqueo, el monomolecular. En este sentido solo se consideran, de los ajustes obtenidos, la parte correspondiente a dicho mecanismo o lo que equivale experimentalmente a considerar solo aquellas condiciones que llevan a una nula contribución bimolecular, esto es $X_C \rightarrow 0$ tal como se ha discutido.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la constante cinética intrínseca expresada por centro catalítico, esto es el «turnover» k_m^Q tal como se ha definido previamente (Apartado 4.2.4.1), puede ser representada por una expresión tipo Arrhenius:

$$k_m^Q = A_m^Q \exp \left[-\frac{E_m}{RT} \right] \quad (4.160)$$

donde:

A_m^Q	Factor pre-exponencial intrínseco (expresado por centro)
E_m	Energía de activación intrínseca

Si se considera que estos dos parámetros (A_m^Q y E_m) dependen "intrínsecamente" de la transición del complejo activado (ion carbonio) en la etapa limitante de velocidad (rotura de ion carbonio), y que por lo tanto tan solo de la

molécula implicada en la reacción de craqueo y no del tipo de centro, la Ec. (4.52) puede ser rescrita para cada tipo de centro como:

$$k_{m_i} = k_m^Q D_i \quad (4.161)$$

donde:

$$D_i \quad \text{Densidad de centros de tipo } i$$

siendo k_m^Q invariante, para una temperatura, molécula y reacción dada, para cualquier centro de tipo i .

Por lo tanto, la Ec. (4.159) puede escribirse como:

$$r_m = k_m^Q (D_1 \theta_1 + D_2 \theta_2) \quad (4.162)$$

De esta forma, la interpretación de la ecuación cinética puede ser basada en un simple problema de recubrimiento de superficie (ocupación de cualquier centro catalítico) regido por las isothermas de adsorción. Cabe destacar, pues, que aparecen dos efectos contrapuestos: un incremento de temperatura disminuirá el recubrimiento de centros catalíticos (isoterma de adsorción) aunque, por el contrario, incrementará el «turnover». El resultado neto muestra un incremento de velocidad con dicha temperatura. Es precisamente la introducción de las isothermas de adsorción con sus constantes de equilibrio, dependientes de factores entrópicos y entálpicos, las que provocan la aparición de parámetros cinéticos aparentes, cuya interpretación queda entonces condicionada al tipo de centro i concreto considerado.

Esta sustitución, acorde con la Ec. (4.154), transforma la Ec. (4.162) en:

$$r_m = k_m^Q D_1 \frac{K_1 p_A}{1 + K_1 p_A} + k_m^Q D_2 \frac{K_2 p_A}{1 + K_2 p_A} \quad (4.163)$$

expresión que, para temperaturas de reacción relativamente elevadas, puede simplificarse, tal como se ha discutido, en expresiones de pseudo-primer orden:

$$r_m \approx k_m^Q D_1 K_1 p_A + k_m^Q D_2 K_2 p_A \quad (4.164)$$

Si se tiene ahora en cuenta las dependencias de k_m^Q y K_i con la temperatura (Ecs. (4.160) y (4.155) respectivamente) para cada tipo de centro y se define una densidad total de centros D_T , donde:

$$D_i = D_T x_i \quad (4.165)$$

resulta:

$$r_m = \left[A_m^Q K_1^* D_T x_1 \exp \left[-\frac{(E_m + \Delta H_1)}{RT} \right] + A_m^Q K_2^* D_T x_2 \exp \left[-\frac{(E_m + \Delta H_2)}{RT} \right] \right] p_A \quad (4.166)$$

El término entre paréntesis que acompaña el valor de la presión está formado por dos sumandos que equivalen a las constantes cinéticas aparentes de craqueo monomolecular para cada tipo de centro, previamente introducidas (k'_{m_1} y k'_{m_2}). De esta forma, identificando los parámetros aparentes en la Ec. (4.166) resulta:

$$A'_{m_1} = A_m^Q K_1^* D_T x_1 \quad (4.167)$$

$$E'_{m_1} = E_m + \Delta H_1 \quad (4.168)$$

$$A'_{m_2} = A_m^Q K_2^* D_T x_2 \quad (4.169)$$

$$E'_{m_2} = E_m + \Delta H_2 \quad (4.170)$$

A partir de las Ecs (4.167) y (4.169) se puede plantear ahora la siguiente relación:

$$\frac{A'_{m_1}}{A'_{m_2}} = \frac{A_m^Q K_1^* D_T x_1}{A_m^Q K_2^* D_T x_2} = \frac{K_1^* x_1}{K_2^* (1-x_1)} = \frac{K_1^* (1-x_2)}{K_2^* x_2} \quad (4.171)$$

Dado que los parámetros pre-exponenciales aparentes (A'_{m_1} y A'_{m_2}) han sido determinados experimentalmente en esta investigación con el modelo dual ampliado, la Ec. (4.171) presenta la interdependencia entre los factores entrópicos (K_i^*) y las fracciones molares de centros de tipo i (x_i) existentes.

En la literatura se pueden encontrar valores de la entalpía y entropía de adsorción para la molécula de n-heptano sobre los centros de una zeolita tipo H-ZSM-5. Según Lercher et al.⁴⁴ la entalpía de adsorción presenta un valor aproximado de $-22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para estos autores, este tipo de estructura zeolítica es homogénea, presentando un único tipo de centro. Sin embargo, acorde con los resultados previos obtenidos en este trabajo, cabe esperar la existencia de otro tipo de centros con una entalpía de adsorción distinta.

Si se asume que el valor de la entalpía de adsorción que presenta Lercher y colaboradores corresponde a los centros identificados como de tipo 1, y se tiene en cuenta los valores de las energías de activación aparentes para el craqueo monomolecular presentadas en la Tabla 4.2.4, se puede determinar el valor de la energía de activación intrínseca a partir de la Ec.(4.168). El valor de la energía de activación intrínseca así obtenido, $46,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, está acorde con el presentado por ciertos investigadores^{47,48,49}.

Una vez determinada esta energía de activación intrínseca es posible, mediante la Ec. (4.170), determinar la entalpía de adsorción de los centros de tipo 2 que resulta ser de $-35,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, mostrándolos como centros más "fuertes" que los de tipo 1.

Si la asignación de la entalpía de adsorción presentada por Lercher y colaboradores se hubiese hecho para los centros identificados como de tipo 2, la energía de activación intrínseca y el calor de adsorción para los centros de tipo 1 valdrían $33,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $-9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Estos valores, en discordancia pues con la literatura, no reflejarían las conclusiones, acorde con los resultados experimentales, extraídas en este apartado.

En lo que respecta al valor de la entropía de adsorción, Lercher et al.⁴⁴ presentan un valor de $-40,11 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Si se entiende que esta determinación, de forma paralela a lo establecido para los calores de adsorción, corresponde a los centros evaluados por estos investigadores (centros de tipo 1 del modelo dual ampliado), puede determinarse el factor entrópico (K_i^*) para estos centros, acorde con la Ec. (4.71), con la siguiente expresión:

$$K_i^* = \exp\left[\frac{\Delta S_i}{R}\right] \quad (4.172)$$

De esta forma K_1^* presenta un valor numérico de $1,71 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$. Conocido este valor, la determinación de K_2^* dependerá, mediante la Ec. (4.171), de la fracción de centros de ambos tipos.

Para poder completar el estudio planteado en este apartado es necesario, por lo tanto, especificar la proporción de ambos centros. Para este tipo de zeolitas, y dado que en la literatura se habla de una zeolita homogénea, cabe esperar que la fracción de centros de tipo 2 sea relativamente pequeña, lo que puede dificultar su determinación experimental como se demostrará en este apartado.

Para completar, pues, este estudio se valorará el comportamiento de adsorción de esta zeolita para dos casos distintos: uno con una fracción de centros de tipo 1 del 98% (tan solo un 2% de centros de tipo 2), y otro con una fracción de centros de tipo 1 del 70% (incluso un 30% de centros de tipo 2).

❖ **Caso I.** *Fracción de centros de tipo 2 del 2%*

Una vez fijada la fracción de ambos tipos de centros es posible determinar, tal como se ha descrito (Ec. (4.171)) el valor de K_2^* . En la Tabla 4.2.9 figuran los parámetros del modelo de adsorción considerado correspondientes al Caso I.

Tabla 4.2.9 – Parámetros del modelo de adsorción considerado. Caso I

Centros	x_i	K_i^* /atm ⁻¹	ΔH_i /kcal mol ⁻¹
tipo 1	0,98	$1,71 \cdot 10^{-9}$ ^(a)	-22,5 ^(a)
tipo 2	0,02	$3,14 \cdot 10^{-11}$	-35,3

^(a) Valores tomados de Lercher et al.⁴⁴

Con estos parámetros y utilizando la Ec. (4.157), se pueden obtener ahora las isotermas e isobaras de adsorción para el sistema considerado: zeolita ZSM-5 como adsorbente y n-heptano como adsorbato.

En las Figuras 4.2.27 y 4.2.28 se han representado tanto las isotermas como las isobaras de adsorción para este sistema.

Como puede apreciarse en las isotermas de adsorción (Figura 4.2.27), la presencia de dos tipos de centros solo es observable si se amplía de forma considerable la zona próxima a una fracción de recubrimiento θ de 0,02 (rango de presiones del orden de 10^{-6} atm), en cuyo caso puede observarse el efecto provocado por la heterogeneidad del catalizador.

En lo que refiere a las isobaras de adsorción (Figura 4.2.28), la heterogeneidad del catalizador solo se aprecia, nuevamente, en la zona de recubrimientos próximos a 0,02 y solo a presiones bajas, ya que a medida que se incrementa la presión esta diferenciación va desapareciendo.

Así, como puede apreciarse en este caso, la heterogeneidad del catalizador, la cual afecta al proceso de adsorción, solo es observable en unas condiciones muy específicas, necesitando alcanzar niveles de resolución elevados para poder distinguirla del comportamiento de un catalizador puramente homogéneo.

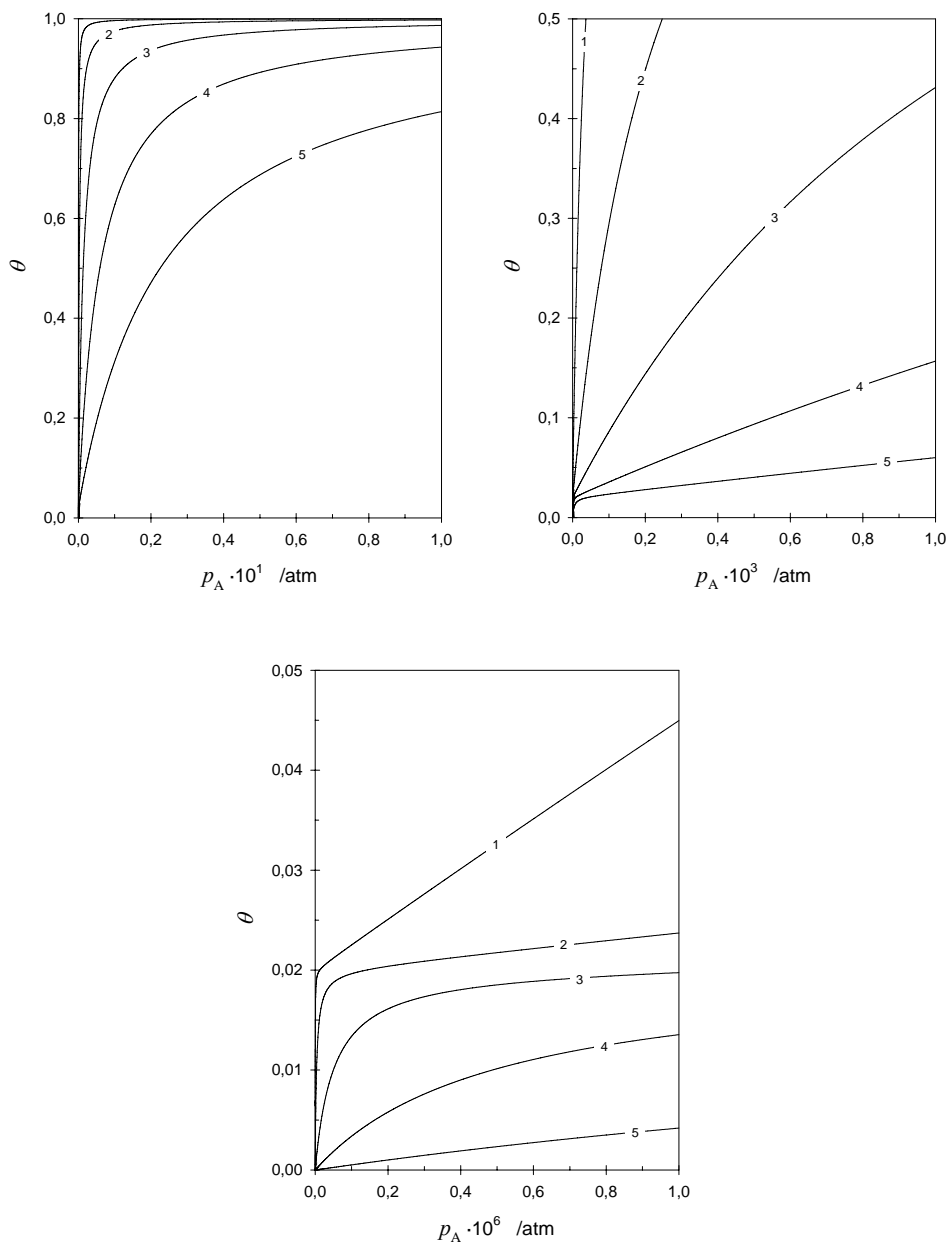


Figura 4.2.27 – Isothermas de adsorción. Caso I

T /K: 373 (1); 398 (2); 423 (3); 448 (4); 473 (5)

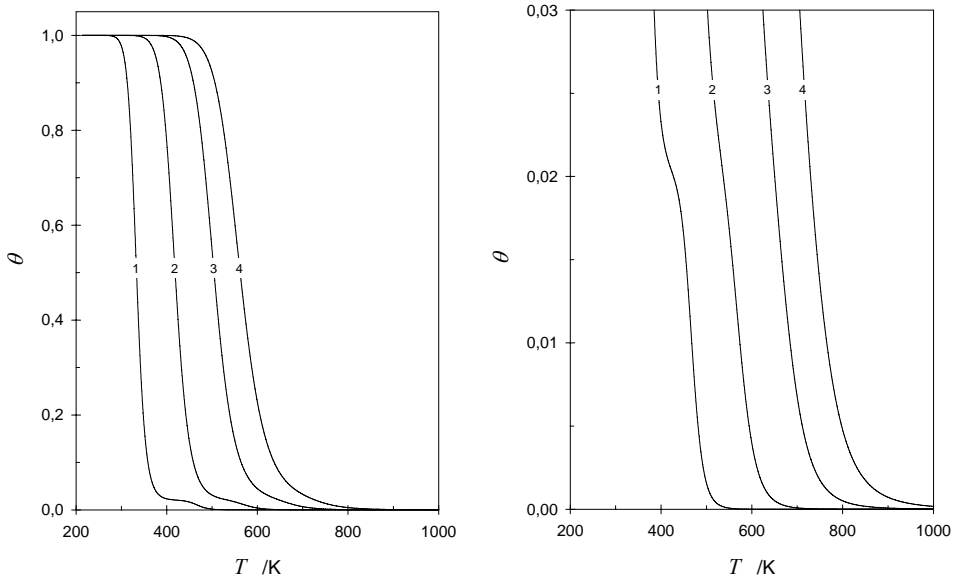


Figura 4.2.28 – Isobaras de adsorción. Caso I

$$p_A / \text{atm}: 10^{-6} (1); 10^{-3} (2); 10^{-1} (3); 1 (4)$$

En la figura 4.2.29 se han representado las isobaras de adsorción individuales para cada tipo de centro. En ella se aprecia como los centros de tipo 2 requieren de una temperatura mayor que los de tipo 1 para desorberse. Este hecho se debe a que en el rango de temperaturas evaluadas, la constante de adsorción para los centros de tipo 2 (K_2) es mayor que para los de tipo 1 (K_1), acorde con la Ec. (4.155).

No obstante, cabe resaltar que para las temperaturas y presiones de trabajo de esta investigación la fracción de centros cubiertos puede ser extraordinariamente pequeña.

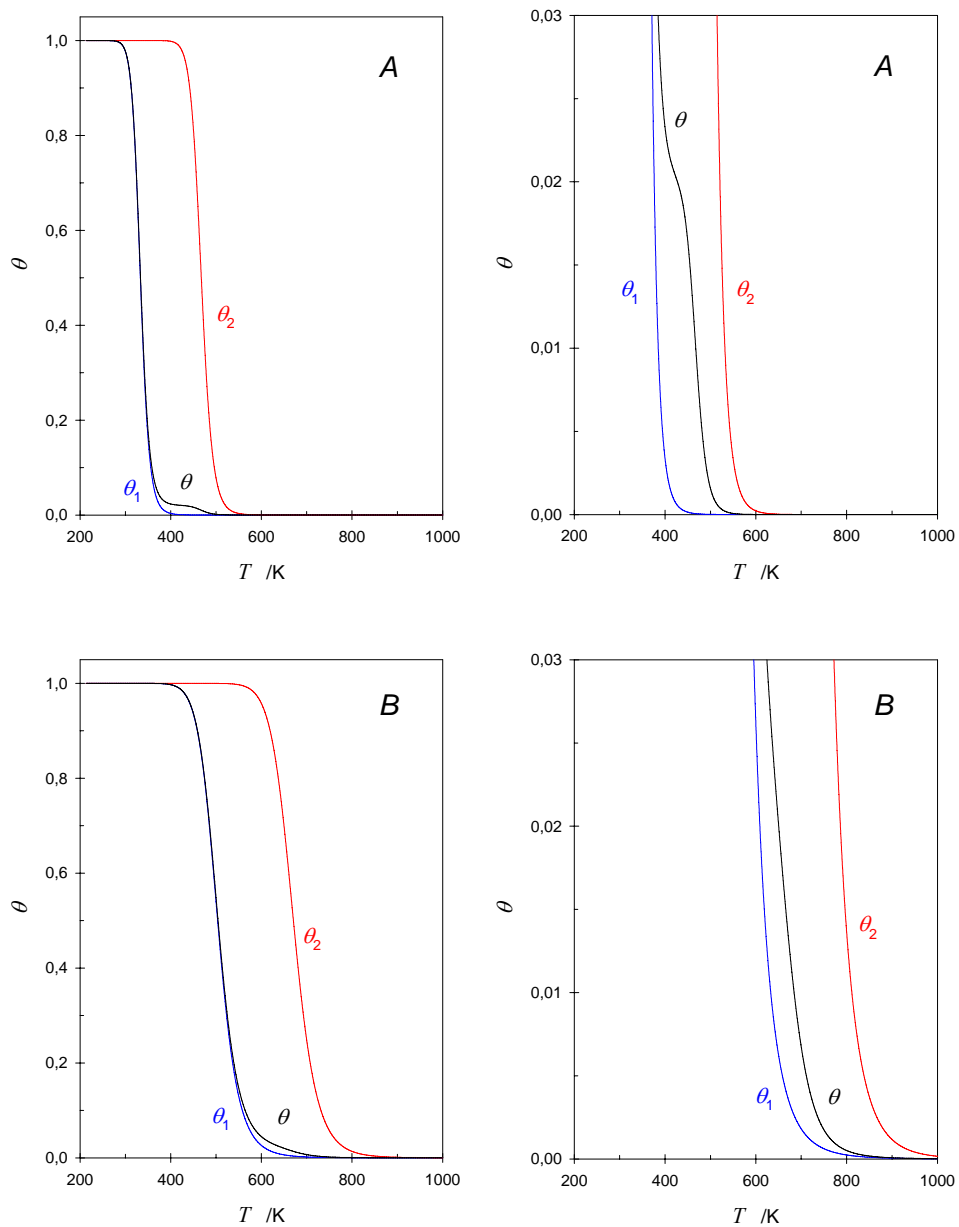


Figura 4.2.29 – Isobaras de adsorción individuales. Caso I

p_A /atm: 10^{-6} (A); 10^{-1} (B)

Una vez estudiadas las isotermas e isobaras del proceso de adsorción, se procede ahora a la determinación de los calores isostéricos de adsorción y su evolución con la fracción de recubrimiento de la zeolita, procedimiento ampliamente utilizado, como ya se ha citado, para el estudio de la heterogeneidad de diferentes adsorbentes. El objetivo de este estudio consiste en determinar las condiciones de operación necesarias para poder observar dicha heterogeneidad en el catalizador y valorar si dichas condiciones pueden ser experimentalmente factibles.

Tal como se ha definido anteriormente (Ec. (4.153)), el calor isostérico de adsorción es proporcional a la pendiente de la curva obtenida en la representación del $\ln p_A$ frente a la inversa de la temperatura a un grado de recubrimiento constante. A este tipo de representaciones se las denomina isosteras de adsorción³⁷. Para su determinación se ha partido del equilibrio de adsorción-desorción previamente introducido; esto es, para un grado de recubrimiento determinado, se obtiene un conjunto de pares de valores p y T que satisfacen la Ec. (4.158). Repitiendo dicho procedimiento para otras fracciones de recubrimiento se obtienen estas isosteras. En la Figura 4.2.30 se muestran dichas representaciones para el equilibrio objeto de estudio (Caso I).

El calor isostérico de adsorción para una fracción de recubrimiento constante se calculará en base a la Ec. (4.153), mediante la pendiente en un punto determinado de una de esas curvas. Se aprecia como la pendiente de las distintas curvas va cambiando a medida que varía p a T constante. Este hecho hace evidente la existencia de heterogeneidad en el adsorbente con la variación del calor isostérico en función del grado de recubrimiento. Asimismo, para una curva determinada, a un grado de recubrimiento dado, se observa como el valor de la pendiente va cambiando a medida que lo hacen la temperatura o la presión.

Dado que los valores de las pendientes varían, resulta interesante estudiar los valores límite que pueden alcanzar con el fin de justificar las tendencias. Este estudio de límites, teniendo en cuenta que $\Delta H_i < 0$ (procesos exotérmicos) y que en la identificación del tipo de centros $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$, conduce a las siguientes expresiones:

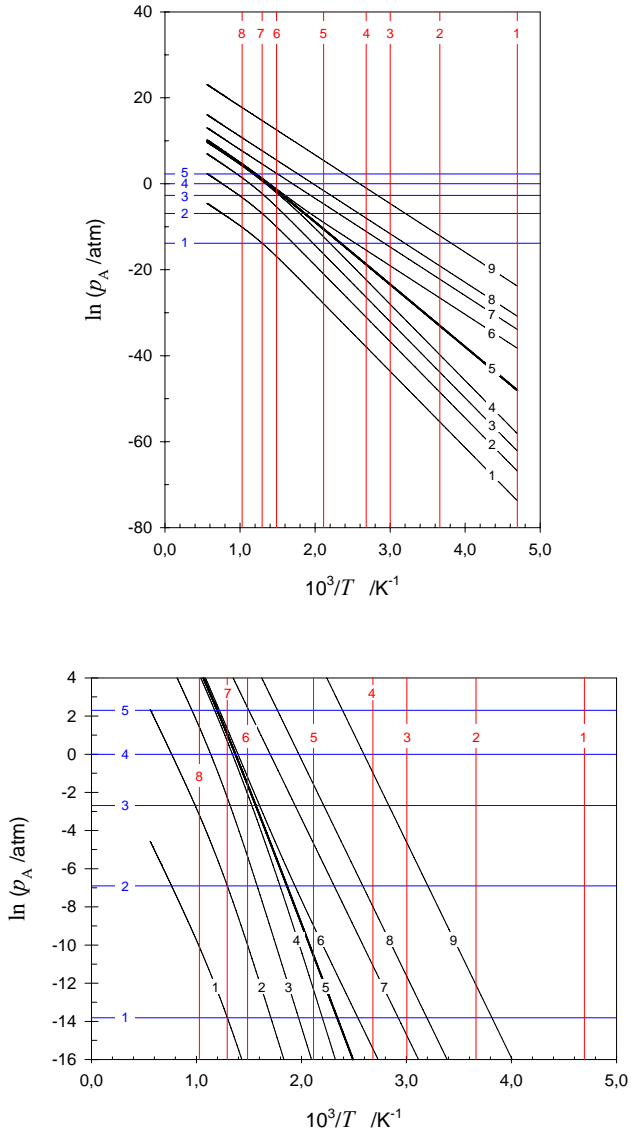


Figura 4.2.30 – Isosteras de adsorción para diferentes grados de recubrimiento. Caso I

θ : 10^{-8} (1); 10^{-5} (2); 10^{-3} (3); 0,015 (4); 0,02 (5); 0,025 (6); 0,3 (7); 0,9 (8);
0,9999 (9)

T/K : 213 (1); 273 (2); 333 (3); 373 (4); 473 (5); 673 (6); 773 (7); 973 (8)

p_A/atm : 10^{-6} (1); 10^{-3} (2); 0,068 (3); 1 (4); 10 (5)

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} \left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\theta} = \frac{\Delta H_2}{R} \quad (4.173)$$

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 1}} \left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\theta} = \frac{\Delta H_1}{R} \quad (4.174)$$

$$\lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \theta \rightarrow 0}} \left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\theta} = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_1 x_1 K_1^* + \Delta H_2 (1-x_1) K_2^*}{x_1 K_1^* + (1-x_1) K_2^*} \right] \quad (4.175)$$

$$\lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \theta \rightarrow 1}} \left. \frac{\partial \ln p_A}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\theta} = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_1 x_1 K_2^* + \Delta H_2 (1-x_1) K_1^*}{x_1 K_2^* + (1-x_1) K_1^*} \right] \quad (4.176)$$

Según Casquero et al.³⁷ la pendiente de la curva en la región de baja temperatura tiende al valor correspondiente al calor isostérico de los centros más energéticos, mientras que en la zona de altas temperaturas, la pendiente se aproxima al correspondiente al de los centros menos energéticos.

Sin embargo, a tenor de las ecuaciones anteriores, en la zona de baja temperatura se podría obtener el calor isostérico de los centros más energéticos ($\Delta H_2 = -35,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) o el de los menos energéticos ($\Delta H_1 = -22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$), dependiendo del valor de la fracción total de recubrimiento, Ecs. (4.173) o (4.174), respectivamente. En la zona de altas temperaturas el calor isostérico determinado dependerá, además, de la fracción total de recubrimiento, de la proporción de los distintos tipos de centros y del factor entrópico de la constante de equilibrio de adsorción para ambos centros. El calor isostérico que se obtendría para esta zona de altas temperaturas, a partir de las Ecs. (4.175) y (4.176), sería de $-22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y de $-29,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

En la Figura 4.2.31 se ha representado el calor isostérico en función de la fracción total de recubrimiento, tal como suele presentarse en la literatura, para diferentes valores de temperatura.

Se observa como, a medida que aumenta la temperatura, el calor isostérico obtenido para grados de recubrimiento inferiores a 0,02 va disminuyendo

progresivamente. Además, para grados de recubrimiento superiores a 0,02, a cualquier temperatura, el calor isotérico se aleja rápidamente del valor correspondiente a los centros de adsorción más energéticos.

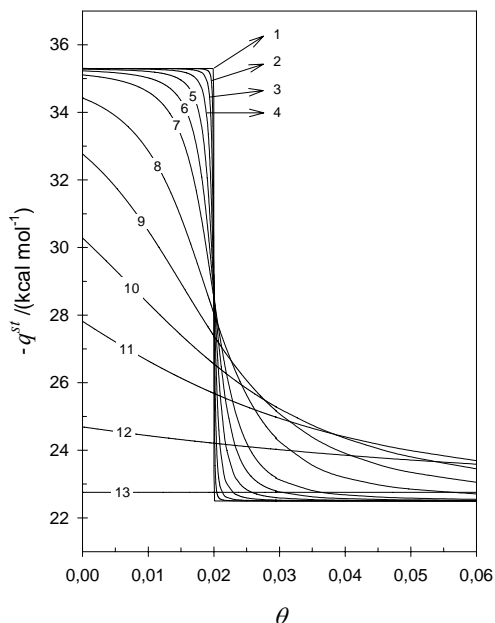


Figura 4.2.31 – Calores isotéricos de adsorción a diferentes temperaturas. Caso I

T /K: 213 (1); 333 (2); 373 (3); 413 (4); 453 (5); 493 (6); 533 (7); 613 (8);
693 (9); 773 (10); 853 (11); 1020 (12); 1612 (13)

Por otra parte, cabe resaltar que el calor isotérico para la temperatura de 1612 K es constante y no varía con la fracción de recubrimiento. Esta temperatura es obviamente inusual, tanto en el ámbito del estudio de las isothermas de adsorción como en el de la reacción de craqueo. A esta temperatura el catalizador sinterizaría, las isothermas estarían enmascaradas necesariamente por la reacción química y el craqueo térmico sería muy elevado. No obstante, con el fin de estudiar las tendencias, resulta interesante conocer esta temperatura teórica para la cual las constantes del equilibrio de adsorción para ambos tipos de centros se hacen idénticas, con lo que las

moléculas no tienen preferencia por ningún tipo de centro y se adsorben en ambos por igual.

Dicha temperatura, denominada T_{isoK} , puede determinarse mediante la Ec. (4.177). El calor isostérico a esta temperatura vendrá dado por la suma ponderada de las entalpías de adsorción de los dos tipos de centros, en función de su proporción en la zeolita, mediante la Ec. (4.178).

$$T_{\text{isoK}} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{R \ln \left[\frac{K_1^*}{K_2^*} \right]} \quad (4.177)$$

$$q_{\text{isoK}}^{st,\theta} = x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2 \quad (4.178)$$

En la Figura 4.2.32 se han representado los calores isostéricos de adsorción, parametrizados esta vez para diferentes presiones de trabajo. Este tipo de representaciones es menos frecuente en la literatura, sin embargo, dado que se está llevando a cabo un estudio numérico, resulta de gran ayuda en la comprensión del proceso de adsorción y de la implicación de las distintas variables que en él intervienen. En esta figura se aprecia nuevamente la heterogeneidad del adsorbente en la medida en que el calor isostérico varía con el grado de recubrimiento.

Por lo tanto, estas dos últimas figuras permiten observar la variación del calor isostérico en función de la fracción de recubrimiento, bien para varias temperaturas, bien para varias presiones de equilibrio. No obstante, es importante tener en cuenta que, acorde con la Figura 4.2.30, existe, para cada par de valores p y T , un valor de θ en equilibrio que define un único valor de calor isostérico.

Una utilidad pues, del modelo matemático desarrollado, será la posibilidad de determinar el calor isostérico mediante la intersección de las curvas de las Figuras 4.2.31 y 4.2.32, pertenecientes a una T y p dadas, en el punto correspondiente de recubrimiento de equilibrio (θ).

De esta forma puede resultar sencillo predecir si la heterogeneidad del catalizador puede ser observable o no para determinadas condiciones experimentales.

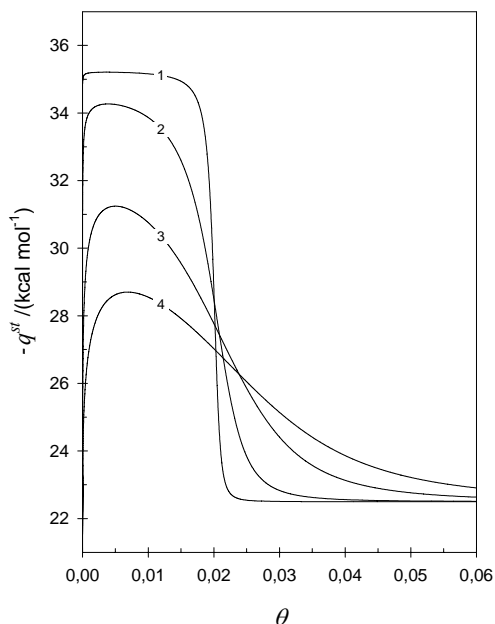


Figura 4.2.32 – Calores isostéricos de adsorción a diferentes presiones. Caso I
 p_A /atm: 10^{-6} (1); 10^{-3} (2); 0,1 (3); 1 (4)

Mediante este procedimiento, en las Figuras 4.2.33 y 4.2.34 se muestran los valores del grado de recubrimiento y del calor isostérico correspondientes a unas condiciones de temperatura y presión de equilibrio dadas.

Como puede apreciarse en estas figuras, para los parámetros fijados en este estudio (Caso I), únicamente trabajando en condiciones de alto vacío ($<10^{-6}$ atm) y a temperaturas relativamente altas (>453 K), sería posible observar la existencia de los centros catalíticos más energéticos identificados como de tipo 2 (heterogeneidad del catalizador). No obstante, debe tenerse en cuenta que, para estas temperaturas, los procesos reactivos de isomerización y craqueo podrían darse; hecho que dificultaría la determinación de los calores de adsorción.

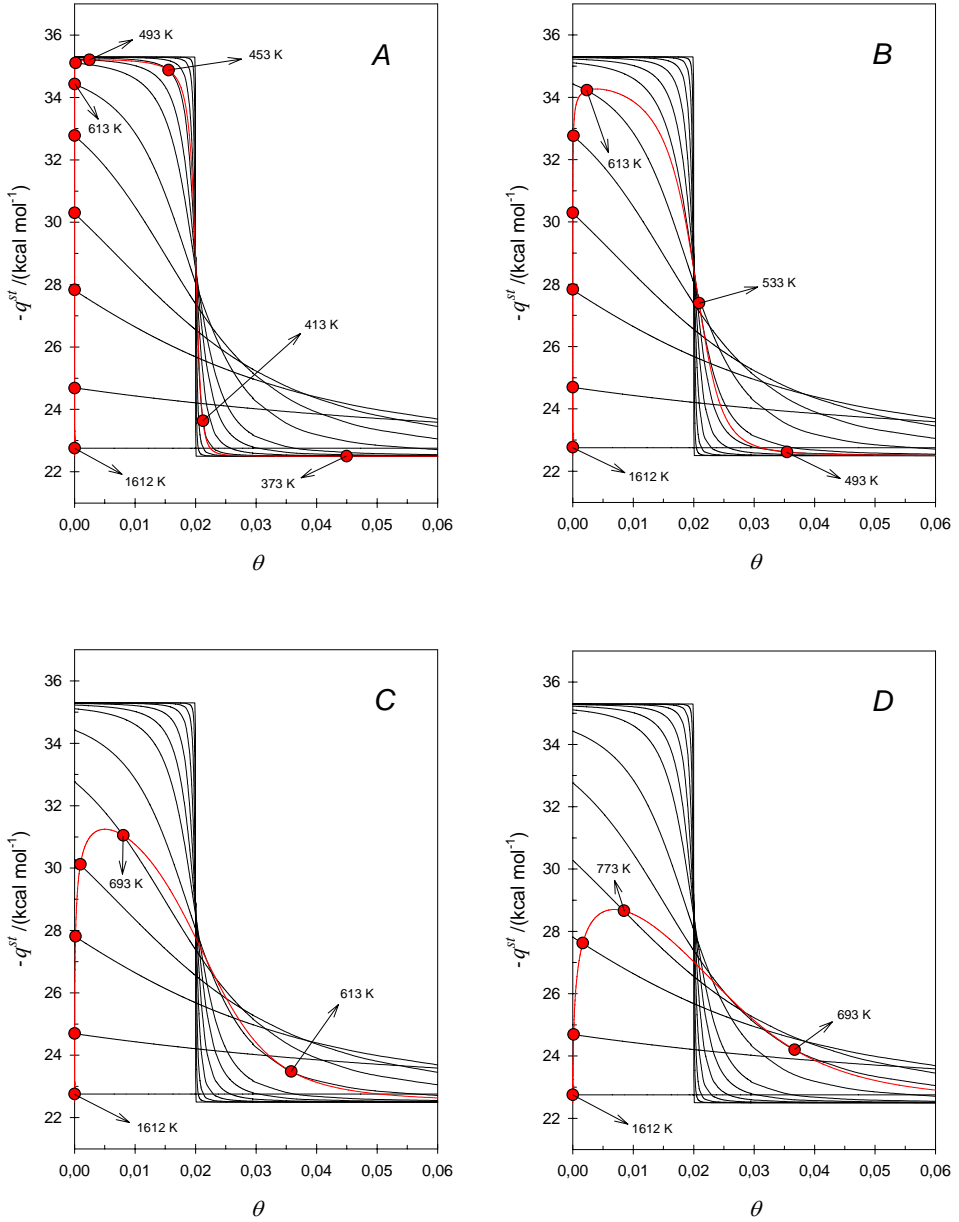


Figura 4.2.33 – Calores isotéricos de adsorción. Intersecciones a p_A cte. Caso I
 p_A /atm: 10^{-6} (A); 10^{-3} (B); 0,1 (C); 1 (D)

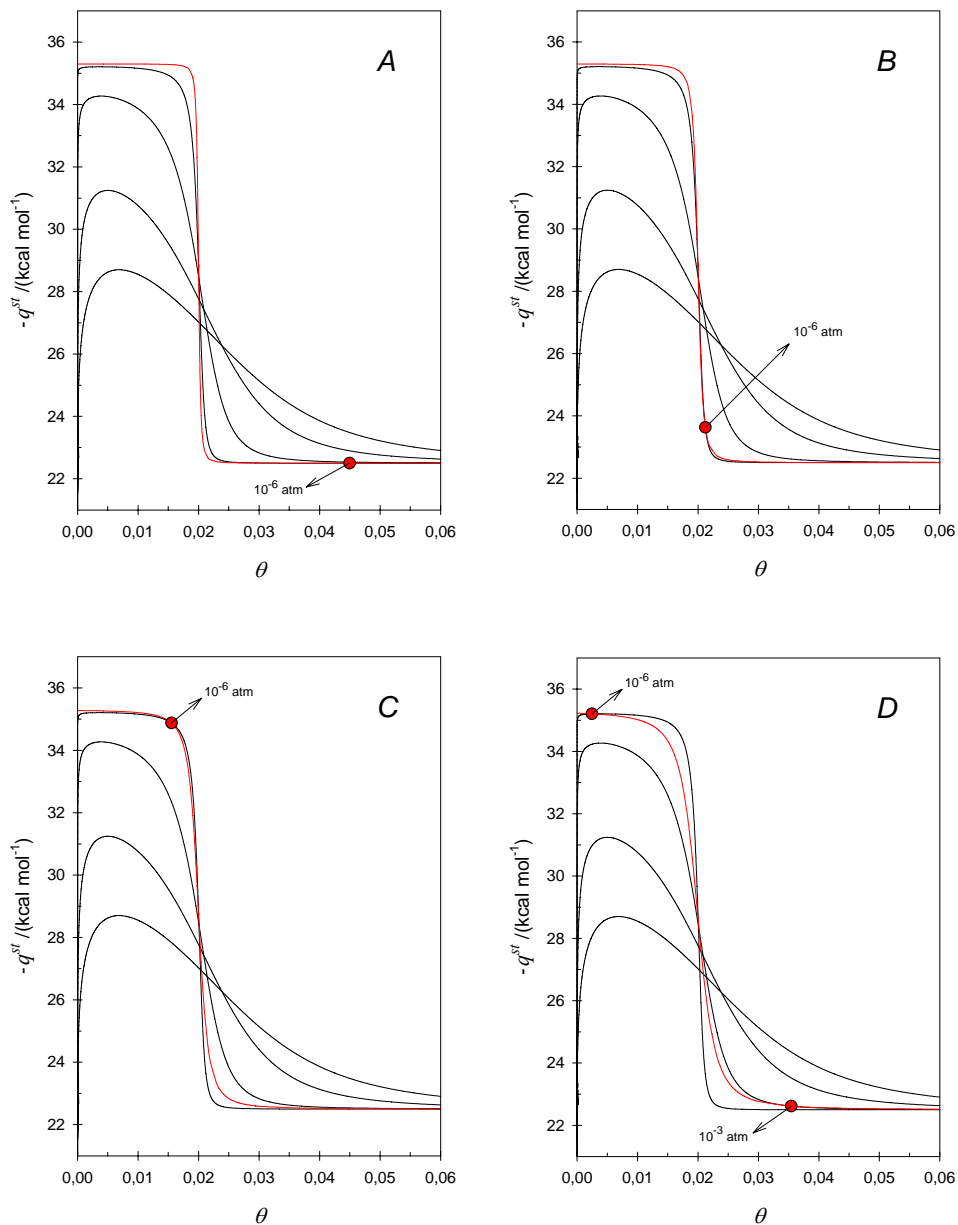


Figura 4.2.34 – Calores isotéricos de adsorción. Intersecciones a T cte. Caso I

T /K: 373 (A); 413 (B); 453 (C); 493 (D)

❖ **Caso II.** *Fracción de centros de tipo 2 del 30%*

La estimación de la existencia de tan solo un 2% de centros más energéticos ha sido, en cierto modo, arbitraria; aunque se ha tenido en cuenta que, en base a los resultados experimentales obtenidos, debe corresponderse con una pequeña fracción que no ha sido observada en numerosos estudios de adsorción.

Se puede ampliar el estudio del comportamiento de este catalizador planteando la hipótesis de que la existencia de centros más energéticos fuese mayor, con el fin de evaluar su implicación. En este segundo caso se ha estimado una fracción de centros más energéticos de un 30% del total.

En este segundo supuesto los parámetros correspondientes a los centros de tipo 1 serán idénticos a los del Caso I. Así mismo, la entalpía de adsorción de los centros de tipo 2 seguirá siendo la misma, ya que procede, como se ha discutido, directamente de los parámetros cinéticos experimentales. Sin embargo, el parámetro K_2^* toma un nuevo valor acorde con la Ec. (4.171), dado que ahora x_2 y x_1 son diferentes. En la Tabla 4.2.10 se muestran los nuevos valores de los parámetros del modelo de adsorción-desorción considerado (Caso II).

Tabla 4.2.10 – Parámetros del modelo de adsorción considerado. Caso II

Centros	x_i	K_i^* /atm ⁻¹	ΔH_i /kcal mol ⁻¹
tipo 1	0,70	$1,71 \cdot 10^{-9}$ ^(a)	-22,5 ^(a)
tipo 2	0,30	$1,50 \cdot 10^{-12}$	-35,3

^(a) Valores tomados de Lercher et al.⁴⁴

Con estos nuevos parámetros, y procediendo de la misma forma que en el Caso I, se pueden determinar las isosteras de adsorción para distintos grados de recubrimiento. En la Figura 4.2.35 se han representado dichas curvas para este nuevo caso. Como se puede apreciar, aún siendo el comportamiento similar al anterior, los valores son diferentes.

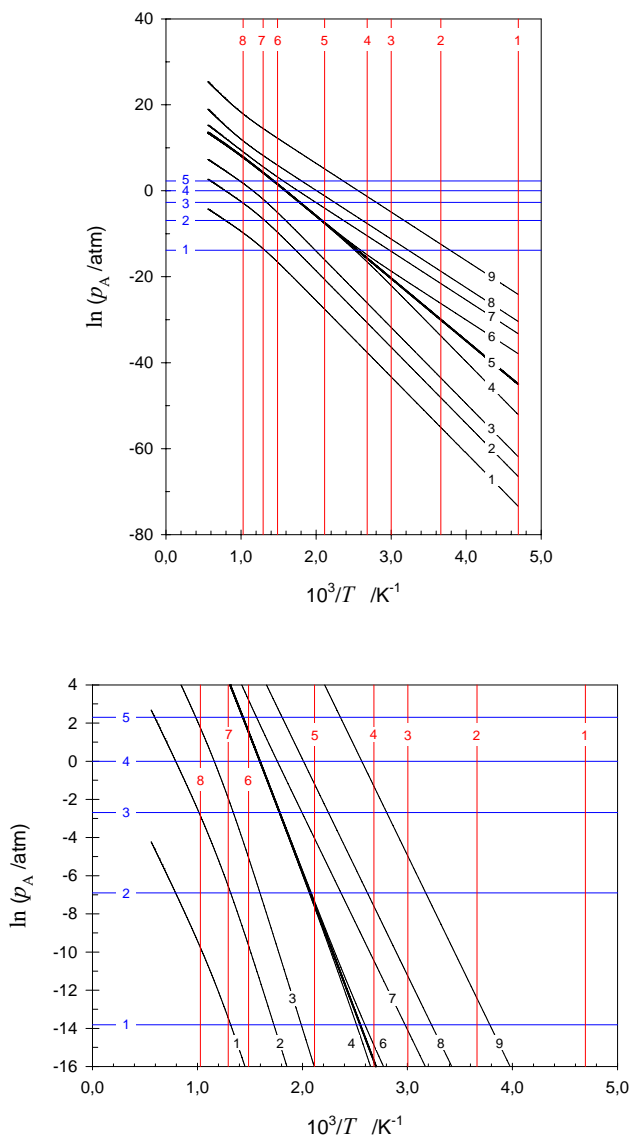


Figura 4.2.35 – Isosteras de adsorción para diferentes grados de recubrimiento. Caso II

θ : 10^{-8} (1); 10^{-5} (2); 10^{-3} (3); 0,295 (4); 0,3 (5); 0,305 (6); 0,6 (7); 0,95 (8);
0,9999 (9)

T/K : 213 (1); 273 (2); 333 (3); 373 (4); 473 (5); 673 (6); 773 (7); 973 (8)

p_A/atm : 10^{-6} (1); 10^{-3} (2); 10^{-1} (3); 1 (4); 10 (5)

En este segundo caso, los valores límite del calor isostérico obtenidos para la zona de elevadas temperaturas, para grados de recubrimiento nulo y total, calculados a partir de las Ecs. (4.175) y (4.176), son $-22,5$ y $-35,3$ kcal mol^{-1} , respectivamente.

En las Figuras 4.2.36 y 4.2.37 se ha representado la variación de los calores isostéricos en función del grado de recubrimiento, para distintas temperaturas y presiones, respectivamente. Puede destacarse que, aún con un comportamiento similar al anterior, el salto energético abrupto, a temperaturas bajas, que marca la diferencia entre los calores de adsorción de ambos tipos de centros, se produce ahora para un grado de recubrimiento próximo a 0,3. Además, en este caso la T_{isoK} resulta ser de 915 K; por ello la curva correspondiente a 1612 K, superior a esta T_{isoK} , muestra ahora un comportamiento diferenciado.

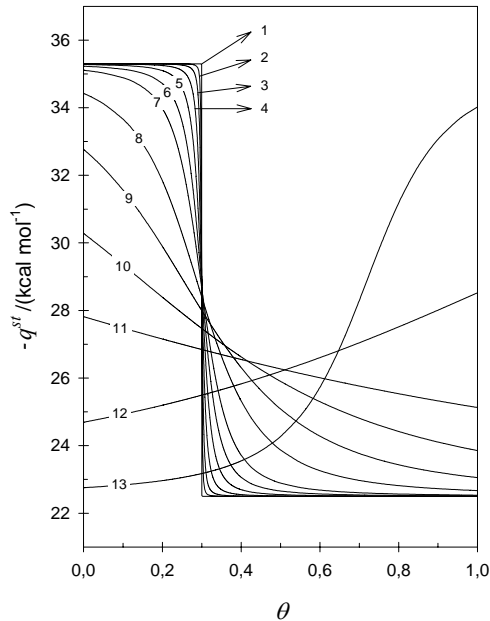


Figura 4.2.36 – Calores isostéricos de adsorción a distintas temperaturas. Caso II

T /K: 213 (1); 333 (2); 373 (3); 413 (4); 453 (5); 493 (6); 533 (7); 613 (8);
693 (9); 773 (10); 853 (11); 1020 (12); 1612 (13)

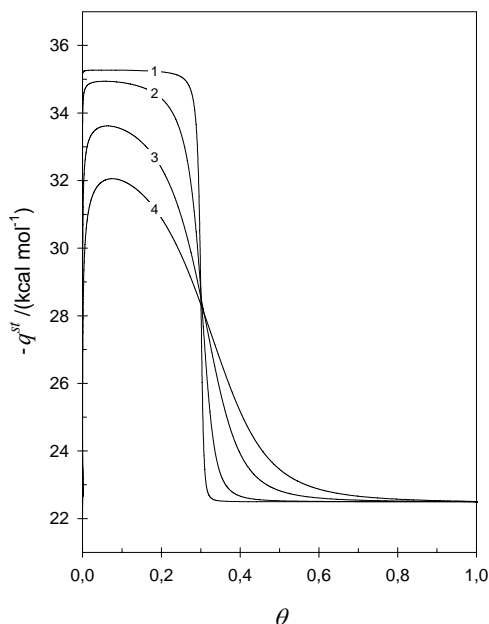


Figura 4.2.37 – Calores isotéricos de adsorción a distintas presiones. Caso II

$$p_A / \text{atm}: 10^{-6} (1); 10^{-3} (2); 0,1 (3); 1 (4)$$

En las Figuras 4.2.38 y 4.2.39 se muestran, de forma análoga al Caso I, los valores del grado de recubrimiento y del calor isotérico para unas condiciones de temperatura y presión de equilibrio dadas. Se observa, en este caso, que para poder apreciar la heterogeneidad del catalizador, como una variación del calor isotérico, se han de fijar unas condiciones de presión inferiores a 10^{-6} atm, y de temperatura superiores a 413 K. Esta condición de temperatura, menos estricta que en el Caso I (> 453 K), puede seguir presentando aún inconvenientes de reactividad. Así mismo, si se pretende trabajar con presiones superiores ($\sim 10^{-3}$ atm) sería necesario operar a temperaturas mayores que 493 K, agravando el problema reactivo del Caso I.

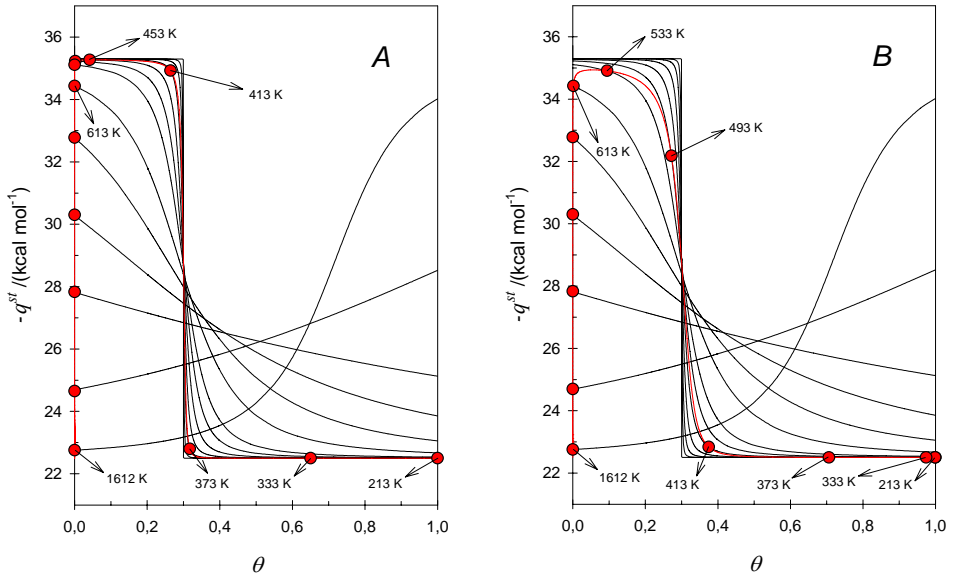


Figura 4.2.38 – Calores isotéricos de adsorción. Intersecciones a p_A cte. Caso II
 p_A /atm: 10^{-6} (A); 10^{-3} (B)

De los resultados obtenidos puede concluirse que, aunque existen numerosas referencias en la literatura que reivindican la homogeneidad de este tipo de zeolitas, se pueden plantear ciertas dudas sobre la precisión y grado de resolución de este tipo de determinaciones, dado que, tal como se ha descrito, se requerirían elevadas temperaturas y muy bajas presiones para poder evidenciar la heterogeneidad de estas zeolitas, y que en caso contrario solo manifestarían un comportamiento pseudo-homogéneo.

Por lo tanto, este hecho puede justificar la existencia real de diferentes fuerzas ácidas^{50,51,52,53} (heterogeneidad de centros) y la consideración de identificarlos en dos grandes agrupamientos (modelo dual ampliado).

En este sentido, la diferenciación de centros en el catalizador podría estar ligada a la existencia de distintos tipos de aluminios presentes (diferentes posiciones estructurales, presencia de EFAL, aluminios pares/aislados, defectos estructurales, etc.); existencia, esta sí, ampliamente admitida en la literatura^{49,54,55,56,57}.

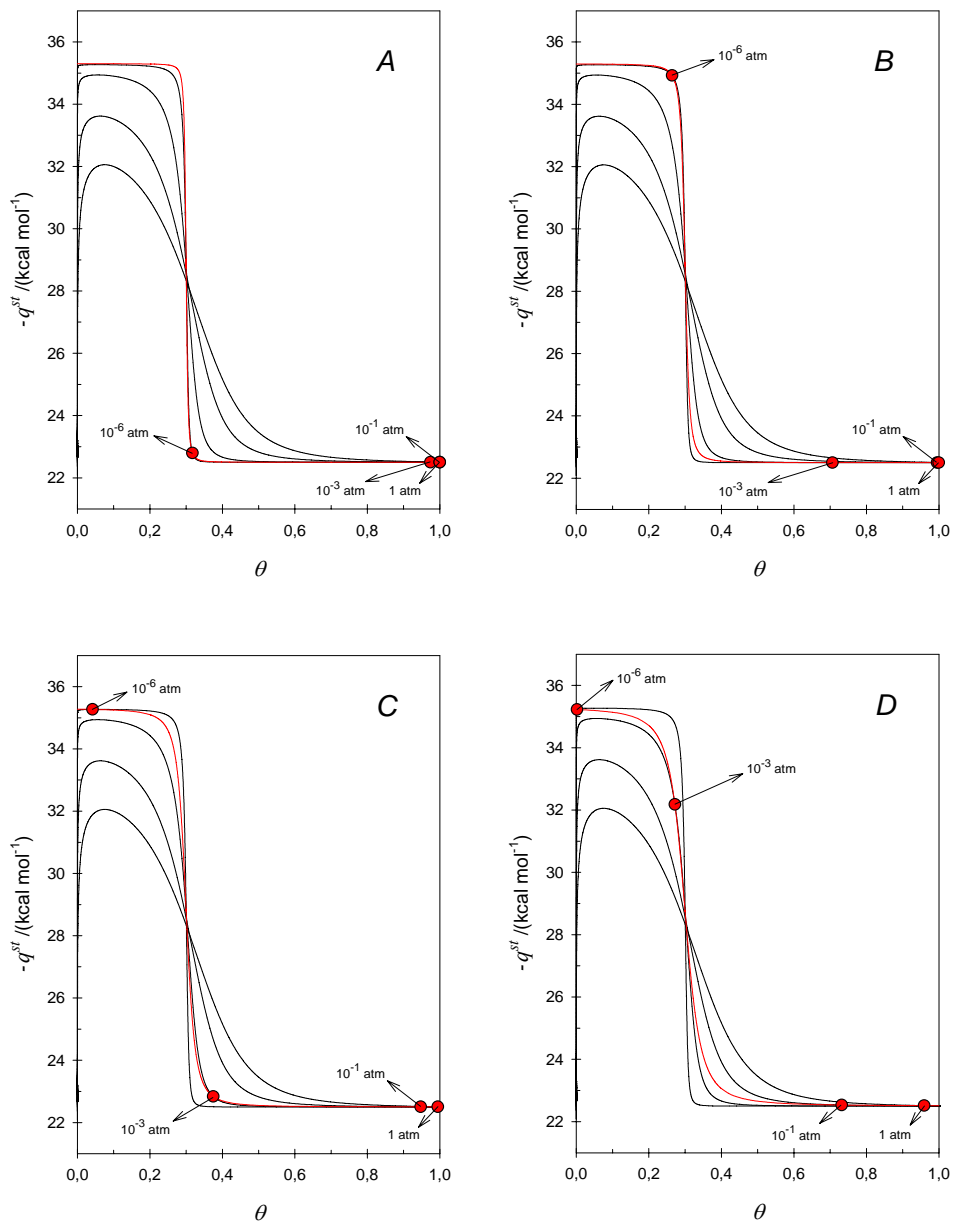


Figura 4.2.39 – Calores isotéricos de adsorción. Intersecciones a T cte. Caso II

T /K: 373 (A); 413 (B); 453 (C); 493 (D)

4.2.7.2 CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCIÓN

La heterogeneidad de un catalizador puede ser también estudiada con la determinación del *calor diferencial de adsorción*, obtenido mediante medidas calorimétricas por adsorción reversible de distintas cantidades de adsorbato a temperatura constante (*calor de adsorción isoterma*).

En el caso concreto de que en el catalizador existan dos tipos de centros diferenciados, el calor intercambiado en el proceso de adsorción-desorción de una cantidad determinada de adsorbato sobre estos centros, suponiendo la ocupación de una molécula por centro y teniendo en cuenta el trabajo de expansión, puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta Q_{ads} = \Delta N_1 \Delta H_1 + \Delta N_2 \Delta H_2 \quad (4.179)$$

donde:

N_i Número de centros de tipo i ocupados por adsorbato

Para un intercambio infinitesimal de adsorbato, el calor diferencial de adsorción (ΔH_{ads}) vendría dado por:

$$\frac{dQ_{ads}}{dN} = \Delta H_{ads} = \frac{dN_1}{dN} \Delta H_1 + \frac{dN_2}{dN} \Delta H_2 \quad (4.180)$$

donde:

N Número de centros totales ocupados por adsorbato

Si se tiene en cuenta que el número de centros de tipo i ocupados puede expresarse, en función de variables y parámetros previamente definidos, como:

$$N_i = D_i \theta_i W = D_T x_i \theta_i W \quad (4.181)$$

$$N = \sum_{i=1}^2 N_i = N_1 + N_2 \quad (4.182)$$

puede obtenerse la variación del número de centros de tipo i ocupados (N_i) con respecto a la variación del número total de centros ocupados (N).

$$\frac{dN_i}{dN} = \frac{x_i d\theta_i}{x_1 d\theta_1 + x_2 d\theta_2} \quad (4.183)$$

La combinación de las Ecs. (4.180) y (4.183), permite obtener la siguiente expresión:

$$\Delta H_{ads} = x_1 \frac{d\theta_1}{x_1 d\theta_1 + x_2 d\theta_2} \Delta H_1 + x_2 \frac{d\theta_2}{x_1 d\theta_1 + x_2 d\theta_2} \Delta H_2 \quad (4.184)$$

Reordenando esta ecuación, se puede expresar el calor diferencial de adsorción como:

$$\Delta H_{ads} = \frac{\Delta H_1}{1 + \left(\frac{1-x_1}{x_1}\right) \frac{d\theta_2}{d\theta_1}} + \frac{\Delta H_2}{1 + \left(\frac{x_1}{1-x_1}\right) \frac{d\theta_1}{d\theta_2}} \quad (4.185)$$

Por otra parte, si se tiene en cuenta que estos tipos de experimentos se llevan a cabo a temperatura constante, la variación del grado de recubrimiento de cada tipo de centro depende únicamente de la presión; con lo que se puede obtener la siguiente expresión diferenciando la isoterma de Langmuir (Ec. (4.154)):

$$\left. \frac{d\theta_i}{dp_A} \right|_{T=\text{cte}} = \frac{K_i}{(1 + K_i p_A)^2} \quad (4.186)$$

De esta forma, el cociente de la Ec. (4.186) aplicada a los dos tipos de centros puede expresarse como:

$$\frac{d\theta_1}{d\theta_2} = \frac{K_1}{K_2} \left[\frac{(1 + K_2 p_A)}{(1 + K_1 p_A)} \right]^2 \quad (4.187)$$

La combinación de las Ecs. (4.185) y (4.187) permite ahora determinar teóricamente el calor de adsorción isoterma de un catalizador a una temperatura y presión dadas, si se conocen los parámetros termodinámicos de adsorción y la fracción de cada tipo de centro.

Con el fin de justificar las tendencias de evolución de esta variable, el estudio de sus límites, a temperatura constante, conduce a las siguientes ecuaciones:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \Delta H_{ads} = \frac{\Delta H_1}{1 + \left(\frac{1-x_1}{x_1} \right) \frac{K_2}{K_1}} + \frac{\Delta H_2}{1 + \left(\frac{x_1}{1-x_1} \right) \frac{K_1}{K_2}} \quad (4.188)$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \Delta H_{ads} = \frac{\Delta H_1}{1 + \left(\frac{1-x_1}{x_1} \right) \frac{K_1}{K_2}} + \frac{\Delta H_2}{1 + \left(\frac{x_1}{1-x_1} \right) \frac{K_2}{K_1}} \quad (4.189)$$

Si, de la misma forma que se ha considerado para el estudio del calor isostérico, se tiene en cuenta que $\Delta H_i < 0$ y que en la identificación del tipo de centros $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$, los límites adicionales (límites dobles, θ y T) para $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$ reproducen ecuaciones equivalentes a las Ecs. (4.173) – (4.176). Por lo tanto, los valores numéricos de los límites son idénticos a los determinados en el estudio del calor isostérico.

En cuanto al estudio de la variación del calor de adsorción isoterma en función del grado de recubrimiento, teniendo en cuenta los parámetros establecidos para cada caso (Tablas 4.2.9 y 4.2.10), los resultados se presentan en las Figuras 4.2.40 y 4.2.41.

Tal como puede observarse, estos resultados son prácticamente idénticos a los obtenidos para el estudio del calor isostérico, y por lo tanto las conclusiones son equivalentes a las obtenidas en ese estudio.

En cualquier caso recordar que, como se ha descrito, los procedimientos experimentales empleados para determinar estos dos calores de adsorción (isostérico e isoterma) son bien distintos, basándose el primero en las isotermas de adsorción y el segundo en medidas calorimétricas directas.

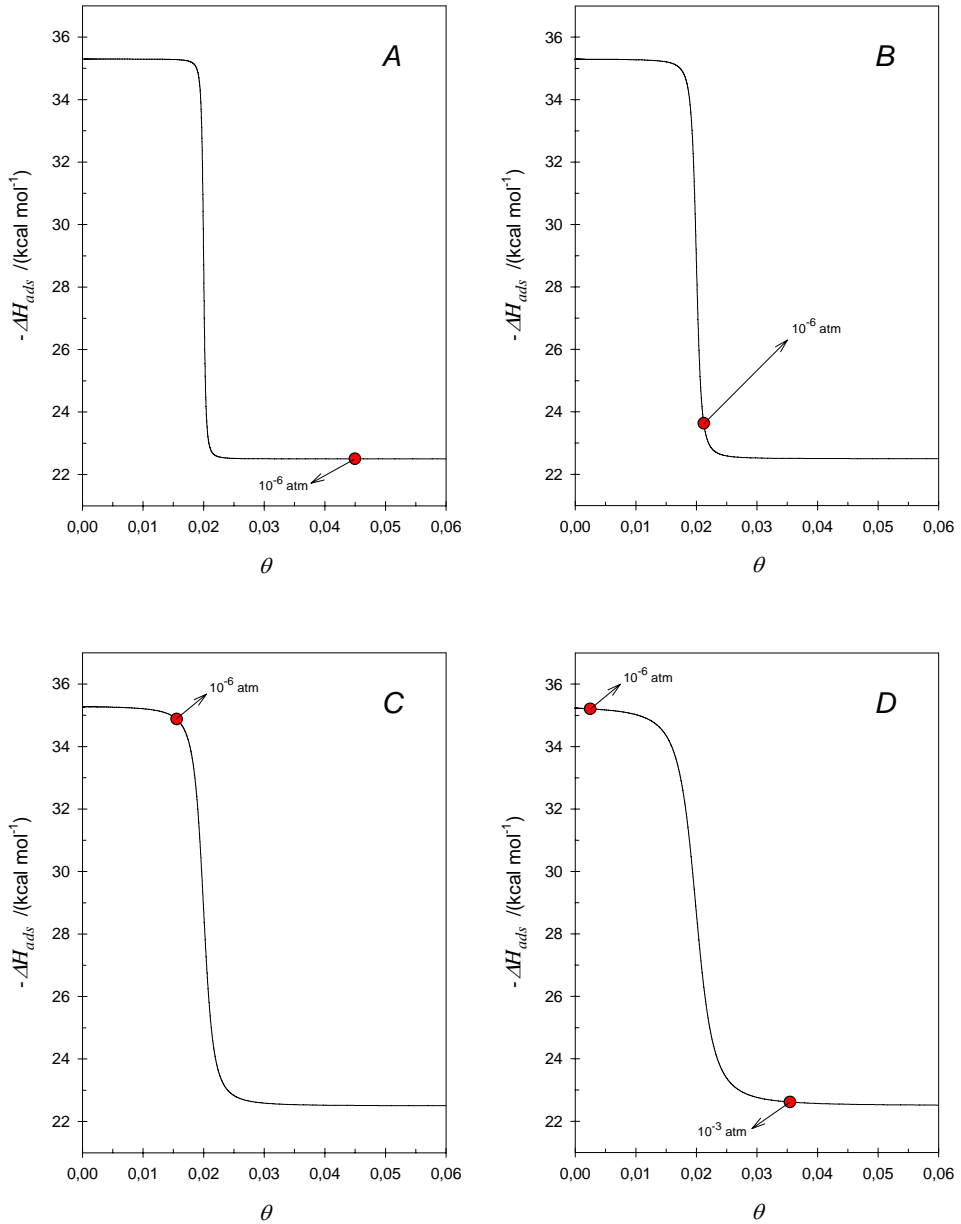


Figura 4.2.40 – Calores diferenciales de adsorción. Intersecciones a T cte. Caso I
 T /K: 373 (A); 413 (B); 453 (C); 493 (D)

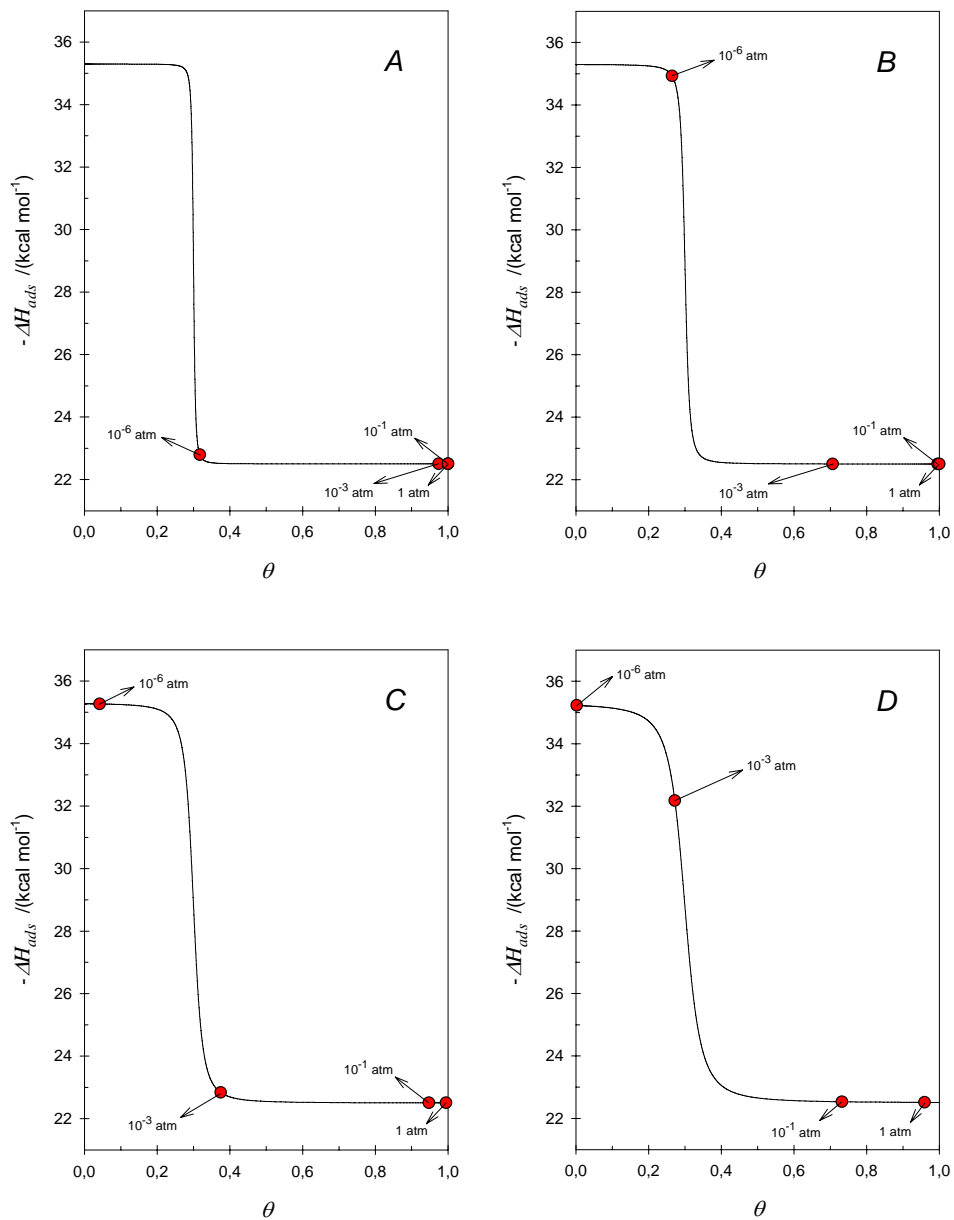


Figura 4.2.41 – Calores diferenciales de adsorción. Intersección a T cte. Caso II
 T /K: 373 (A); 413 (B); 453 (C); 493 (D)

4.2.8 MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

Hoy en día, es comúnmente aceptado⁵⁸, que las expresiones cinéticas de reacciones catalizadas sobre superficies ideales pueden ser planteadas en dos formas distintas: la primera, expresando la velocidad en términos de recubrimiento de superficie y empleando la isoterma de Langmuir para relacionar dicho recubrimiento con las cantidades del fluido, aproximación formulada por Hinshelwood^{59,60}; la segunda, un tanto más explícita establecida por Hougen y Watson⁶¹, formulando la ecuación en términos de cantidades en superficie de especies adsorbidas y de centros libres, expresando dichas cantidades en términos de la isoterma de Langmuir. Las mínimas diferencias, aun siendo sutiles, entre estos dos planteamientos han conducido en ocasiones a referenciar el mecanismo de forma general como formulación de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Por su parte, la IUPAC («Internacional Union of Pure and Applied Chemistry») define el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) como aquel proceso catalítico desarrollado sobre una superficie en el cual la reacción ocurre *entre* especies que están adsorbidas sobre dicha superficie. Asimismo define el mecanismo de Langmuir-Rideal (L-R) o Rideal-Eley (R-E) como aquel otro en el que la reacción ocurre *entre* una molécula reactante en la fase gas y otra que se encuentra adsorbida en la superficie²⁵. Acorde con ello, ambos mecanismos conciernen, por lo tanto, estrictamente a reacciones bimoleculares.

Cabe especificar, sin embargo, que tanto en la formulación original de Hinshelwood como en la reformulación de Hougen y Watson se consideran no solo reacciones bimoleculares *entre* especies adsorbidas en la superficie sino también la reacción monomolecular de un único tipo de molécula adsorbida. Por ello, debe entenderse que el mecanismo monomolecular planteado en el Apartado 4.2.4.1 debe ser considerado, sin simplificaciones, como un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood (o en todo caso como LHHW) pese a que no se produzca entre especies adsorbidas.

Habiendo encuadrado y definido terminológicamente el mecanismo de reacción y su correspondiente modelo cinético, cabe plantear si los resultados obtenidos y las discusiones realizadas a favor de la verosimilitud del modelo dual ampliado no son sino una consecuencia directa de la simplificación del modelo de Langmuir-Hinshelwood en un simple modelo de pseudo-primer orden, al no considerar el

denominador de la expresión cinética (saturación de centros), en lo que al craqueo monomolecular se refiere.

Si se tiene en cuenta la ecuación cinética genérica para el craqueo monomolecular descrito en el Apartado 4.2.4.1 (Ec. (4.49)), especificada para un único tipo de centro, se obtiene:

$$r = k \theta_p = k \frac{K_P p_P}{(1 + K_P p_P + K_O p_O)} \quad (4.190)$$

Si ahora se sustituye en la Ec. (4.190) la variación de las presiones parciales de la parafina reactante y de la fracción olefínica en función de la conversión catalítica, Ecs. (4.23) y (4.84), se puede obtener, contemplando el balance microscópico de materia (Ec. (4.82)), la siguiente expresión:

$$\left[\frac{1 + K_P p_{P_0} \frac{(1 - X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)} + K_O \frac{(p_{O_0} + p_{P_0} \nu_O X_C)}{(1 + \varepsilon X_C)}}{(1 - X_C)} \right] dX_C = k' d\tau_W \quad (4.191)$$

La integración de esta ecuación, donde $k' = kK_P$, conduce a:

$$k' \tau_W = -\ln(1 - X_C) + \frac{K_P p_{P_0}}{\varepsilon} \ln(1 + \varepsilon X_C) + \frac{K_O}{\varepsilon(1 + \varepsilon)} \left[(\varepsilon p_{O_0} - \nu_O p_{P_0}) \ln(1 - \varepsilon X_C) - \varepsilon (p_{O_0} + \nu_O p_{P_0}) \ln(1 - X_C) \right] \quad (4.192)$$

Si, con el objeto de simplificar el estudio y acorde con las conclusiones extraídas en el Apartado 4.2.6 acerca de la relevancia del coeficiente de expansión volumétrico en estas condiciones experimentales, se considera que este sea cero ($\varepsilon=0$), la Ec. (4.192) queda reducida a:

$$-\left[1 + K_O (p_{O_0} + \nu_O p_{P_0}) \right] \ln(1 - X_C) + (K_P - K_O \nu_O) p_{P_0} X_C = k' \tau_W \quad (4.193)$$

Con el fin de poder evaluar las implicaciones derivadas de la consideración del denominador de la expresión cinética sobre la constante cinética de pseudo-primer orden (k_C) se utilizará la Ec. (4.106), en la que se tiene en cuenta la simplificación del coeficiente de expansión volumétrico:

$$k_C = \frac{-\ln(1 - X_C)}{\tau_W} \quad (4.194)$$

Debe tenerse en cuenta que k_C será determinada ahora mediante la Ec. (4.194) en el que τ_W es evaluado acorde con la Ec. (4.193):

$$k_C = \frac{-k' \ln(1 - X_C)}{\left[-\left[1 + K_O (p_{O_0} + \nu_O p_{P_0}) \right] \ln(1 - X_C) + (K_P - K_O \nu_O) p_{P_0} X_C \right]} \quad (4.195)$$

Un estudio de límites de esta constante cinética de pseudo-primer orden, con objeto de comprender mejor sus tendencias, conduce a:

$$\lim_{X_C \rightarrow 0} k_C = \frac{k'}{1 + K_P p_{P_0} + K_O p_{O_0}} \quad (4.196)$$

$$\lim_{X_C \rightarrow 1} k_C = \frac{k'}{1 + K_O (p_{O_0} + \nu_O p_{P_0})} \quad (4.197)$$

Para evidenciar dichas implicaciones y poder realizar representaciones bidimensionales fácilmente interpretables se subdividirá el estudio en dos situaciones: la primera en la que se fijará K_O y se parametrizará para valores de X_C o τ_W ; la segunda en la que se fijará X_C y se parametrizará para valores de K_O .

❖ **Situación 1.** Constante de adsorción $K_O = f(T)$ fija. Variación de X_C o τ_W

Esta situación contempla también la posibilidad que K_O no sea considerado ($K_O=0$), en cuyo caso la Ec. (4.195) se simplifica en:

$$k_C = \frac{-k' \ln(1 - X_C)}{\left[-\ln(1 - X_C) + K_P p_{P_0} X_C \right]} \quad (4.198)$$

En este caso, acorde con la Ec. (4.197), el valor de k_C para una conversión completa ($X_C=1$) será representado por una única curva:

$$\lim_{X_C \rightarrow 1} k_C = k' = k K_P \quad (4.199)$$

Sin embargo, para una conversión nula, acorde con la Ec. (4.196), aparecen dos tendencias límite diferentes dependiendo de la temperatura:

$$\lim_{\substack{X_C \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0}} \frac{k'}{1 + K_P p_{P_0}} = \frac{k'}{K_P p_{P_0}} = \frac{k}{p_{P_0}} \quad (4.200)$$

$$\lim_{\substack{X_C \rightarrow 0 \\ T \rightarrow \infty}} \frac{k'}{1 + K_P p_{P_0}} = k' = k K_P \quad (4.201)$$

Por lo tanto, el valor de la constante cinética global de craqueo estará comprendida entre las curvas envolventes descritas $X_C=0$ (Ecs. (4.200) y (4.201)) y $X_C=1$ (Ec. (4.199)).

En la Figura 4.2.42 se ha representado el comportamiento teórico esperado para este modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, tanto para grados de conversión como para tiempos másicos constantes. En este caso se han tomado como parámetros representativos los correspondientes a los centros considerados como de tipo 1 del catalizador ZSM-5(3020) (parámetros cinéticos: Tabla 4.2.4 y parámetros de adsorción: Tabla 4.2.9).

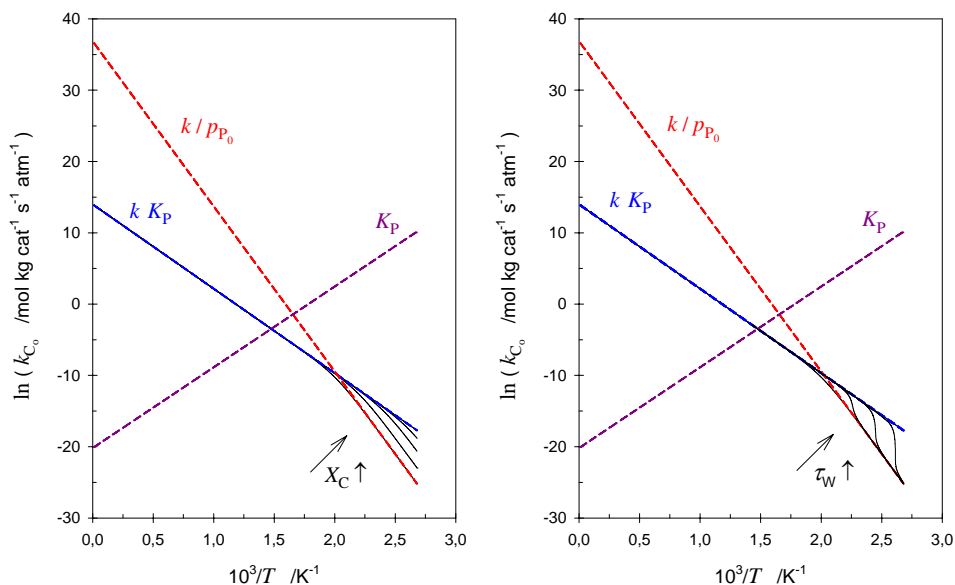


Figura 4.2.42 – Gráfico de Arrhenius. Modelo teórico (L-H). Situación 1

Puede observarse como, para valores elevados de temperatura, sea cual sea el valor de la conversión o del tiempo másico, el valor de la constante sigue una única curva; mientras que a medida que disminuye la temperatura aparecen nuevas curvas en función del grado de conversión o del tiempo másico, encontrándose este abanico de curvas entre los límites establecidos por las envolventes.

❖ **Situación 2.** Grado de conversión X_C fijo

En esta situación k_C viene descrita por la ecuación genérica (4.195) y en ella puede resultar útil para su comprensión una subdivisión, a su vez, en dos casos diferentes:

Caso A. $X_C=0$; P_{O_0} variable

En este caso k_C varía acorde con la Ec. (4.196). En la Figura 4.2.43A se muestra su evolución para valores de P_{O_0} crecientes.

Caso B. $X_C=1$; $K_O=f(T)$ variable

Para este caso, k_C varía acorde con la Ec. (4.197). En ella puede considerarse, para el estudio, P_{O_0} como una constante (o incluso $P_{O_0}=0$) y en cuanto a la variabilidad de K_O puede realizarse modificando el factor entrópico y/o el calor de adsorción de la fracción olefínica. En la Figura 4.2.43B se muestra su evolución para valores de $|\Delta H_O|$ crecientes.

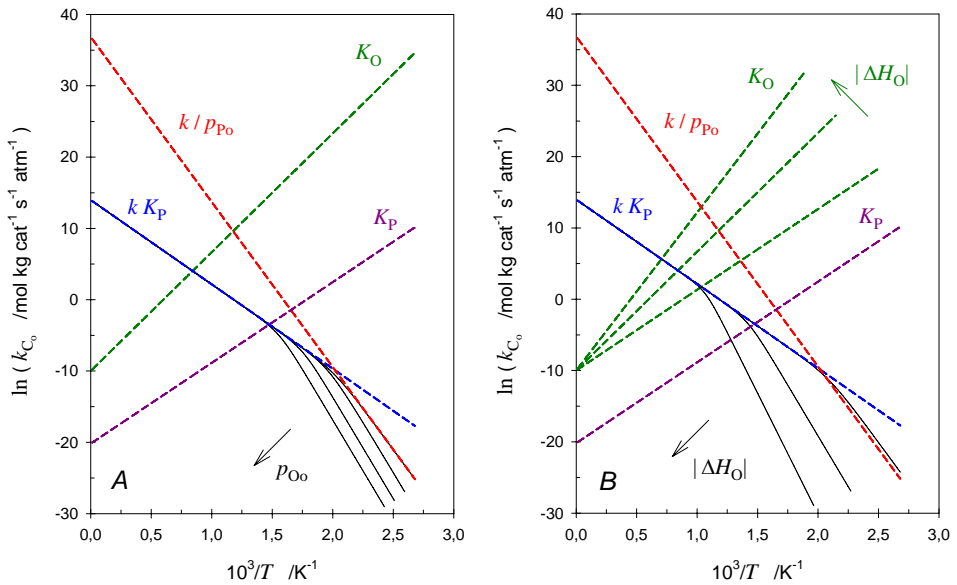


Figura 4.2.43 – Gráfico de Arrhenius. Modelo teórico (L-H). Situación 2

Como conclusión del estudio teórico realizado puede afirmarse que la consideración, en el denominador de la ecuación cinética de Langmuir-Hinshelwood Ec. (4.190), de términos competitivos, los cuales dan cuenta de la pugna de las moléculas implicadas por los centros catalíticos, provoca una "caída" sistemática de la constante cinética de pseudo-primer orden (k_C) con respecto a una situación "ideal" en la que no hubiese una *saturación* de centros catalíticos por dicha competitividad.

Como se ha observado en las gráficas, este efecto es tanto más notable cuanto mayor sean las constantes de adsorción de las moléculas implicadas, lo cual ocurre a temperaturas bajas (proceso de adsorción exotérmico; $\Delta H_i < 0$) y/o para moléculas con elevados calores de adsorción. Asimismo, el incremento de la presión parcial de moléculas que compitan con el reactante por los centros catalíticos favorecerá también la saturación de la superficie y hará disminuir el valor de k_c .

Finalmente, con el objeto de evaluar el modelo cinético propuesto y las mejoras que puede aportar la consideración del denominador, se ha procedido al ajuste de sus parámetros. Dado que se desconoce, a priori, la variación de la constante de adsorción de la fracción olefínica (K_O) con la temperatura, mientras que se dispone de la variación de la constante de adsorción de la parafina reactante (K_P), tal como se ha utilizado en el modelo dual ampliado para los centros identificados como de tipo 1 (Tabla 4.2.9), se puede plantear un modelo de Langmuir-Hinshelwood acorde con la Ec. (4.192) en el que, en principio, K_O no se considera y que por lo tanto se transforma en:

$$-\ln(1 - X_C) + \frac{K_P p_{P_0}}{\varepsilon} \ln(1 + \varepsilon X_C) = k' \tau_w \quad (4.202)$$

Asimismo, si se despreciara el coeficiente de expansión volumétrico ($\varepsilon=0$) se simplificaría en:

$$-\ln(1 - X_C) + K_P p_{P_0} X_C = k' \tau_w \quad (4.203)$$

El procedimiento de ajuste de este modelo teórico a los datos experimentales correspondientes al craqueo de n-heptano sobre ZSM-5(3020) (Tabla 4.2.1) ha sido el mismo que el utilizado con modelos anteriores: la minimización de la suma del error relativo en la determinación del tiempo másico, calculado para todos los puntos experimentales. Si, para tal fin, se utiliza el tiempo másico teórico (τ_w) según la Ec. (4.202), se pueden determinar los parámetros aparentes, factor pre-exponencial y energía de activación, de la constante cinética aparente (k'), que resultan ser $3,90 \cdot 10^4 \text{ mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ y $16,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. La utilización alternativa de la Ec. (4.203) conduce a parámetros prácticamente idénticos, reflejando, nuevamente, la poca trascendencia de la consideración del factor ε en estas condiciones de operación, tal como ya se ha descrito en el Apartado 4.2.6.

Los parámetros obtenidos son muy similares a aquellos que resultaban del planteamiento de un modelo monomolecular simple, sin la consideración del denominador en la ecuación de Langmuir-Hinshelwood ($4,68 \cdot 10^4 \text{ mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ y $16,7 \text{ kcal mol}^{-1}$), desarrollado en el Apartado 4.2.3.

En la Figura 4.2.44 se han representado los valores experimentales de la constante cinética de pseudo-primer orden junto a la estimación teórica derivada del ajuste.

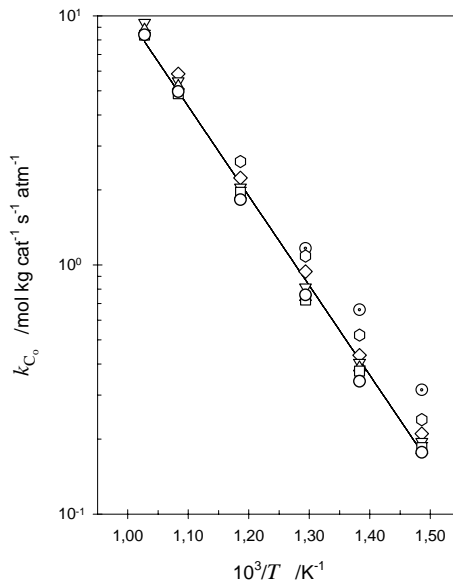


Figura 4.2.44 – Gráfico de Arrhenius. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

$\tau_w / \text{kg s atm mol}^{-1}$: 0,055 (\circ); 0,111 (\square); 0,222 (\triangle); 0,443 (∇);
0,883 (\diamond); 1,764 (\odot); 3,526 (\ominus)

Puede observarse en esta gráfica como, al igual que sucedía con el modelo monomolecular simple, no se consiguen reproducir adecuadamente los datos experimentales. Tal como se ha argumentado en el estudio teórico previo, la

consideración de cualquier término en el denominador provoca una "caída" de k_C por debajo del valor obtenido para un modelo monomolecular simple, fundamentalmente a temperaturas bajas. En este caso dicho efecto no es evidenciado ya que, para los parámetros obtenidos, las temperaturas experimentales de trabajo no son lo suficientemente bajas como para que las constantes de adsorción sean lo suficientemente altas y la competitividad por los centros sea sensible. Es más, contrariamente a esta "caída" esperada, los valores experimentales muestran una "subida", fundamentalmente a temperaturas bajas, que no puede, de ningún modo, ser predicha por este modelo.

El ajuste de este modelo, dejando libres y optimizando también las constantes de adsorción (factor entrópico y calor de adsorción), inclusive en el caso de considerar la constante de adsorción de la fracción olefínica (K_O), conduce a valores sin sentido físico como calores de adsorción prácticamente nulos o incluso positivos (proceso endotérmico) y factores entrópicos negativos.

Estos hechos ponen de relevancia, pues, que la inclusión de términos de adsorción competitiva en el denominador de la expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood no conduce a una mejora en la estimación del comportamiento catalítico, en las condiciones de operación utilizadas en esta investigación; y que en todo caso, sería necesario trabajar a temperaturas significativamente más bajas y/o presiones parciales de adsorbatos más altas para poder evidenciar su efecto.

Finalmente concluir que los pobres resultados obtenidos con este sencillo modelo motivan la necesidad de un modelo más completo que pueda justificar el comportamiento catalítico en el craqueo de parafinas, tal como un modelo dual ampliado (Apartado 4.2.4).

4.2.9 FACTOR DE FRECUENCIA. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

En los estudios realizados en los capítulos precedentes se ha considerado que el factor pre-exponencial o factor de frecuencia (A) de la ecuación de Arrhenius (Ec. (4.43)) es independiente de la temperatura. Esta hipótesis, acorde con la formulación original de la ecuación, ha sido confirmada en numerosísimos experimentos.

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (4.204)$$

Sin embargo, existen otras expresiones (Ec. (4.205)) en las que, aun siendo similares a la ecuación de Arrhenius, se muestran dependencias de la constante cinética con la temperatura más complejas^{19,62,63}.

$$k = AT^n \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (4.205)$$

Esta ecuación genérica se identifica para $n=1/2$ con la obtenida acorde con la *Teoría de colisiones*, mientras que para $n=1$ lo hace con la *Teoría del estado de transición* (complejo activado).

De esta forma, cabe nuevamente plantearse si esta consideración puede afectar a los resultados obtenidos y a las conclusiones de ellos extraídas.

Si, teniendo en cuenta la Ec (4.205), se deriva el $\ln k$ con respecto a $1/T$, acorde con una representación de Arrhenius, resulta:

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\left(nT + \frac{E}{R}\right) \quad (4.206)$$

Esta ecuación da cuenta de la pendiente de la curva descrita por la Ec. (4.205) en un gráfico de Arrhenius. Aunque dicha curva no presenta asíntota oblicua definida (excepto para $n=0$, ecuación original de Arrhenius), pueden determinarse fácilmente los límites de dicha pendiente:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (4.207)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\infty \quad (4.208)$$

En la Figura 4.2.45 se representa, en un gráfico de Arrhenius, la evolución teórica de la constante cinética intrínseca (k) y de la constante cinética aparente (k'), acorde con un mecanismo monomolecular, con la participación de un único tipo de centro (Ecs. (4.50) y (4.66)):

$$k_C = k' = k K_P = A K^* T^n \exp\left[-\frac{(E + \Delta H)}{RT}\right] = A' T^n \exp\left[-\frac{E'}{RT}\right] \quad (4.209)$$

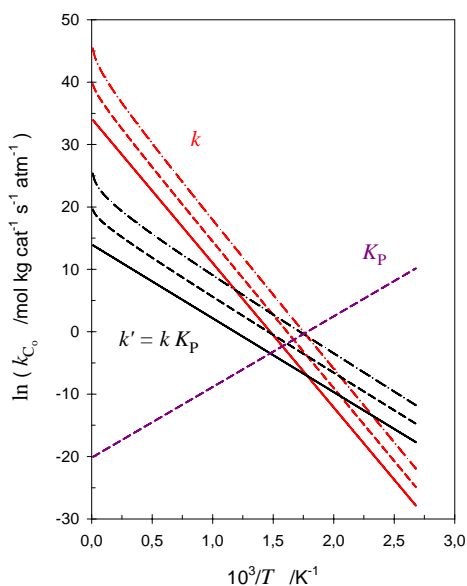


Figura 4.2.45 – Gráfico de Arrhenius. Representación teórica de k y k'

$n=0$ (—); $n=0,5$ (- - -); $n=1$ (- · -)

Esta gráfica ha sido realizada tomando como parámetros representativos aquellos obtenidos en los ajustes del modelo dual ampliado para los centros de tipo 1 del catalizador ZSM-5(3020) (Apartado 4.2.4.3), $1,19 \cdot 10^6 \text{ mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ y $23,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el factor pre-exponencial aparente (A') y la energía de activación aparente (E'), respectivamente. Puede observarse en esta figura como la consideración de un valor del exponente n distinto de cero ($n=0,5$ y $n=1$) prácticamente no modifica el valor de la E' (relacionado con la pendiente de la curva, Ec. (4.206)) con referencia a la recta con exponente $n=0$; sin embargo, el factor pre-exponencial aparente, el cual queda enmascarado por el término T^n , puede variar notablemente.

Este comportamiento, en lo que se refiere a la energía de activación aparente, ha sido el esperado para una reacción con una energía de activación intrínseca (E) relativamente elevada ($23,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). En este caso, $E/R \gg nT$, puede valorarse en la Ec. (4.206) la baja relevancia del exponente n sobre la pendiente de la curva y en definitiva de una posible determinación experimental de la energía de activación aparente.

Para confirmar este efecto se ha procedido a realizar un ajuste del nuevo modelo (con $n=0,5$ y $n=1$) a los valores teóricos correspondientes al modelo de Arrhenius original ($n=0$), dentro de los límites de temperatura utilizados en esta investigación (673 K – 973 K).

En la Figura 4.2.46 se representan las comparativas para ambos ajustes. Así mismo, en la Tabla 4.2.11 se muestran los valores de los parámetros de ajuste para dicho modelo.

Como puede observarse en la Figura 4.2.46, no existen prácticamente diferencias para los distintos modelos, en lo que a la bondad del ajuste se refiere, en el rango de temperaturas evaluadas. Sin embargo, en lo que concierne a los parámetros de ajuste, puede observarse en la Tabla 4.2.11, en concordancia con los argumentos teóricos previos, como los valores de las energías de activación tanto intrínsecas como aparentes no difieren sustancialmente dependiendo del valor del exponente n , mientras que los factores pre-exponenciales están notablemente enmascarados por el término potencial T^n .

Tabla 4.2.11 – Parámetros cinéticos estimados para el modelo dual ampliado

Modelo	Ec. Arrhenius original $n=0$	Teoría de colisiones $n=0,5$	Teoría del est. transición $n=1$
A' /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹ K ⁻ⁿ	$1,19 \cdot 10^6$	$2,55 \cdot 10^4$	$5,46 \cdot 10^2$
E' /kcal mol ⁻¹	23,5	22,7	21,9
K^* /atm ⁻¹	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$
ΔH /kcal mol ⁻¹	-22,5	-22,5	-22,5
A /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻ⁿ	$6,96 \cdot 10^{14}$	$1,49 \cdot 10^{13}$	$3,19 \cdot 10^{11}$
E /kcal mol ⁻¹	46,0	45,2	44,4

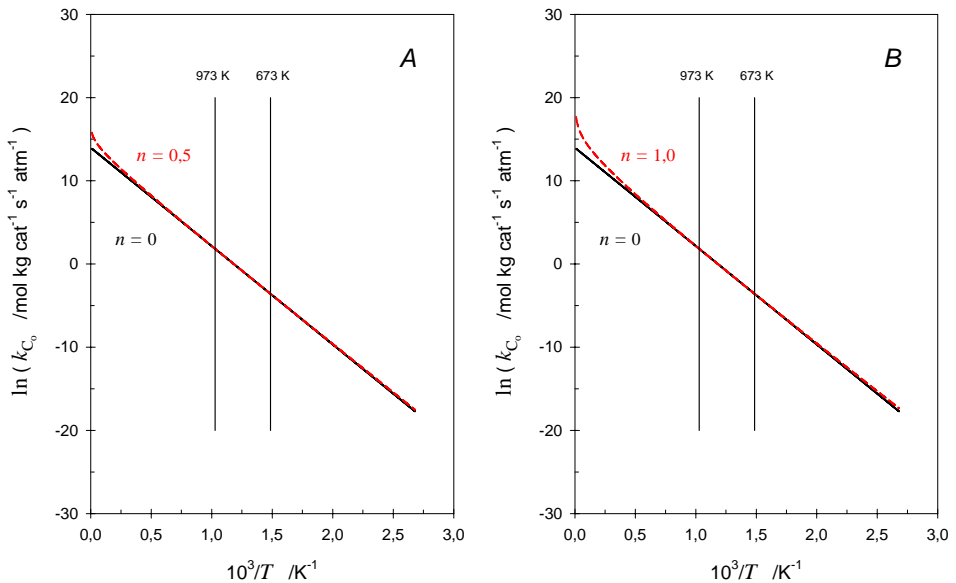


Figura 4.2.46 – Gráfico de Arrhenius. Comparativa de modelos

Finalmente, con el objetivo de estudiar la adecuación de la Ec. (4.205) a los datos experimentales de esta investigación (catalizador ZSM-5(3020)), se ha procedido al ajuste de un modelo de craqueo monomolecular en el que la constante cinética de velocidad obedece a dicha ecuación.

En la Figura 4.2.47 se representa un gráfico de Arrhenius con las curvas de ajuste y en la Tabla 4.2.12 los correspondientes valores de dichos ajustes.

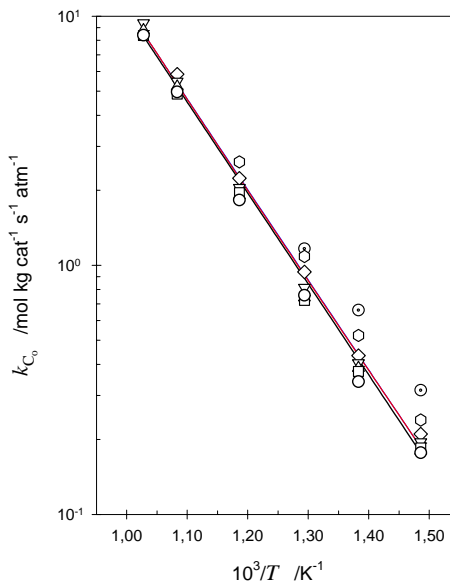


Figura 4.2.47 – Gráfico de Arrhenius. Modelo de craqueo monomolecular

$n=0$ (—); $n=0,5$ (—); $n=1$ (—)

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,055 (○); 0,111 (□); 0,222 (△); 0,443 (▽);

0,883 (◇); 1,764 (◇); 3,526 (◇)

Tabla 4.2.12 – Parámetros de ajuste. Modelo monomolecular. Comparativas

Modelo	Ec. Arrhenius original $n=0$	Teoría de colisiones $n=0,5$	Teoría del est. transición $n=1$
A' /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹ K ⁻ⁿ	4,68·10 ⁴	9,71·10 ²	2,06·10 ¹
E' /kcal mol ⁻¹	16,7	15,8	15,0

En este caso, puede observarse nuevamente como las curvas de ajuste, sin diferir prácticamente entre ellas, presentan energías de activación aparentes similares y factores pre-exponenciales singularmente diferenciados. Sin embargo, este modelo de craqueo monomolecular simple, aun incluyendo el término potencial T^n , no es capaz de reproducir el comportamiento catalítico de craqueo observado en este trabajo.

Por lo tanto, puede concluirse que, en las condiciones de operación utilizadas en esta investigación, la consideración de un término potencial T^n en la ecuación de Arrhenius que de cuenta de la variación del factor pre-exponencial aparente con la temperatura, más acorde con las Teorías de colisiones y del estado de transición, no es capaz, sobre un modelo monomolecular simple, de justificar el comportamiento catalítico de craqueo. Así, del mismo modo como ocurría con la cinética de Langmuir-Hinshelwood, la baja capacidad de predicción de este sencillo modelo obliga al planteamiento de uno más completo, tal como un modelo dual ampliado (Apartado 4.2.4).

4.2.10 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS

Se van a mostrar tanto los rendimientos como las selectividades molares correspondientes a los productos principales y de mayor interés obtenidos en los experimentos llevados hasta el momento.

Durante todo el desarrollo anterior se ha intentado separar la contribución térmica de la conversión global obtenida para poder estimar únicamente la parte correspondiente al craqueo catalítico, evitando así el enmascaramiento de los resultados. En este punto también sería interesante poder separar ambas contribuciones, aunque debido a las limitaciones del dispositivo experimental, es imposible y se deben estudiar los rendimientos y selectividades teniendo presente ambas contribuciones.

Ya se ha comprobado como el rendimiento de los productos del craqueo térmico depende exclusivamente de la conversión alcanzada, sin encontrarse influido por la temperatura empleada para alcanzar dicho nivel de conversión. En este sentido, un mayor grado de conversión puede ser obtenido o bien aumentando la temperatura o, también, aumentando el tiempo espacial. En la Figura 4.2.48 se muestra como varía la conversión térmica en función del tiempo espacial para diversas temperaturas. Será el valor de la conversión alcanzada el que indique el rendimiento de los productos obtenido por vía térmica, ya que, tal y como se ha visto, la curva de selectividad para el craqueo térmico es única para cada producto.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y para poder comparar el rendimiento térmico con el obtenido en el proceso combinado (térmico+catalítico), en las curvas siguientes se incluye la curva para cada producto obtenida por craqueo térmico, además del valor puntual correspondiente a las condiciones en las que se ha llevado a cabo el experimento catalítico.

En la Figura 4.2.49 se muestran los rendimientos molares además de las curvas de selectividad obtenidos empleando como alimentación una corriente de n-heptano y como catalizador la zeolita ZSM-5(3020). Se indican las curvas OPE para dos temperaturas de reacción concretas, 773 K y 923 K, con lo que se apreciarán, en este caso, dos puntos de rendimiento térmico para cada producto situados sobre la curva de selectividad de este proceso.

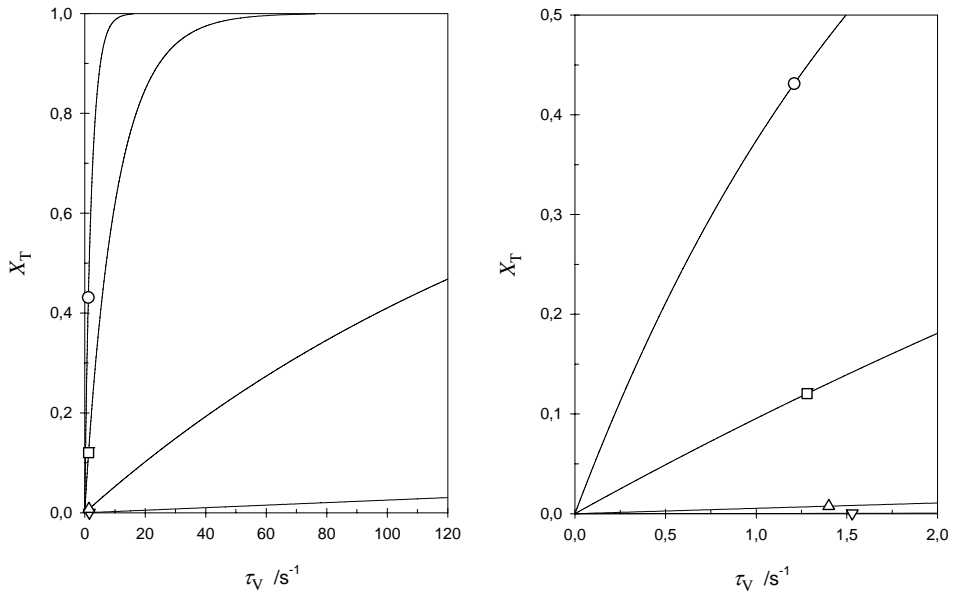


Figura 4.2.48 – Variación de la conversión térmica vs. tiempo espacial

T / K : 773 (∇); 843 (Δ); 923 (\square); 973 (\circ)

Bajo condiciones de craqueo en presencia de ZSM-5(3020), los productos mayoritarios obtenidos son el propileno, etileno, propano e hidrógeno. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, etano, 2-butenos, 1-buteno, *i*-buteno y *n*-butano. Como productos minoritarios se pueden destacar el *i*-butano, tolueno, benceno, *m,p*-Xilenos, *n*-pentano y pentadienos.

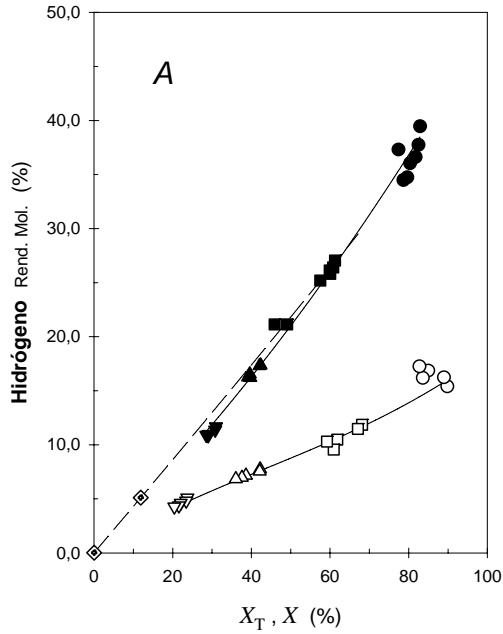


Figura 4.2.49 – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

\bar{X} : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

T /K: 773 ($\nabla, \Delta, \square, \circ$); 923 ($\blacktriangledown, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

Rendimiento en la conversión térmica (— —)

Rendimiento térmico en condiciones de craqueo catalítico (\diamond)

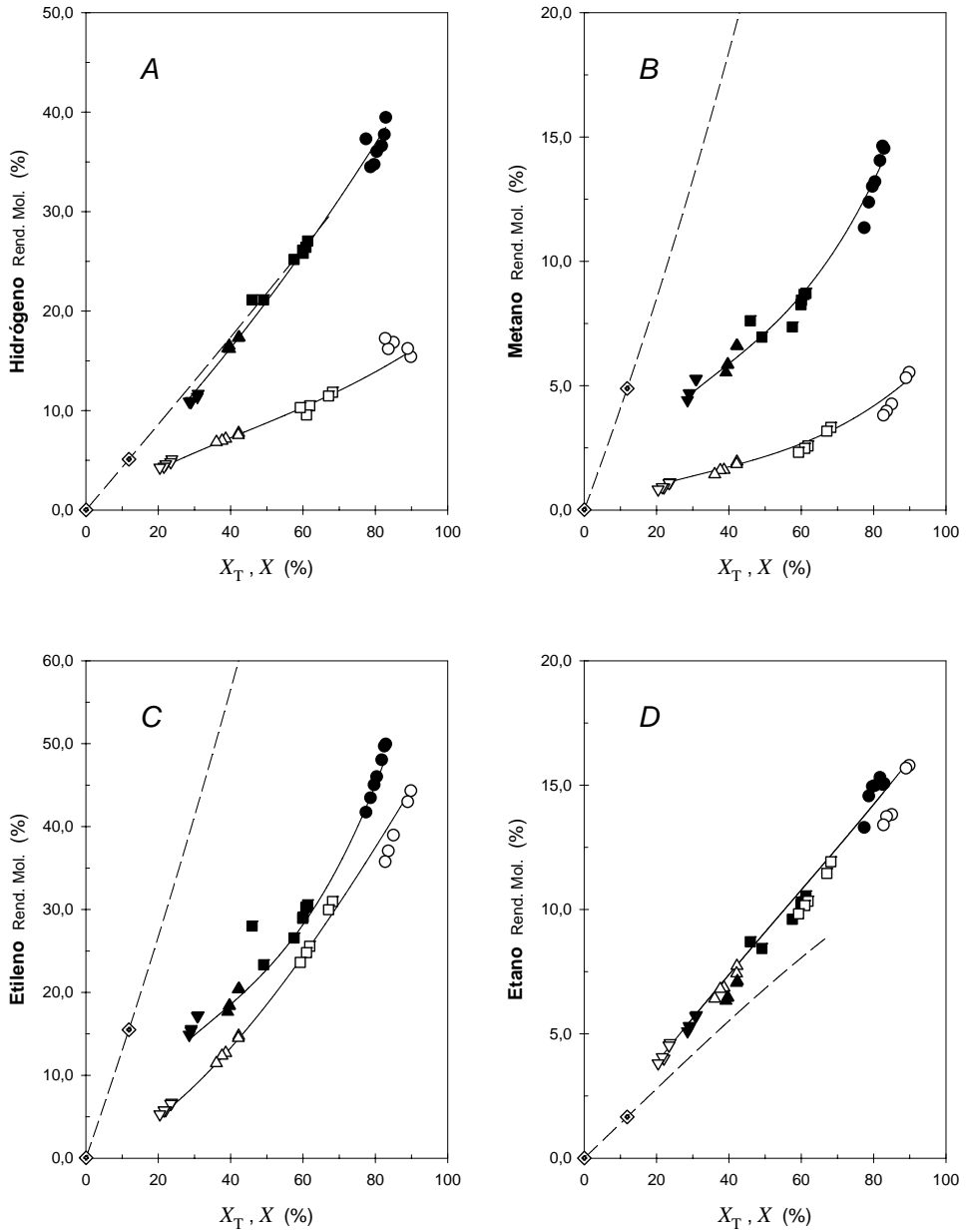


Figura 4.2.49 cont.1 – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

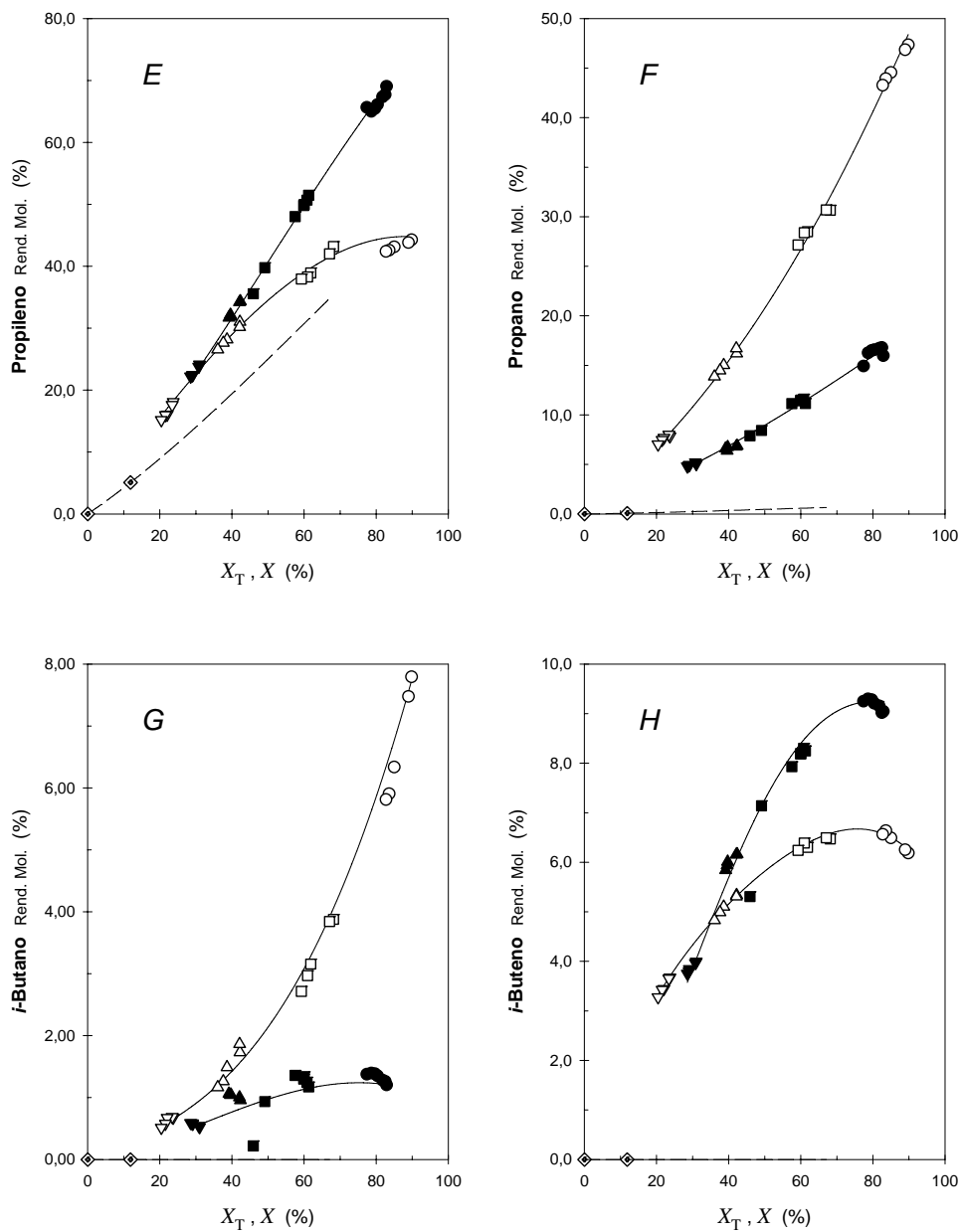


Figura 4.2.49 cont.II – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

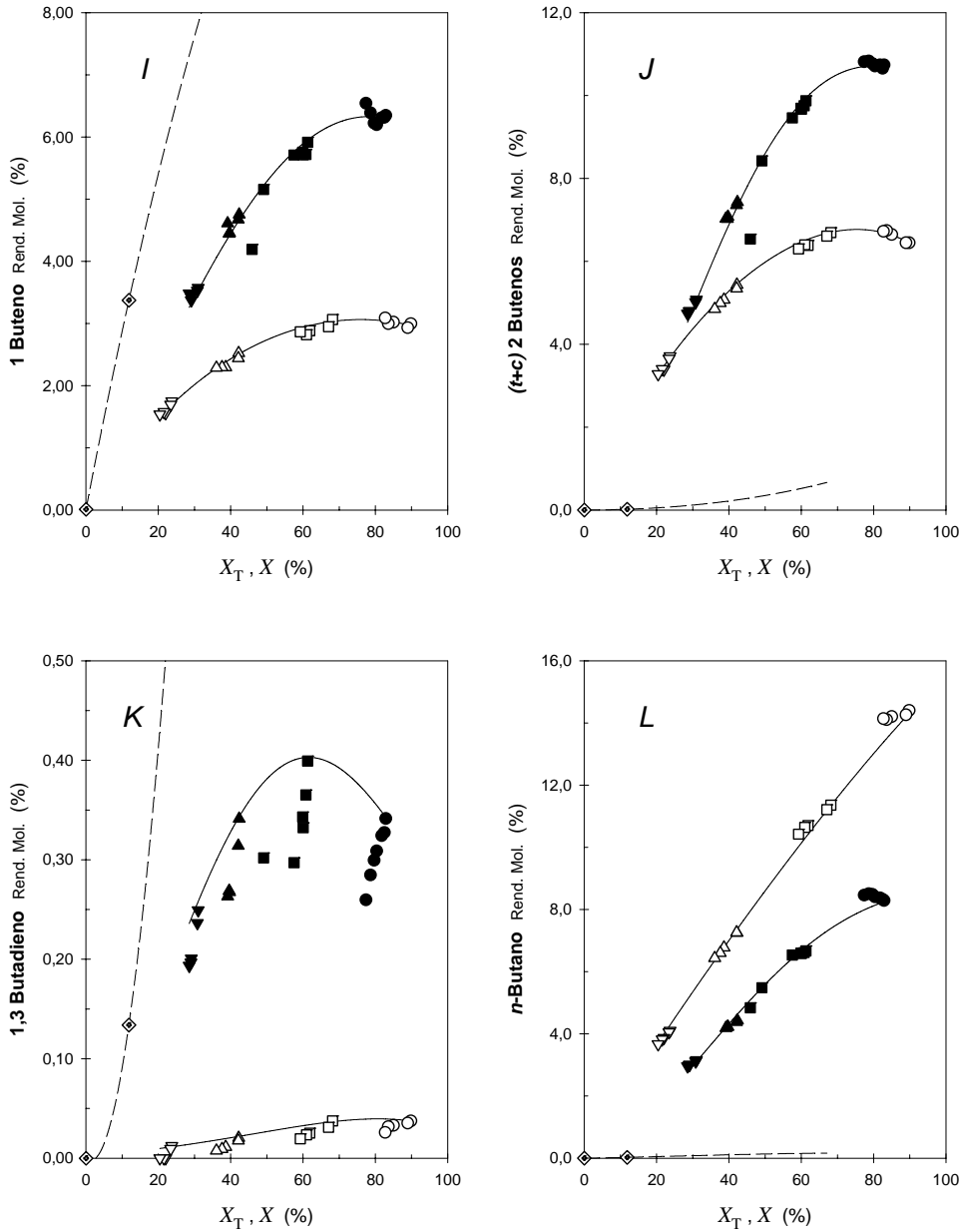


Figura 4.2.49 cont.III – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

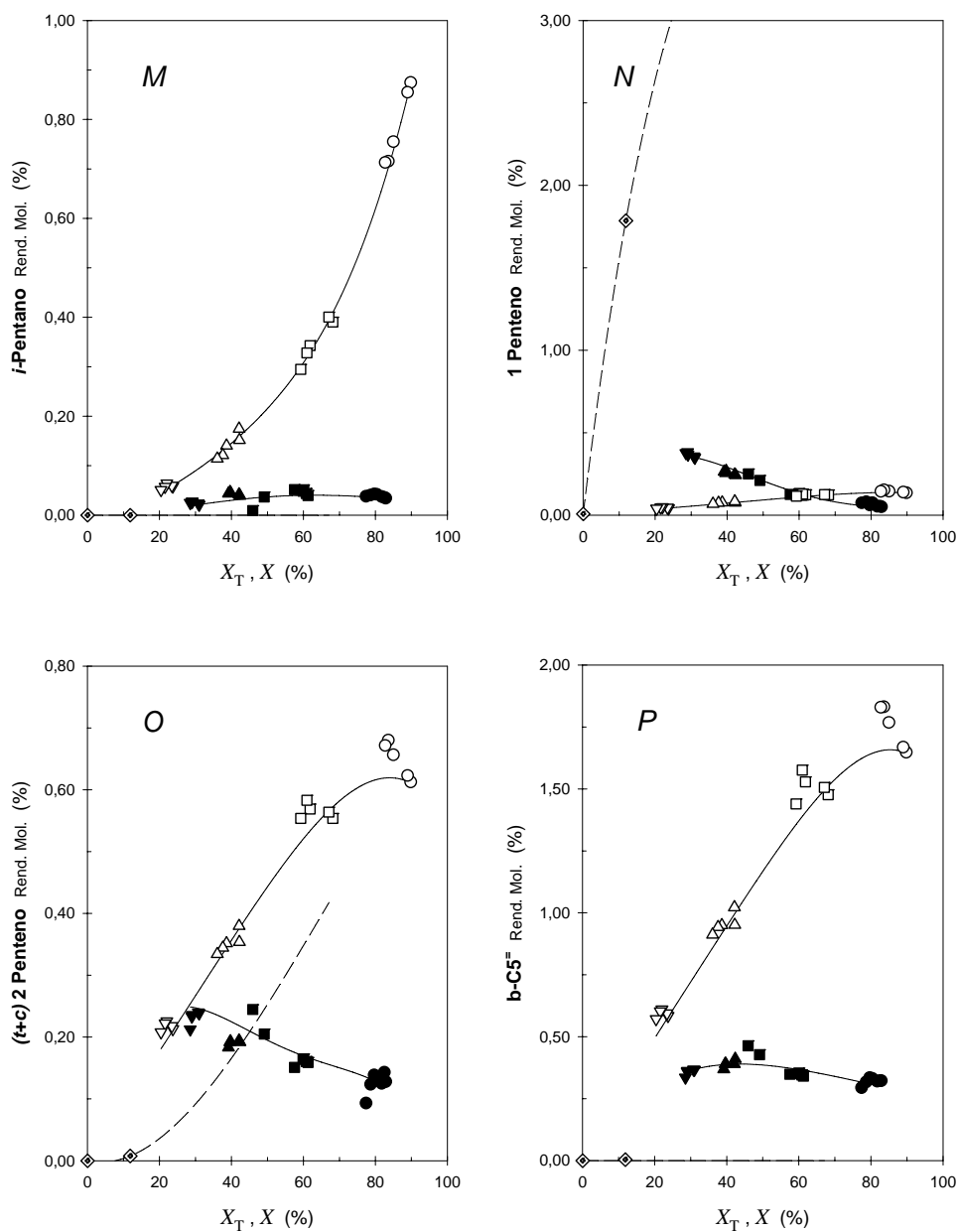


Figura 4.2.49 cont.IV – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

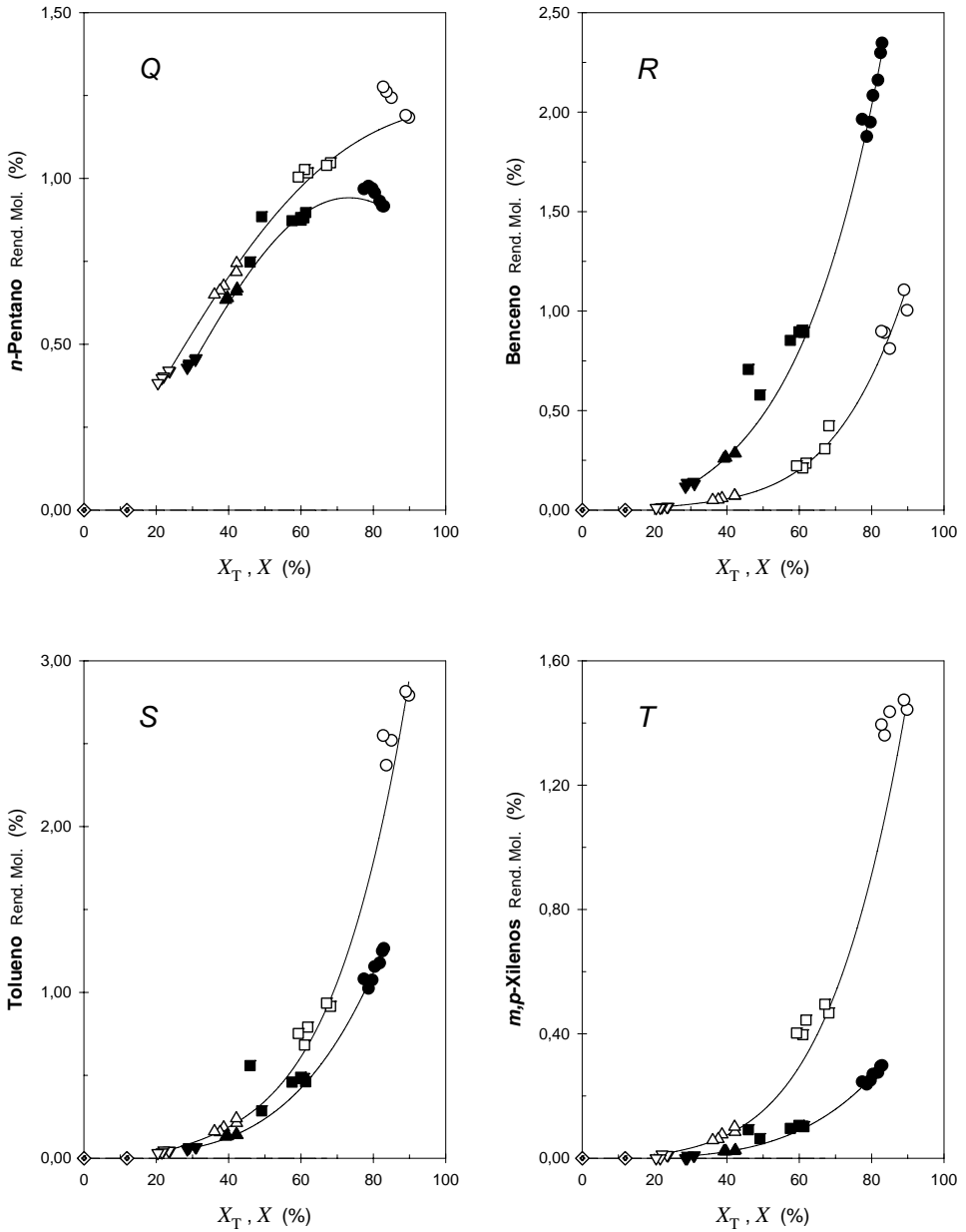


Figura 4.2.49 cont.V – Rendimientos molares en el craqueo catalítico de n-heptano

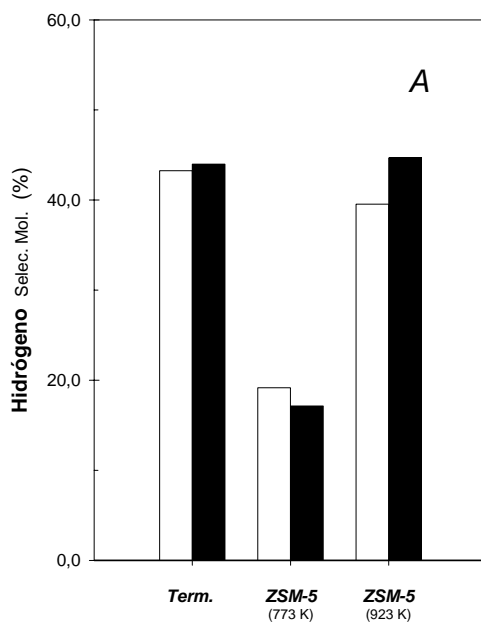


Figura 4.2.50 – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

X (Grado de conversión global): 30% (□); 70% (■)

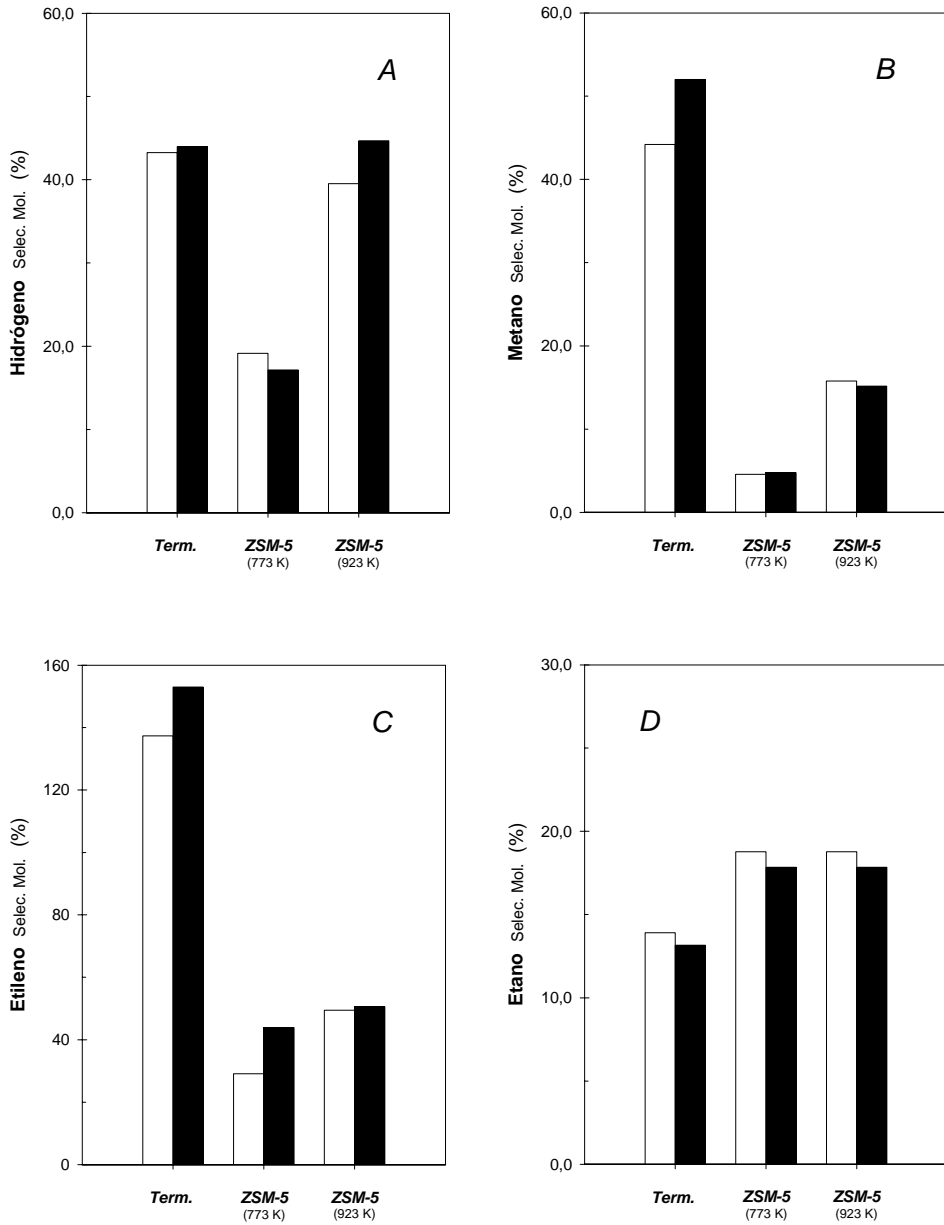


Figura 4.2.50 cont. I – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

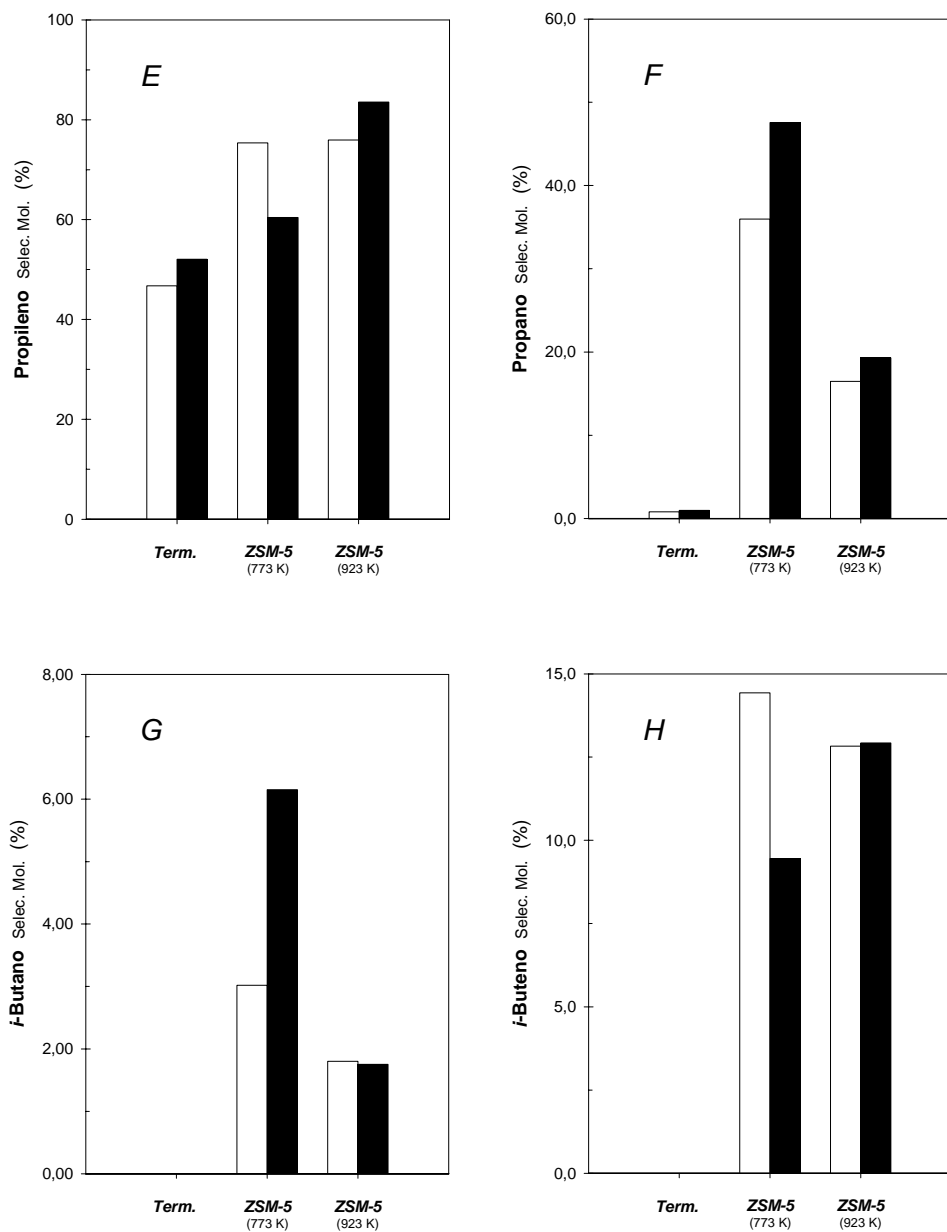


Figura 4.2.50 cont. II – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

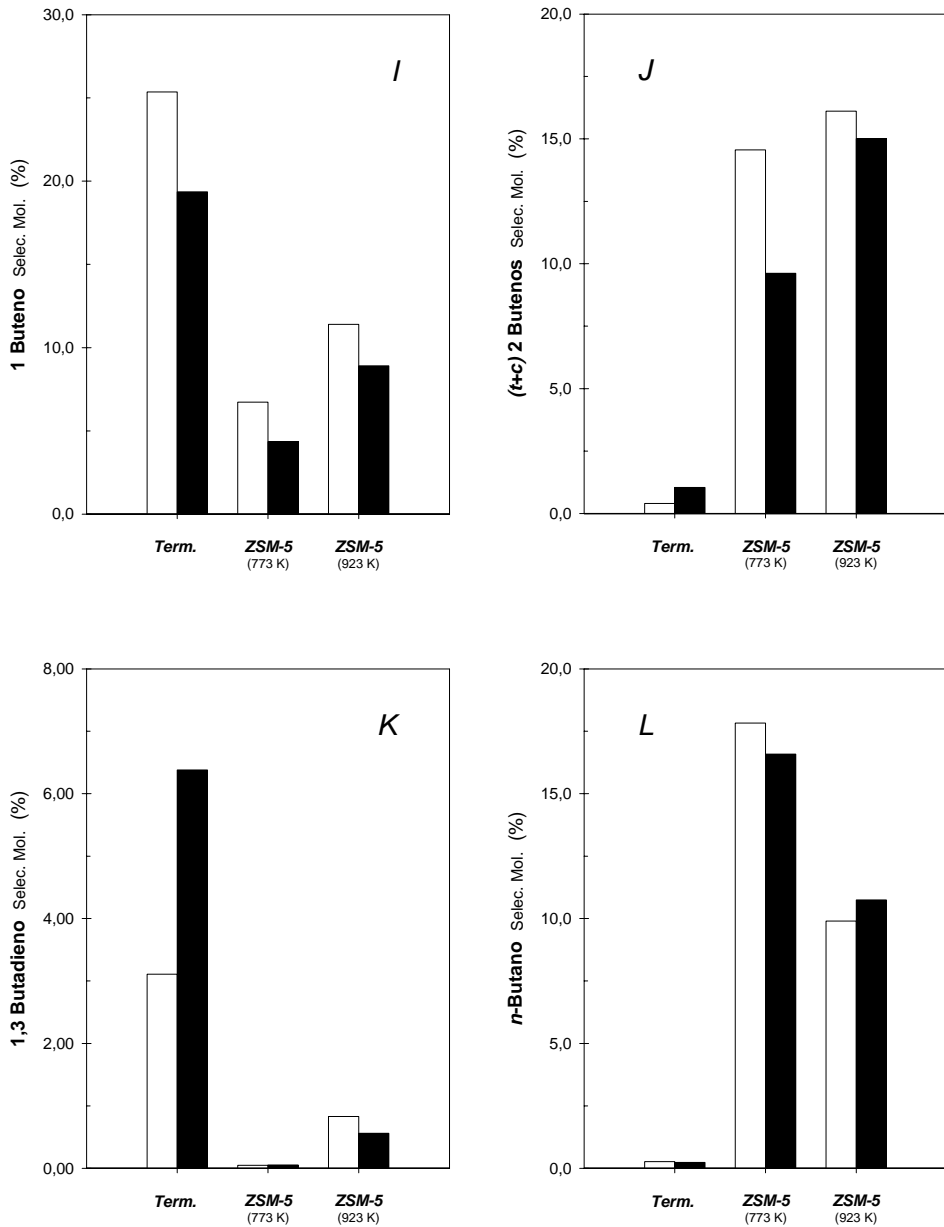


Figura 4.2.50 *cont.III* – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

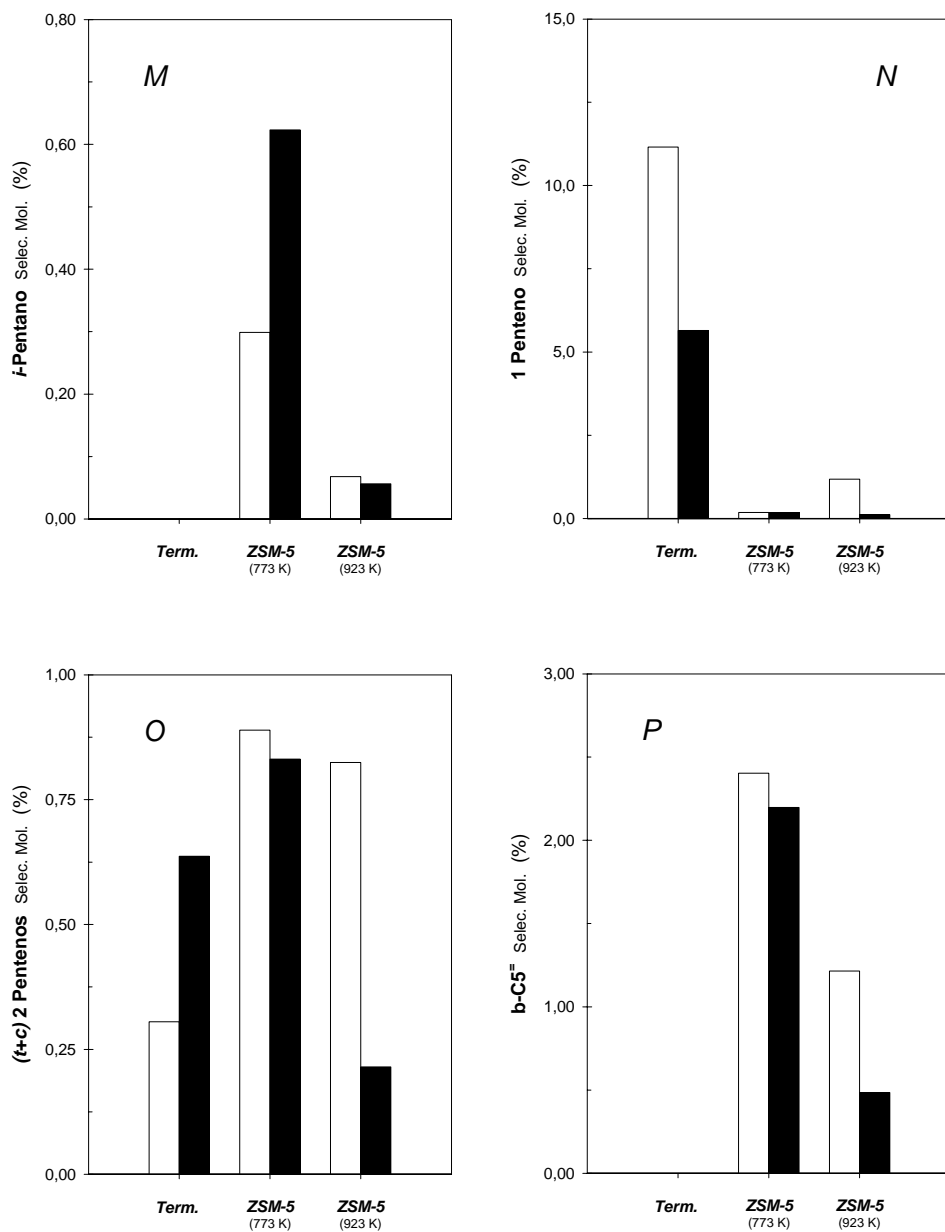


Figura 4.2.50 *cont.IV* – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

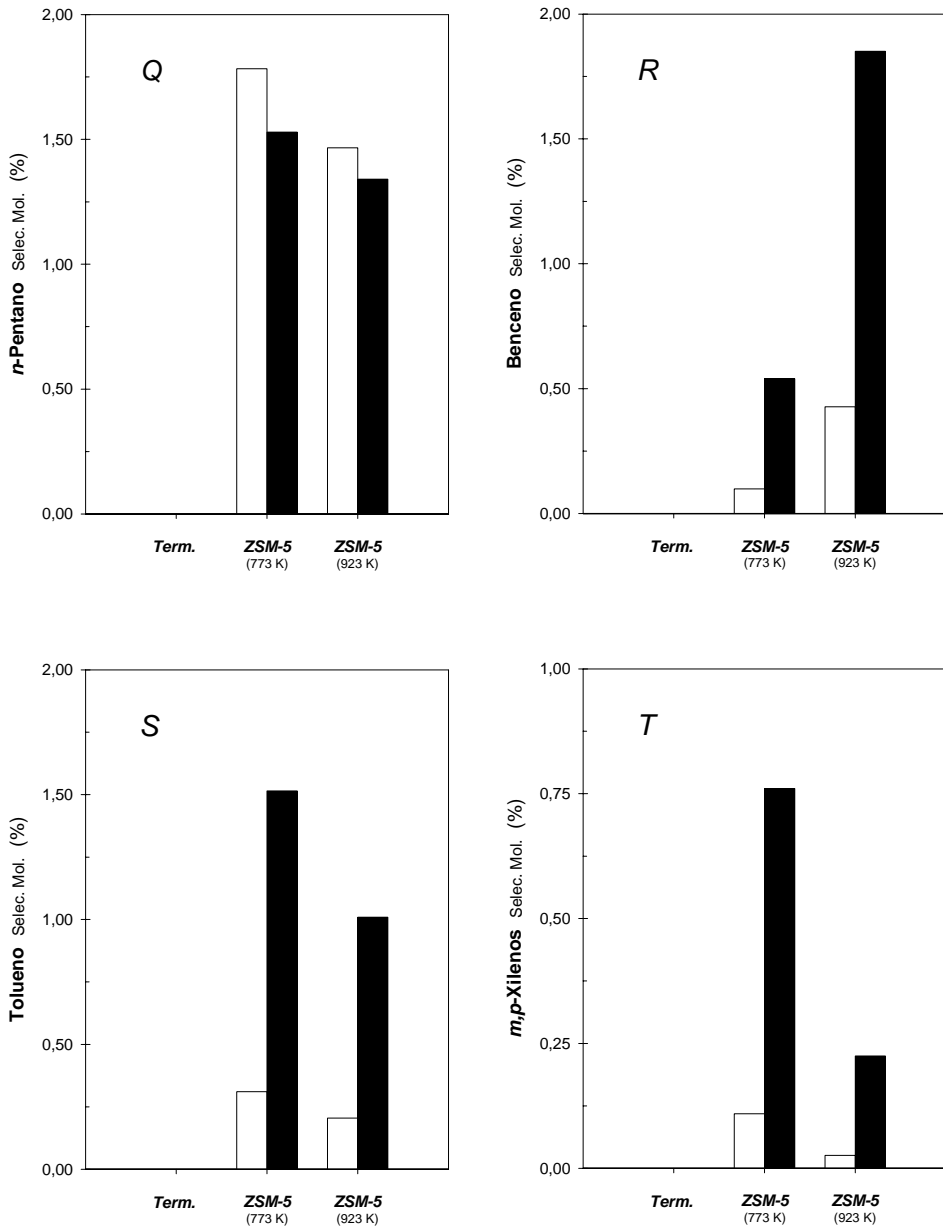


Figura 4.2.50 *cont. V* – Selectividades molares en el craqueo catalítico de n-heptano

En la Figura 4.2.51 se muestran un conjunto de razones de interés, obtenidas a partir de las curvas anteriores. Como puede observarse, el aumento de la temperatura tiene un efecto favorecedor sobre la olefinicidad, ya que tanto la razón propeno/propano como la de buteno/butano son mayores a más temperatura, para un mismo valor de conversión alcanzado. Así mismo, la razón *i*-buteno/*i*-butano también es mayor a temperaturas más elevadas, por lo que se está llevando a cabo una menor proporción de reacciones de transferencia de hidrógeno, bimoleculares, conforme aumentamos dicha temperatura. Esto es, favorecemos el proceso de craqueo monomolecular al aumentar la temperatura de reacción en contra del bimolecular, tal y como ya se ha observado previamente en otros resultados experimentales mostrados.

El resto de razones, C1/*i*-butano e *i*-C4/n-C4 confirman la afirmación anterior, ya que están relacionadas con los procesos de craqueo protolítico y de β -escisión por los que transcurre el craqueo de hidrocarburos. Ambas razones muestran como conforme se aumenta la temperatura se favorece el primer proceso de craqueo frente al segundo.

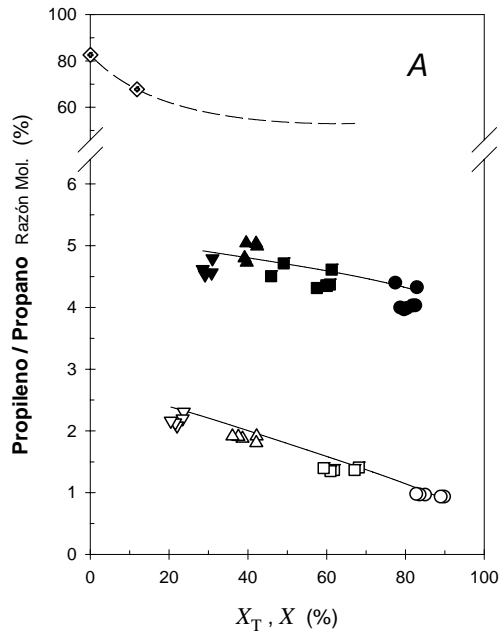


Figura 4.2.51 – Razones de interés en el craqueo catalítico de n-heptano

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

T /K: 773 ($\nabla, \Delta, \square, \circ$); 923 ($\blacktriangledown, \blacktriangle, \blacksquare, \bullet$)

Razón en la conversión térmica (— — —)

Razones térmicas en condiciones de craqueo catalítico (\diamond)

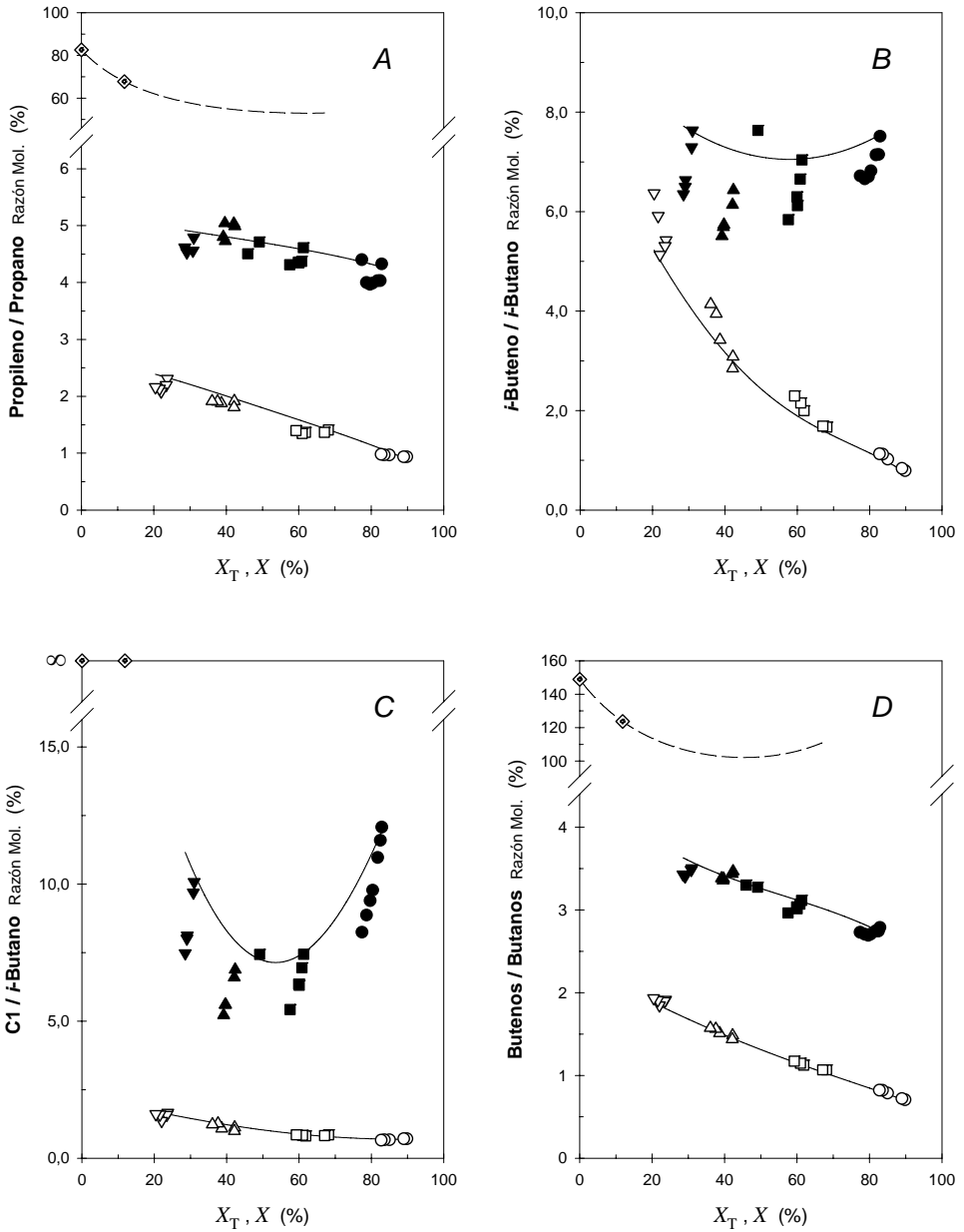


Figura 4.2.51 *cont. I* – Razones de interés en el craqueo catalítico de n-heptano

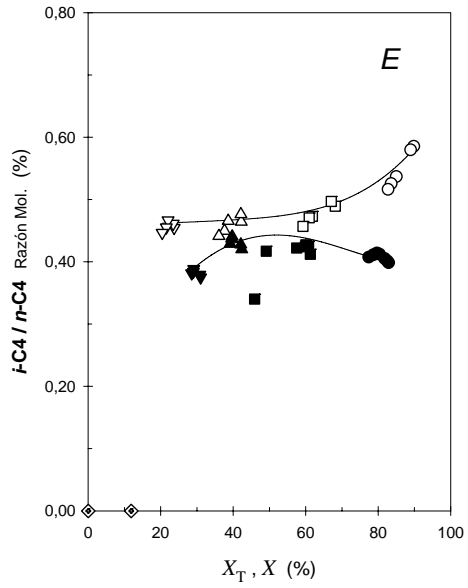


Figura 4.2.51 *cont. II* – Razones de interés en el craqueo catalítico de n-heptano

4.2.11 CONCLUSIONES

A partir del estudio de craqueo catalítico en ausencia de vapor de agua llevado a cabo a diversas temperaturas, se pueden remarcar las siguientes conclusiones:

- 1 En un proceso de craqueo catalítico representado por un mecanismo de pseudo-primer orden, en el cual la contribución del craqueo térmico no es despreciable, la disposición en la que se produce el craqueo térmico dentro de la zona de reacción no afecta al grado de conversión global obtenido a la salida del reactor.
- 2 La Ec. (4.33) modela el comportamiento global del reactor en el cual se dan conjuntamente procesos de craqueo térmico y catalítico, representados ambos por cinéticas de pseudo-primer orden.

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_T \tau_V + k_C \tau_W \quad (4.33)$$

- 3 La conversión debida exclusivamente al proceso catalítico, sin el enmascaramiento provocado por el craqueo térmico, puede determinarse a partir de la Ec. (4.34), una vez estimado el valor de la constante cinética k_C mediante la Ec. (4.33).

$$-\left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)\right] = k_C \tau_W \quad (4.34)$$

- 4 El coeficiente de expansión volumétrico permanece aproximadamente constante a una temperatura de reacción dada, aumentando su valor conforme aumenta la temperatura, siendo el tipo de estructura lo que determina su valor.
- 5 La variación del coeficiente de expansión volumétrico con la conversión, o tiempo másico, es pequeña, pero se aprecian dos tendencias diferentes. A temperaturas inferiores a 773 K disminuye por la proliferación de reacciones de condensación, mientras que a mayores temperaturas aumenta, debido a las reacciones de recraqueo.

- 6 El efecto de enmascaramiento producido por el craqueo térmico se acentúa a elevadas temperaturas de reacción y tiempos máxicos relativamente pequeños, ya que en este caso, toda la conversión térmica debe ser asumida por una pequeña cantidad de catalizador.
- 7 Para las condiciones de operación con las que se ha trabajado, el modelo cinético de pseudo-primer orden propuesto no es capaz de simular el comportamiento experimental observado. En función de los datos experimentales es necesario contemplar un proceso de craqueo bimolecular.
- 8 La Ec. (4.95) se corresponde con el desarrollo del modelo dual propuesto, el cual tienen en cuenta tanto procesos de craqueo monomoleculares como los bimoleculares, además de tener en cuenta la posible alimentación conjunta de olefina ligera.

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)} \ln(1-X_C) - \frac{\left(\frac{B}{M}\right)^2 (1-\varepsilon R)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)^2 \left[1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)\right]} \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M} R} \right) X_C \right] \right] \quad (4.95)$$

- 9 El modelo cinético propuesto mediante la Ec. (4.95) describe perfectamente el comportamiento observado para ambos catalizadores, siempre y cuando se tenga en cuenta la existencia de dos procesos de craqueo monomolecular diferenciados.

$$M = M_1 + M_2 = k'_{m_1} + k'_{m_2} \quad (4.107)$$

- 10 Los valores de las energías de activación aparentes para los procesos monomoleculares de craqueo sobre la zeolita ZSM-5(3020), E'_{m_1} y E'_{m_2} , presentan un valor de 23,5 kcal mol⁻¹ y 10,7 kcal mol⁻¹ respectivamente. El proceso bimolecular presenta una energía de activación aparente, E'_b , de 3,8 kcal mol⁻¹.

- 11 El proceso de desaluminización llevado a cabo sobre la zeolita ZSM-5(3020) para obtener la ZSM-5(3020D) implica un aumento de todas las energías de activación aparentes determinadas en el modelo dual empleado.
- 12 La disposición del craqueo térmico de forma general, y teniendo en cuenta el modelo cinético desarrollado mediante la Ec. (4.95), afecta al resultado final debido a la obtención de expresiones globales diferentes en función de dicha disposición.
- 13 Bajo las condiciones experimentales y el dispositivo experimental empleados en esta investigación, dicho efecto es despreciable.
- 14 El modelo cinético introducido a través de la Ec. (4.95) es capaz de simular perfectamente la adición conjunta de olefina ligera en la corriente alimento, lo que confirma la validez del modelo dual propuesto.
- 15 A partir de las Ecs. (4.141) y (4.142) es posible estimar la contribución de ambos mecanismos, monomolecular y bimolecular, a la conversión global obtenida.

$$\frac{X_m}{X_C} = \frac{\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C + \frac{B}{M} (1 - \varepsilon R) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C}{\left(1 + \frac{B}{M} R \right)} \right]}{X_C \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (4.141)$$

$$\frac{X_b}{X_C} = \frac{X_C - X_m}{X_C} = 1 - \frac{X_m}{X_C} \quad (4.142)$$

- 16 La contribución del mecanismo bimolecular a la conversión catalítica total aumenta conforme se disminuye la temperatura de reacción.
- 17 Bajo las condiciones de operación y dispositivo experimental empleados en esta investigación, se puede concluir que el error cometido en la determinación de los parámetros cinéticos sin considerar el coeficiente de expansión volumétrico es mínimo, con lo que las ecuaciones del modelo se simplifican de manera considerable y facilitan en gran medida su análisis.

- 18 A partir de los parámetros cinéticos estimados en este trabajo, únicamente empleando condiciones de alto vacío ($<10^{-6}$ atm) y a temperaturas relativamente altas sería posible observar experimentalmente la heterogeneidad del catalizador a través de la evolución del calor isostérico frente al grado de recubrimiento del catalizador.
- 19 Mediante la determinación del calor diferencial de adsorción, metodología también empleada para observar la heterogeneidad de catalizadores, se obtienen las mismas conclusiones que para el punto anterior, es decir, solo observable para condiciones de alto vacío y elevadas temperaturas.
- 20 La consideración del denominador de la isoterma de Langmuir en los modelos cinéticos tiene un efecto en la curvatura de la constante cinética inverso al que se observa de forma experimental, por lo que se concluye que este puede considerarse despreciable.
- 21 Un modelo de craqueo monomolecular simple incluyendo el término potencial T^n , debido a la consideración de un factor de frecuencia dependiente de la temperatura, no es capaz de reproducir el comportamiento catalítico observado en este trabajo.
- 22 Bajo condiciones de craqueo en presencia de ZSM-5(3020), los productos mayoritarios obtenidos son el propileno, etileno, propano e hidrógeno. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, etano, 2-butenos, 1-buteno, *i*-buteno y n-butano. Como productos minoritarios se pueden destacar el *i*-butano, tolueno, benceno, *m,p*-xilenos, n-pentano y pentadienos.
- 23 La presencia de catalizador aumenta el rendimiento de propileno respecto al obtenido por vía exclusivamente térmica, aunque, por el contrario, disminuye el rendimiento a etileno. A mayor temperatura se obtienen mayores rendimientos de estos productos.
- 24 El aumento de la temperatura conlleva una disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno, incrementando así la olefinicidad de la corriente de salida. A mayor temperatura se están favoreciendo los procesos de craqueo protolítico frente a los procesos de β -escisión.

4.2.12 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Wojciechowski, B.W.; Corma, A. «*Catalytic Cracking: Catalyst, Chemistry and Kinetics*», Marcel Dekker, Inc., New York (1986)
- ² O'Connor, P. «*Practical Advances in Petroleum Processing*», Hsu, C. S.; Robinson, P. R. (Editor in Chief) Springer, New York (2006)
- ³ Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C.A. «*Chemistry of Catalytic Processes*», McGraw-Hill, New York (1979)
- ⁴ Corma, A. *Chem. Rev.* **95**, 559 (1995)
- ⁵ Corma, A.; Orchillés, A.V. *Mirco. Meso. Mater.* **35-36**, 21 (2000)
- ⁶ Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3274 (1932)
- ⁷ Haensel, V. *Adv. Catal.* **3**, 179 (1951)
- ⁸ Haag, W. O.; Dessau, R. M. in «*Proceedings, 8th International Congress on Catalysis*», Vol. II . Berlin (1984)
- ⁹ Shertukde, P. V.; Marcelin, G.; Sill, G. A.; Hall, K. *J. Catal.* **136**, 446 (1992)
- ¹⁰ Krannila, H.; Haag, W. O.; Gates, B. C. *J. Catal.* **135**, 115 (1992)
- ¹¹ Wojciechowski, B. W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **40**, 209 (1998)
- ¹² Corma, A.; Miguel, P. J.; Orchillés, A. V. *J. Catal.* **172**, 355 (1997)
- ¹³ Corma, A.; Miguel, P. J.; Orchillés, A. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3400 (1997)
- ¹⁴ Grensfielder, B. S.; Voge, H. H. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 514 (1945)
- ¹⁵ Nace, D. M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **8**, 24 (1969)
- ¹⁶ Corma, A.; Miguel, P. J.; Orchillés, A. V. *J. Catal.* **145**, 58 (1994)
- ¹⁷ Riekert L.; Zhou J.Q. *J. Catal.* **137**, 437 (1992)
- ¹⁸ Lukyanov, D.B.; Shtiral, V.I.; Khadzhiev, S.N. *J. Catal.* **146**, 87 (1994)
- ¹⁹ Levenspiel, O. «*Chemical Reaction Engineering*» 3rd ed., J. Wiley & Sons Inc., New York (1999)
- ²⁰ Cumming, K.A.; Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **38(1)**, 101 (1996)
- ²¹ Haag, W.O.; Dessau, R.M.; Lago, R.M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **60**, 255 (1991)
- ²² Laidler, K.J. «*Chemical Kinetics Third Edition*», Longman, New York (1987)
- ²³ Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361(1918)
- ²⁴ Corrigan, T.E. *Chem. Eng.* **61**, 198 (1954)
- ²⁵ IUPAC «*Compendium of Chemical Terminology*» 2ª ed. («the "Gold Book"») [En línea] <<http://goldbook.iupac.org/>> [Consulta: 26 septiembre 2008]
- ²⁶ Atkins, P.W. «*Physical Chemistry Sixth Edition*», Oxford University Press, Oxford (1998)
- ²⁷ Krannila, H.; Haag, W.O.; Gates, B.C. *J. Catal.* **135**, 115 (1992)
- ²⁸ Riekert, L.; Zhou, J. *J. Catal.* **137**, 437 (1992)
- ²⁹ Haag, W.O.; Lago, R.M.; Weisz, P.B. *Nature* **309**, 589 (1984)

- ³⁰ Ramachandran, C.E.; Williams, B.A.; van Bokhoven, J.A.; Miller, J.T. *J. Catal.* **233**, 100 (2005)
- ³¹ Eder, F.; Stockenhuber, M.; Lercher, J.A. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5414 (1997)
- ³² Niwa, M.; Katada, N.; Sawa, M.; Murakami, Y. *J. Phys. Chem.* **99**, 8812 (1995)
- ³³ Katada, N.; Igi, H.; Kim, J.-H.; Niwa, M. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5969 (1997)
- ³⁴ Katada, N.; Niwa, M. *Catal. Surv. Asia* **8**, 161 (2004)
- ³⁵ Niwa, M.; Suzuki, K.; Katada, N.; Kanougi, T.; Atoguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18749 (2005)
- ³⁶ Niwa, M.; Nishikawa, S.; Katada, N. *Micro. Meso. Mater.* **82**, 105 (2005)
- ³⁷ Casquero, J.; Guil, J.M.; Pérez, A.; Ruiz, A. *J. Chem. Thermodynamics* **18**, 903 (1986)
- ³⁸ Guil, J.M.; Pérez Masiá, A.; Ruiz Paniego, A.; Trejo Menayo, J.M. *J. Chem. Thermodynamics* **26**, 5 (1994)
- ³⁹ Corma, A.; Chica, A.; Guil, J.M.; Llopis, F.J.; Mabilon, G.; Perdigón-Melón, J.A.; Valencia, S. *J. Catal.* **189**, 382 (2000)
- ⁴⁰ Parrillo, D.J.; Gorte, R.J. *Catalysis Letters* **16**, 17 (1992)
- ⁴¹ Parrillo, D.J.; Gorte, R.J.; Farneth, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12441 (1993)
- ⁴² Parrillo, D.J.; Lee, C.; Gorte, R.J. *Applied Catal. A* **110**, 67 (1994)
- ⁴³ Lee, C.; Parrillo, D.J.; Gorte, R.J.; Farneth, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3262 (1996)
- ⁴⁴ Eder, F.; Lercher, J.A. *Zeolites* **18**, 75 (1997)
- ⁴⁵ Eder, F.; Lercher, J.A. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1273 (1997)
- ⁴⁶ Eder, F.; Lercher, J.A. *J. Phys. Chem.* **100**, 16460 (1996)
- ⁴⁷ Narbeshuber, T.F.; Vinek, H.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **157**, 388 (1995)
- ⁴⁸ Haag, W.O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1375 (1994)
- ⁴⁹ van Bokhoven, J.A.; Williams, B.A.; Ji, W.; Koningsberger, D.C.; Kung, H.H.; Miller, J.T. *J. Catal.* **224**, 50 (2004)
- ⁵⁰ Costa, C.; Dzikh, I.P.; Lopes, J.M.; Lemos, F.; Ramôa Ribeiro, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **154**, 193 (2000)
- ⁵¹ Gaillard, F.; Abdat, M.; Joly, J.P.; Perrard, A. *Appl. Surf. Sci.* **238**, 91 (2004)
- ⁵² Borges, P.; Ramos Pinto, R.; Lemos, M.A.N.D.A.; Lemos, F.; Védrine, J.C.; Derouane, E.G.; Ramôa Ribeiro, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **229**, 127 (2005)
- ⁵³ Caeiro, G.; Magnoux, P.; Lopes, J.M.; Ramôa Ribeiro, F.; Menezes, S.M.C.; Costa, A.F.; Cerqueira, H.S. *Appl. Catal. A: Gen.* **314**, 160 (2006)
- ⁵⁴ Dedecek, J.; Kaucky, D.; Wichterlova, B. *Chem. Commun.*, 970 (2001)
- ⁵⁵ Dedecek, J.; Kaucky, D.; Wichterlova, B.; Gonsiorova, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5406 (2002)
- ⁵⁶ Dedecek, J.; Gabova, V.; Wichterlova, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **142B**, 1817 (2002)

-
- ⁵⁷ Narkiewicz-Michalek, J.; Szabelski, P.; Rudziński, W. *Langmuir* **15**, 6091 (1999)
- ⁵⁸ Carberry, J.J. «*Chemical and Catalytic Reaction Engineering*», McGraw-Hill, New York (1976)
- ⁵⁹ Hinshelwood, C.N. «*The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*», The Clarendon Press. Oxford (1926)
- ⁶⁰ Hinshelwood, C.N. «*The Kinetics of Chemical Change*», The Clarendon Press. Oxford (1940)
- ⁶¹ Hougen, O.A.; Watson, K.M. «*Chemical Process Principles. Part Three: Kinetics and Catalysis*», John Wiley & Sons, Inc. New York (1947)
- ⁶² Froment, G.F.; Bischoff, K.B. «*Chemical Reactor Analysis and Design*» 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
- ⁶³ Fogler, H.S. «*Elements of Chemical Reaction Engineering*» 4th ed, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey (2006)

4.3 CRAQUEO CATALÍTICO EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA

Tal como se ha comentado en los Capítulos 1 y 2, uno de los objetivos fundamentales del presente trabajo se centra en la reformulación del proceso de craqueo catalítico con el fin de incrementar la producción de olefinas de cadena corta, las cuales presentan una demanda creciente.

El empleo de catalizadores optimizados para dicho proceso permitiría trabajar en condiciones de operación más suaves que aquellas utilizadas en el craqueo térmico con vapor de agua («*Steam Cracking*»), principalmente una menor temperatura de operación. De esta forma, podría incrementarse la actividad de craqueo a una temperatura dada y mejorarse las selectividades de productos con respecto a las que se obtendrían en el proceso térmico.

De igual modo como sucede en los procesos de pirólisis térmica («*Thermal Cracking*»), en el craqueo catalítico puede resultar interesante el empleo de importantes cantidades de vapor de agua. Esta actúa como diluyente, disminuyendo la presión parcial de reactantes y reduciendo, de esta forma, la proliferación de procesos bimoleculares que pueden conducir a la formación de compuestos indeseados, tales como aromáticos y coque. Además, la presencia de agua puede mejorar los rendimientos a productos obtenidos (incrementando la olefinicidad) así como favorecer la eliminación de productos adsorbidos sobre los catalizadores. Asimismo, la introducción de agua facilita la dispersión de la mezcla reactante en el interior de la unidad de reacción, lo que favorece los procesos de transferencia de materia y energía, mejorando así el proceso reactivo.

Por lo tanto, acorde con lo expuesto, se plantea ahora el estudio de reacciones de craqueo a elevada temperatura en presencia de vapor de agua sobre catalizadores zeolíticos («*Steam Catalytic Cracking*»).

4.3.1 CATALIZADOR ZSM-5(3020)

4.3.1.1 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA

Una vez realizado el estudio del craqueo catalítico en ausencia de vapor de agua y establecidas las bases de los mecanismos de craqueo y la corrección del

craqueo térmico, cabe plantear el estudio del efecto de la presencia de vapor de agua sobre la actividad catalítica de la zeolita y la evolución de esta actividad con el tiempo de reacción, dado que se espera un cambio como consecuencia de los procesos de desaluminización que tengan lugar. Para la consecución de tal objetivo se han llevado a cabo múltiples experimentos modificando la temperatura de reacción, la masa de catalizador y los flujos molares de gas inerte, de hidrocarburo y de vapor de agua, todos ellos para el craqueo de n-heptano.

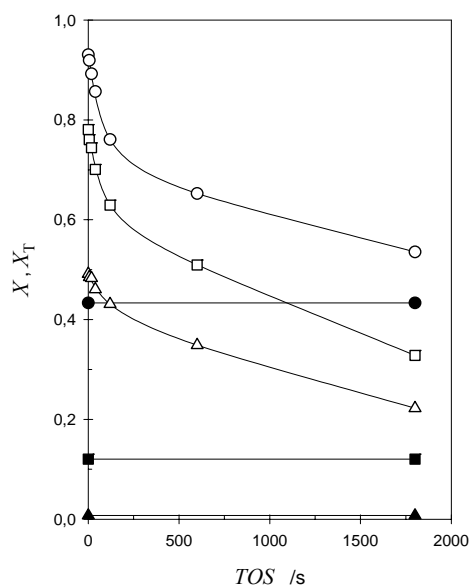


Figura 4.3.1 – Conversión global (X) y térmica (X_T) vs. TOS

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

T/K : 843 (Δ, \blacktriangle); 923 (\square, \blacksquare); 973 (\circ, \bullet)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

$\tau_W / \text{kg s atm mol}^{-1}$: 0,441 (Δ); 0,441 (\square); 0,441 (\circ)

τ_V / s : 1,595 (\blacktriangle); 1,457 (\blacksquare); 1,382 (\bullet)

En la Figura 4.3.1 se representa, a modo de ejemplo para el catalizador ZSM-5(3020), el grado de conversión global (X) a la salida del reactor en función del

tiempo de reacción (*TOS*) para reacciones de craqueo de n-heptano llevadas a cabo en presencia de vapor de agua a diferentes temperaturas. En esta figura se incluyen asimismo los grados de conversión térmica (X_T) alcanzados para esas mismas condiciones de operación.

Se puede observar en esta gráfica una disminución de la conversión global en función del tiempo de reacción, aproximándose asintóticamente su valor al de la conversión térmica alcanzada en esas condiciones de operación. Por su parte, la conversión inicial aumenta con la temperatura de reacción mostrando por lo tanto una mayor actividad inicial; sin embargo, la caída de conversión también se acentúa a mayores temperaturas, denotando una mayor pérdida de actividad a dichas temperaturas.

Se aprecia, también en presencia de agua, la contribución creciente del proceso térmico con la temperatura, por lo que, tal como ya se ha discutido en el capítulo anterior, para poder estimar correctamente la actividad real del proceso catalítico debe eliminarse dicha contribución térmica.

Para realizar el estudio de actividad catalítica, y en consonancia con la mayoría de trabajos publicados en la literatura sobre craqueo de hidrocarburos, se determinarán los valores de las constantes cinéticas aparentes de pseudo-primer orden (k_C). Para ello, estimada la contribución térmica en las condiciones de operación (k_T), y a partir de la Ec. (4.33), se determinará el valor experimental de k_C , tal como se ha llevado a cabo en apartados previos.

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_T \tau_V + k_C \tau_W \quad (4.33)$$

En la Figura 4.3.2 se representa la evolución de la constante cinética aparente (k_C) frente al tiempo de reacción (*TOS*) a diferentes temperaturas.

Puede observarse como, a medida que transcurre el tiempo de reacción la constante cinética disminuye de forma más acusada cuanto mayor es la temperatura de operación. Así, se observa que a 973 K, aun siendo inicialmente más activa que a 923 K, se desactiva más rápidamente y transcurrido cierto tiempo, su actividad resulta menor, cruzándose con la curva de actividad obtenida a 923 K.

Si se comparan las Figuras 4.3.1 y 4.3.2 se puede apreciar la importancia de eliminar la contribución térmica del proceso global de craqueo. Sin dicha eliminación (Figura 4.3.1), las conversiones globales no se cruzarían entre sí, por lo que, con este enmascaramiento, un experimento a mayor temperatura parecería, desde el punto de vista de la actividad catalítica, más interesante.

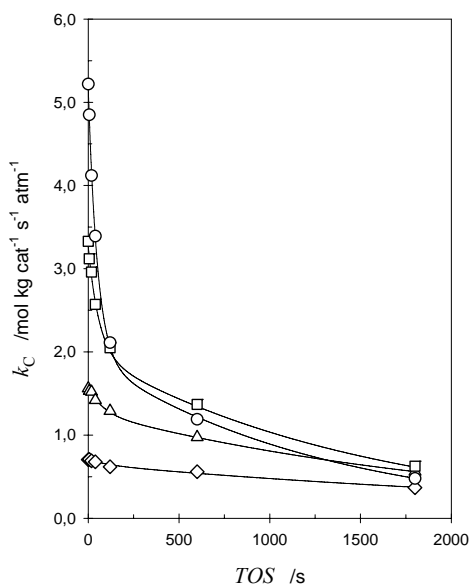


Figura 4.3.2 – Constante de cinética catalítica aparente (k_C) vs. TOS

Catalizador: ZSM-5(3020) // Reactante: n-heptano

T/K : 773 (\diamond); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

$\tau_w / \text{kg s atm mol}^{-1}$: 0,441 ($\diamond, \triangle, \square, \circ$)

Tal como se ha descrito en el Capítulo 1, la actividad de una zeolita para el craqueo está íntimamente relacionada con la presencia de aluminios de red, que actúan como centros activos. Estos, en presencia de agua, son extraídos de la estructura por procesos de desaluminización, favoreciéndose dichos procesos a elevadas temperaturas. Por lo tanto, esta desaluminización es la principal responsable de la pérdida de actividad debido a la desaparición de centros.

Aparecen, pues, dos fenómenos contrapuestos a medida que se incrementa la temperatura; por un lado el incremento de la actividad del catalizador pero, a su vez, el aumento de la velocidad de desactivación debida a la desaluminización que tiene lugar en presencia de agua.

En el caso de estudio presentado, y de forma cualitativa, se puede considerar que la temperatura de 973 K resulta excesiva para la zeolita empleada (ZSM-5(3020)), ya que su actividad inicial, aún siendo superior, se ve rápidamente contrarrestada por su mayor velocidad de desactivación.

En el Apartado 4.2 se ha visto como el valor de la constante cinética catalítica aparente de pseudo-primer orden obtenida dependía del valor del tiempo másico, lo cual era un indicativo de que un modelo simple de craqueo monomolecular era insuficiente para explicar el comportamiento experimental observado.

En la Figura 4.3.3 se ha representado la variación de la constante cinética aparente frente al tiempo de reacción, en presencia de agua, para diversos tiempos másicos, modificando la cantidad de catalizador y manteniendo las demás condiciones de operación constantes.

Tal como se observa, existen diferencias en función del valor del tiempo másico empleado. Las mayores desviaciones se producen a bajas temperaturas, mientras que a elevadas temperaturas estas diferencias son mínimas en términos relativos. Este hecho está acorde con el modelo cinético desarrollado en el capítulo anterior, en el que la contribución del mecanismo bimolecular, responsable del efecto de desviación con el tiempo másico, es mayor a bajas temperaturas de reacción (Apartado 4.2.4).

Dado que uno de los objetivos de este trabajo es el estudio del proceso de craqueo a elevadas temperaturas, para así promover la formación de olefina ligera, se va a considerar despreciable el efecto del tiempo másico sobre el valor de las constantes cinéticas obtenidas, dado que en este estudio las temperaturas de trabajo son relativamente elevadas ($T \geq 773$ K). Obviamente, esta simplificación será tanto más acertada cuanto mayor sea la temperatura de reacción.

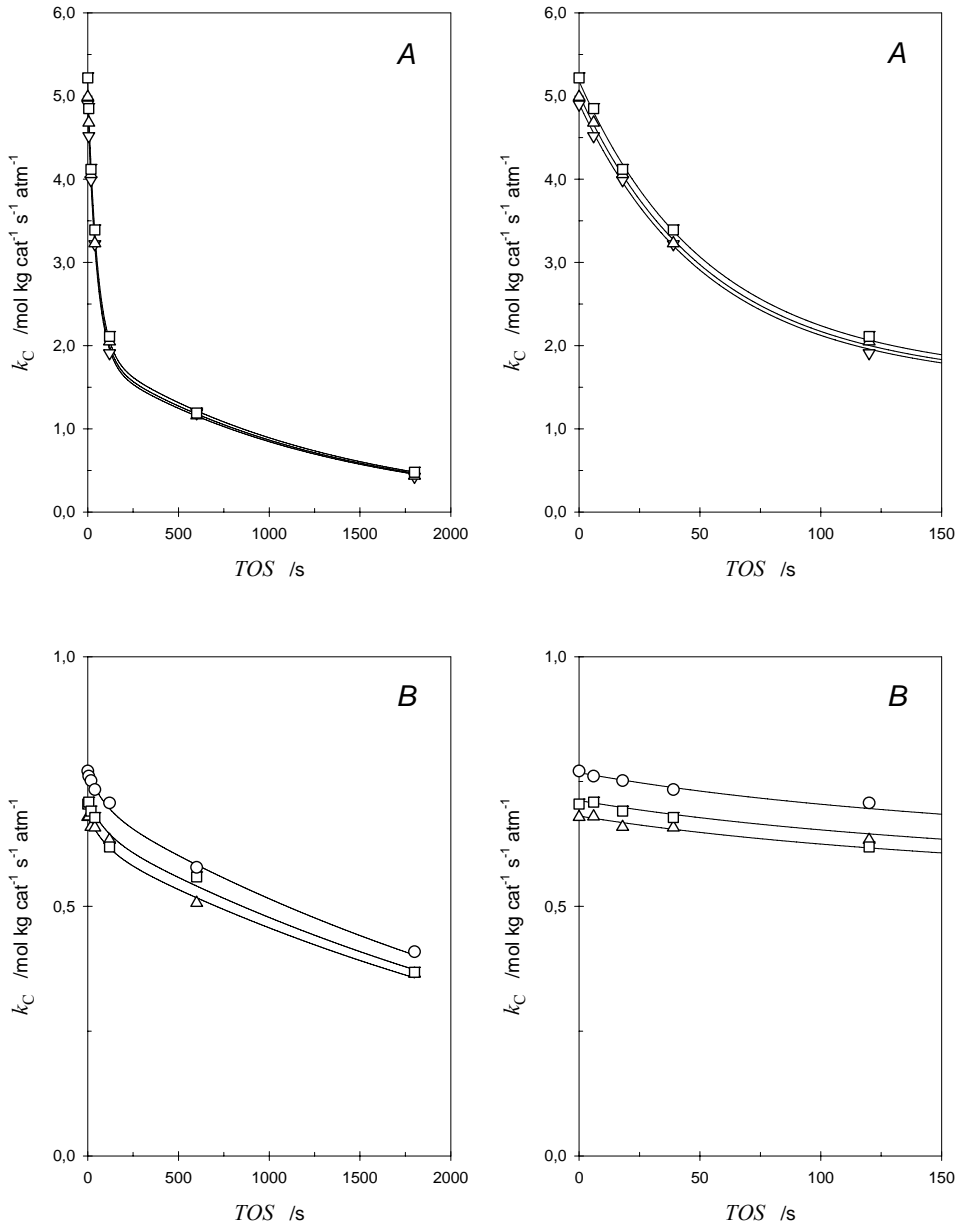


Figura 4.3.3 – Constante de velocidad catalítica vs. TOS . Efecto del tiempo másico

T /K: 973 (A); 773 (B) // Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,111 (▽); 0,221 (△); 0,441 (□); 0,883 (○)

4.3.1.2 IMPORTANCIA DE LAS MEDIDAS A TIEMPOS CORTOS DE REACCIÓN

En la Figura 4.3.4 se representa, en una gráfica de Arrhenius, los valores de la constante cinética aparente del proceso catalítico en presencia de vapor de agua en función del tiempo de reacción (*TOS*).

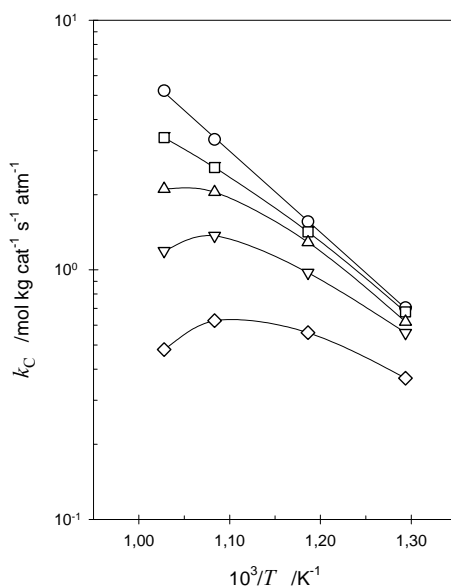


Figura 4.3.4 – Gráfico de Arrhenius. Efecto del tiempo de reacción

TOS /s: 0 (○); 39 (□); 120 (△); 600 (▽); 1800 (◇)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

En este caso, a diferencia de la Figura 4.3.2, los puntos experimentales representan, a una temperatura dada y manteniendo las demás condiciones de operación, la evolución de la actividad catalítica en función del tiempo. Por lo tanto, cada curva representa la actividad del catalizador transcurrido cierto tiempo de reacción (parametrización del *TOS*).

Puede observarse como, a medida que se incrementa el tiempo de reacción, la *energía de activación aparente* que se determinaría de dichas representaciones, obtenida de las pendientes de las posibles rectas, se iría desvirtuando. Este efecto es tanto más notable cuanto mayor es la temperatura de reacción. Las rectas de ajuste presentarían, a *TOS* crecientes, índices de correlación cada vez peores y energías de activación estimadas más pequeñas.

Este hecho pone de manifiesto la importancia de obtener, en sistemas reactivos que presentan desactivaciones rápidas, datos a tiempos muy cortos de reacción y no trabajar con valores acumulados a tiempos elevados, con el fin de no desvirtuar el valor de los parámetros cinéticos del proceso en las etapas iniciales del mismo. Esta importancia ya fue manifestada por Corma et al.¹, en aquel caso para la discriminación de modelos cinéticos de craqueo y cinéticas de desactivación por deposición de coque a 773 K.

4.3.1.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA

Tal como se acaba de ver, el vapor de agua desaluminiza la zeolita con la consiguiente pérdida de centros activos y la disminución de actividad en función del tiempo de reacción.

Cabe plantearse, por otra parte, si la presencia de agua además de provocar un proceso de desaluminización puede interferir en el proceso reactivo, compitiendo con el reactante por los centros activos y/o reduciendo su transporte, o bien, se comporta como un mero diluyente tal como lo haría el nitrógeno o el helio.

En la literatura existen numerosos trabajos que estudian el efecto del tratamiento con vapor de agua sobre este tipo de zeolitas^{2,3,4,5,6}. Estos tratamientos de desaluminización se realizan, habitualmente, de forma controlada y previos a los procesos reactivos, los cuales se llevan a cabo posteriormente y generalmente en ausencia de vapor de agua. Esta sencilla forma de operación implica, sin embargo, la obtención de una información limitada sobre la influencia de la presencia de agua en el propio proceso reactivo. En esta línea, Corma et al.^{7,8} estudiaron la interacción del agua con la superficie de catalizadores zeolíticos mediante métodos de espectroscopía infrarroja y estudios cinéticos. Estos investigadores, quienes no encontraron ningún tipo de efecto ni interacción especial, concluyeron que el agua actúa como un mero

diluyente al igual que lo hace el nitrógeno, descartando la posibilidad del efecto positivo de re-hidroxilación de la superficie del catalizador descrito por Courty et al.⁹.

En la Figura 4.3.5 se ha representado un gráfico de Arrhenius para los valores de las constantes cinéticas aparentes de pseudo-primer orden iniciales k_{C_0} ($TOS=0$) en presencia y ausencia de vapor de agua. Los valores experimentales en ausencia de vapor han sido presentados y discutidos ya en el Apartado 4.2; para estos, se diferencian claramente dos procesos con energías de activación aparentes distintas, en diferentes rangos de temperatura. A temperaturas altas, rango 773 K – 973 K, se da el proceso con una energía de activación mayor, mientras que, dentro del rango de 673 K – 773 K, la energía de activación mostrada por el proceso es menor. Las energías de activación aparentes calculadas a partir de las pendientes de la curva, para los dos rangos, son del orden de $18,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y de $14,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el de alta y baja temperatura respectivamente.

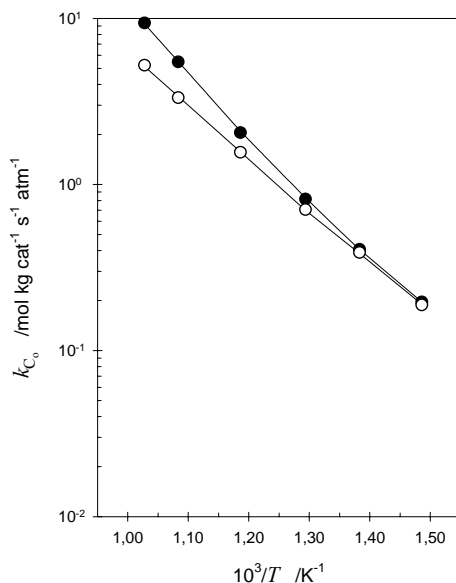


Figura 4.3.5 – Gráfico de Arrhenius. Efecto de la presencia de vapor de agua
Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (●); (8,99:1,00:5,55) (○)

Por su parte, la presencia de agua reduce los valores de la constante cinética aparente. Este efecto conlleva una disminución de las energías de activación aparentes obtenidas para ambos procesos, más acusada en el rango de mayor temperatura. Los nuevos valores determinados en presencia de agua son de $14,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $13,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Como consecuencia de este efecto selectivo, la curva obtenida en presencia de agua se aproxima más a una línea recta, apreciándose en menor medida la diferencia existente entre ambos procesos, teniendo el agua un efecto homogeneizador sobre las fuerzas ácidas del catalizador.

En el Apartado 4.2 se ha discutido la posible existencia de una distribución de fuerzas de centros catalíticos; sus efectos podían ser valorados mediante un agrupamiento en dos fracciones de centros distintos con calores de adsorción diferentes. En este sentido, podría pensarse que el agua, ahora presente, interaccionaría en distinta medida con estas dos fracciones de centros, modificando pues, de esta forma selectiva, sus correspondientes energías de activación aparentes.

Para llevar a cabo este estudio y poder comprobar esta hipótesis conviene, en primer lugar, valorar si este comportamiento puede ser debido a un simple efecto de saturación de la superficie catalítica por parte del agua, tal como se planteaba para parafinas y olefinas en el Apartado 4.2.8 (modelo L-H), o bien si se debe más bien a un "debilitamiento" de los centros ácidos por la interacción con el agua para llevar a cabo el proceso de craqueo, aun cuando la superficie catalítica esté poco recubierta.

El modelo de reacción competitiva de Langmuir-Hinshelwood, para las condiciones anteriormente expuestas y un único tipo de centro catalítico, puede expresarse, de forma equivalente a la Ec. (4.190) considerando ahora la presencia de agua, mediante la ecuación siguiente:

$$r = k \theta_P = k \frac{K_P p_P}{(1 + K_P p_P + K_O p_O + K_W p_W)} \quad (4.210)$$

donde:

K_W	Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir para el agua
p_W	Presión parcial de agua en la fase gas

Tal como se discutió en el Apartado 4.2.8, el término del denominador correspondiente al equilibrio de adsorción de parafinas y olefinas se puede despreciar, con lo que la Ec. (4.210) quedaría simplificada:

$$r = k \theta_p = k \frac{K_p p_p}{(1 + K_w p_w)} \quad (4.211)$$

Esta ecuación, en ausencia de vapor de agua se transforma, obviamente, en la ecuación típica de un modelo de pseudo-primer orden. En presencia de agua, la ecuación tendrá dos tendencias límite en función de la temperatura de reacción, la cual modifica su denominador. Para temperaturas relativamente altas, el producto de la constante de adsorción por la presión parcial de agua será despreciable frente a la unidad, y viceversa para temperaturas relativamente bajas. Esto modificará el valor que tomará la constante cinética aparente de pseudo-primer orden (k_{C_0}). Este valor estará comprendido pues, para dichas tendencias límite, entre los expresados por las Ecs. (4.212) y (4.213) respectivamente.

$$k_{C_0} = k K_p \quad (4.212)$$

$$k_{C_0} = \frac{k K_p}{K_w p_w} \quad (4.213)$$

El comportamiento competitivo descrito se representa de forma teórica en un gráfico de Arrhenius en la Figura 4.3.6. En esta figura aparecen diversas curvas, acorde con la Ec. (4.211), para distintos valores de presiones parciales de agua (parametrización de p_w).

Como puede apreciarse en esta figura, una adsorción competitiva sobre los centros catalíticos por moléculas de agua, al igual que sucedía con la adsorción de hidrocarburos (Apartado 4.2.8), provoca una desviación del comportamiento "ideal" (bajo nivel de recubrimiento) cuando se produce una saturación de centros por parte del agua. Este efecto, teniendo en cuenta calores de adsorción para el agua superiores a los correspondientes a los hidrocarburos, sigue evidenciándose a temperaturas relativamente bajas, donde la adsorción será más notable.

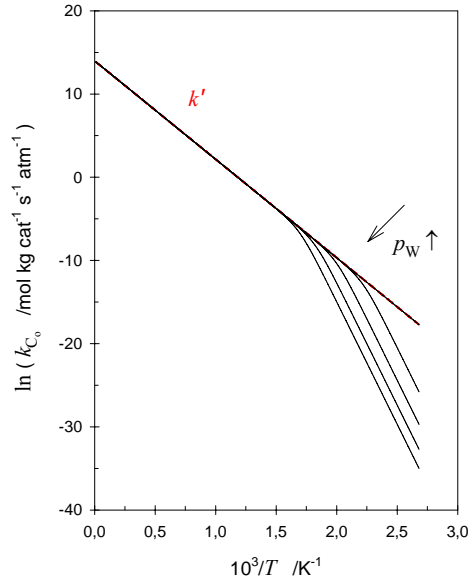


Figura 4.3.6 – Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)
Adsorción competitiva en presencia de agua (un tipo de centro)

Sin embargo, en contra de esta primera hipótesis, la Figura 4.3.5 refleja en los datos experimentales una desviación inversa: las mayores diferencias en presencia de agua son observadas a temperaturas relativamente elevadas.

Este comportamiento teórico simplificado a un único tipo de centro puede ser extendido a una agrupación de centros en dos fracciones diferenciadas, tal como se ha planteado en el Apartado 4.2 (modelo ampliado). En este caso, la Ec. (4.210) debería expresarse como:

$$r = k_1 \theta_{P_1} + k_2 \theta_{P_2} = \left[k_1 \frac{K_{P_1}}{(1 + K_{W_1} p_W)} + k_2 \frac{K_{P_2}}{(1 + K_{W_2} p_W)} \right] p_P \quad (4.214)$$

Para este tratamiento más completo, se representa en la Figura 4.3.7 la variación de la constante cinética de pseudo-primer orden (k_{C_0}).

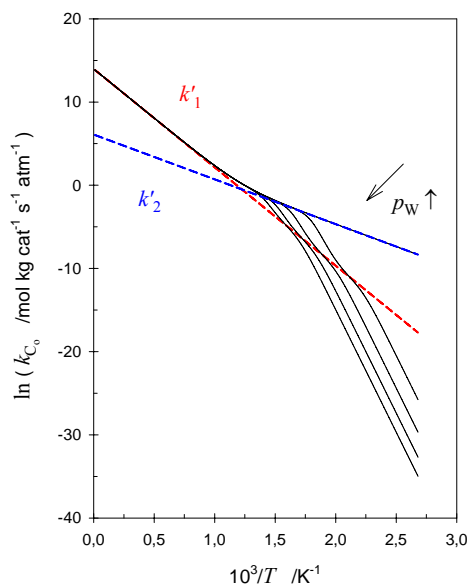


Figura 4.3.7 – Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Adsorción competitiva en presencia de agua (dos tipos de centro)

En esta ocasión puede observarse, nuevamente, como las desviaciones más acusadas se producen a temperaturas bajas y que la consideración de la existencia de una distribución de centros sigue sin poder justificar los resultados experimentales.

Por lo tanto, retomada la hipótesis de partida, cabe plantearse sí, aun a bajos recubrimientos de la superficie catalítica (elevadas temperaturas) se produce una interacción de la molécula de agua con el centro sobre el que se ha de llevar a cabo la reacción de craqueo.

En lo referente a la literatura, Wojciechowski et al.¹⁰ observaron que la adición de diluyentes de naturaleza polar o polarizables modificaba el número y la distribución de centros en una zeolita ácida ultra estable de tipo Y (USY). Ellos planteaban la existencia de una interacción dador-aceptor de electrones entre los centros activos y los diluyentes polares, a pesar de la dificultad obvia de adsorción de dichas moléculas en la zeolita a las temperaturas de reacción. Esta interacción disminuía las reacciones de iniciación (protólisis), por lo que se disminuía la velocidad global de la reacción.

Asimismo, estos autores estudiaron el efecto de la dilución con vapor de agua en el craqueo de 2-metilpentano sobre USY entre 673 K y 773 K¹¹. El efecto de la presencia de agua era más complejo que el de otros diluyentes polares. El agua presentaba el mismo efecto que los diluyentes polares, pasivaba los centros catalíticos disminuyendo las reacciones de iniciación, pero a su vez, dificultaba la desorción de los iones carbenio promoviendo los procesos bimoleculares, la isomerización en particular y en menor medida las reacciones de transferencia de ión hidruro. Así, llegaban a observar que a 673 K (temperatura relativamente baja) y en presencia de pequeñas cantidades de agua, la velocidad global era mayor que la obtenida en ausencia de agua debido a este efecto promotor. A temperaturas mayores o para mayores proporciones de agua, esta velocidad disminuía. Debido a estos efectos contrapuestos, obtenían energías de activación aparentes en presencia de agua menores para cualquier razón de dilución, haciendo la velocidad de reacción en presencia de vapor menos sensible a los cambios de temperatura. Estos autores concluyeron que la presencia de agua suprimía procesos que requerían elevadas energías de activación y/o aumentaban otros que requerían valores más bajos.

Se aprecia, según las conclusiones anteriores, la existencia de dos efectos contrapuestos. Por un lado, una inhibición parcial de la etapa de iniciación, mientras que por otro, se favorecen las etapas de propagación posteriores. Los procesos bimoleculares se encuentran favorecidos, tal como se ha visto previamente, a temperaturas relativamente bajas, mientras que los monomoleculares, más demandantes energéticamente que los bimoleculares, se favorecen a mayores temperaturas. Por tanto, a elevadas temperaturas, en donde predominan los procesos monomoleculares, el efecto del agua puede ser más notable que en la zona de bajas temperaturas, en donde el efecto inhibitor puede verse contrarrestado por el aumento de procesos bimoleculares, lo cual podría explicar el comportamiento observado, así como la disminución de la energía de activación aparente obtenida.

En este sentido, si el efecto descrito se ciñe a condiciones en las que los procesos bimoleculares sean poco relevantes ($X_C \rightarrow 0$), el agua tal como se ha descrito, la cual suprime procesos que requieren elevadas energías de activación, provocaría la "inhabilitación" mayoritaria de aquellos centros más "débiles", los cuales presentan las mayores energías de activación aparentes. Estos centros, cuya preponderancia activa se denota a altas temperaturas, sufren la mayor reducción cuando el agua está presente, tal como se observa experimentalmente.

Finalmente, con el objetivo de validar esta hipótesis, cabe plantearse la posibilidad de que lo que realmente esté sucediendo sea que, dadas las limitaciones del dispositivo experimental, los datos obtenidos a elevadas temperaturas estén afectados de una desactivación más elevada en los primeros instantes (segundos iniciales), mientras que a temperaturas de reacción más bajas esta pérdida de actividad sea relativamente menor, acorde con la Figura 4.3.2. Esto reforzaría la idea de Corma et al.⁸ sobre el papel meramente diluyente del agua en reacciones de craqueo sobre catalizadores zeolíticos.

Para descartar esta posible desvirtuación, se ha representado en la Figura 4.3.8, para este mismo catalizador ZSM-5(3020), la evolución con el tiempo de reacción del grado de conversión global (X) en ausencia de vapor de agua. Por otra, se ha repetido el mismo experimento en presencia de agua alternando, ahora, para cada punto experimental, otro posterior sin agua, lo que garantiza que en ese instante el catalizador presenta las mismas propiedades para ambos experimentos. En esta figura puede apreciarse claramente como la presencia de vapor no solo provoca una disminución de actividad irreversible debida a la pérdida de centros o estructura por procesos de desaluminización (evolución con el tiempo), sino que también se produce una pérdida de actividad reversible, una inhibición del proceso debido a una posible "inhabilitación" preferente de centros, efecto que va atenuándose con el tiempo de tratamiento con vapor hasta hacerse prácticamente despreciable.

Con referencia al trabajo de Corma et al.⁷, los estudios de espectroscopía infrarroja no muestran ningún tipo de interacción agua-grupos hidroxilo para temperaturas superiores a 673 K ni formación de nuevos grupos ácidos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la interacción debe existir necesariamente, aun en un espacio de tiempo muy breve y/o en una proporción muy baja de centros, dado que el proceso de desaluminización tiene lugar. Respecto al estudio cinético llevado a cabo por estos autores⁸, cabe señalar que este se ha realizado a temperaturas comprendidas entre 673 K y 773 K, rango de temperaturas relativamente bajo, donde el efecto es mínimo, lo cual puede constituir el motivo por el que no hayan observado diferencias significativas. Además, tal como se acaba de discutir, una adsorción competitiva, procedimiento seguido por estos autores para mostrar la escasa adsorción del agua en condiciones de operación, no puede explicar el comportamiento real observado en esta investigación.

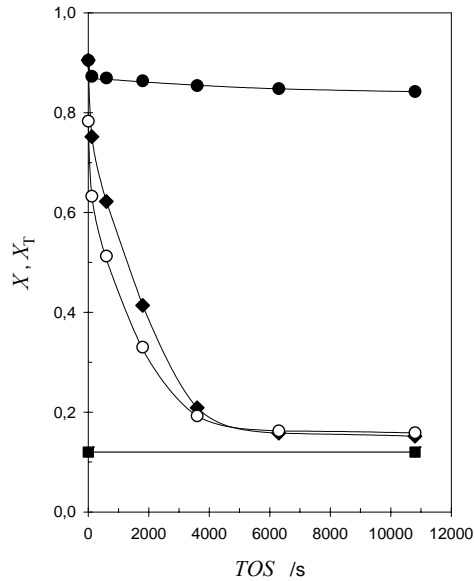


Figura 4.3.8 – Conversión global (X) y térmica (X_T) vs. TOS a 923 K

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (●,◆); (8,99:1,00:5,55) (○)

Experimento alternando sin vapor (◆) tras reacción con vapor (○)

Conversión térmica (X_T) a 923 K (■)

4.3.1.4 EFECTO DE COMPENSACIÓN

Tal como se acaba de discutir en los apartados previos, el agua no solo provoca un efecto transitorio de “inhabilitación” de centros sino también un efecto permanente de pérdida de centros por desaluminización de la red. Por lo tanto, las propiedades activas y selectivas del catalizador cambiarán en función del tiempo de tratamiento con vapor como consecuencia de dicha pérdida.

En la Figura 4.3.9 se muestran los gráficos de Arrhenius, en presencia y ausencia de vapor de agua, para una misma familia de catalizadores obtenidos a partir de la zeolita ZSM-5(3020) por tratamiento con vapor de agua. Dicho tratamiento se

ha realizado con una fracción molar de agua ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) igual a 0,357 y una temperatura de 923 K, llevado a cabo durante diferentes tiempos de desaluminización (t_{desal}).

Las temperaturas de reacción para el proceso de craqueo corresponden a la zona de elevadas temperaturas de esta investigación (773 K – 923 K) marcadas por los objetivos descritos para el «*Steam Catalytic Cracking*» sin llegar a 973 K, temperatura para la que la velocidad de desactivación es excesivamente rápida, condicionando una conversión promedio baja, tal como se ha citado y se argumentará con detalle posteriormente.

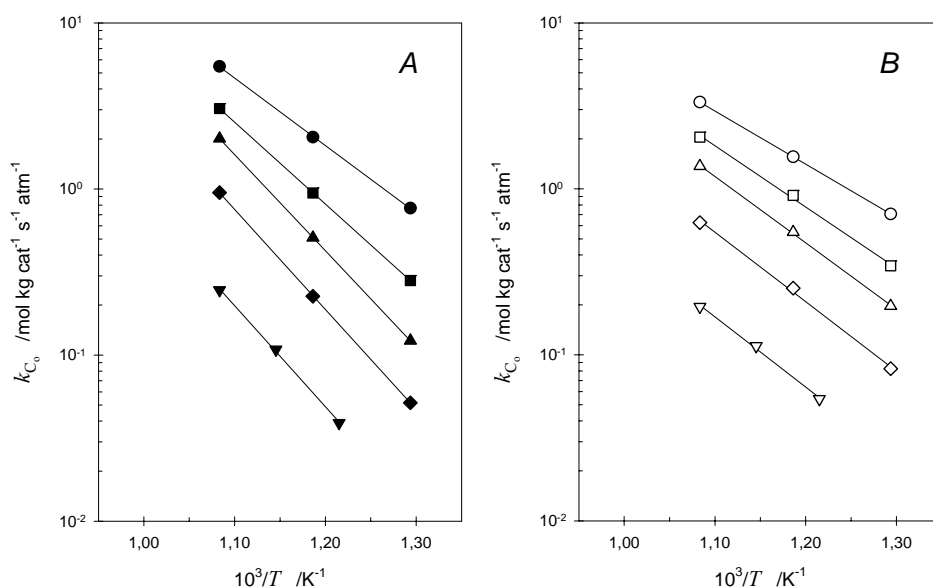


Figura 4.3.9 – Gráfico de Arrhenius. Efecto de la desaluminización

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (A); (8,99:1,00:5,55) (B)

t_{desal} /s: 0 (●,○); 120 (■,□); 600 (▲,△); 1800 (◆,◇); 3600 (▼,▽)

En esta figura se puede apreciar que, en ambos casos, las rectas obtenidas no son paralelas para todos los tiempos de desaluminización, aumentando la pendiente de las mismas con dicho tiempo. En consecuencia, se produce un aumento de la

energía de activación aparente del proceso a medida que el catalizador se encuentra más tiempo tratado con vapor, esto es, más desaluminizado.

En la Figura 4.3.10 se ha representado la variación observada de la energía de activación aparente en función del tiempo de tratamiento para ambos casos. Dicha evolución puede sugerir que, durante el proceso de pérdida de centros (desaluminización), los centros con mayores entalpías de adsorción (centros más "fuertes"; menores energías de activación aparentes) son los que más rápidamente desaparecen o se transforman en otros con entalpías menores. Este hecho estaría acorde con los datos referentes a las características de este catalizador que aparecen en la Tabla 3.2.1. En ella se observa como aquellos centros que desorben piridina a mayor temperatura son los que desaparecen en mayor proporción tras un experimento de craqueo en presencia de vapor.

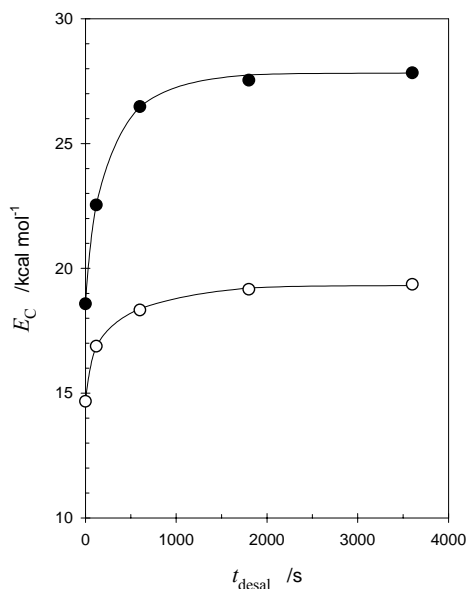


Figura 4.3.10 – Energía de activación catalítica aparente (E_C) vs. t_{desal}

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (●); (8,99:1,00:5,55) (○)

Asimismo, puede observarse en esta gráfica como la energía de activación aparente en presencia de agua es siempre inferior a aquella en ausencia de vapor de agua, para cualquier nivel de desaluminización, al igual que sucedía con el catalizador no desaluminizado (Figura 4.3.5). Es más, esta diferencia se hace tanto más notable cuanto mayor es el tiempo de tratamiento. Así, se aprecia como, para tiempos elevados, cuando la actividad catalítica es muy reducida como consecuencia de la desaparición y/o transformación de centros y la actividad de craqueo se debe fundamentalmente al proceso térmico (Figura 4.3.8), las energías de activación aparentes, descontada la contribución térmica, tienden a un valor constante e igual a unas $27,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $19,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ para reacciones de craqueo en ausencia y presencia de agua, respectivamente.

En la Figura 4.3.9 puede observarse, en este rango de temperaturas elevadas, un efecto relativamente complejo del grado de desaluminización. Si bien las energías de activación aparentes aumentan a medida que lo hace el nivel de desaluminización y estas son siempre mayores en ausencia de agua tal como se acaba de discutir (Figura 4.3.10), los valores de las constantes cinéticas aparentes de craqueo, a un tiempo de desaluminización dado, en ausencia y presencia de vapor, se cruzan (superposición de gráficas A y B). De esta forma, para temperaturas menores, dentro de este rango, la actividad catalítica, aun siendo pequeña para elevados niveles de desaluminización, es mayor en presencia de agua que en ausencia de ella.

Con estos efectos descritos sobre las energías de activación y las constantes cinéticas aparentes puede interpretarse que, a elevada temperatura y en presencia de vapor, esta zeolita experimenta una rápida desactivación, en la que los centros con entalpías de adsorción mayores (más activos) desaparecen y/o se transforman más rápidamente, quedando una distribución de centros más homogénea y débil. En presencia de agua, esta pérdida de actividad se puede ver contrarrestada por el efecto promotor del vapor descrito en el Apartado 4.3.1.3 para temperaturas menores. Debe tenerse en cuenta que a estas relativamente altas temperaturas, aunque el proceso de craqueo sea generalmente asimilado a un proceso monomolecular, las reacciones bimoleculares no deben ser completamente descartadas, tal como se ha discutido en el Apartado 4.2.5.

Por otra parte, puede también observarse que para tiempos de desaluminización superiores a 600 s, para este catalizador y en estas condiciones de reacción, los centros no varían ya prácticamente su fuerza, obteniéndose energías de

activación aparentes más o menos constantes (Figura 4.3.10). Sin embargo, estos centros siguen desapareciendo (Figuras 4.3.8 y 4.3.9) tras este periodo, lo que se refleja en una disminución del factor pre-exponencial aparente (A_C), expresado por masa de catalizador, tal como se observa en la Figura 4.3.11.

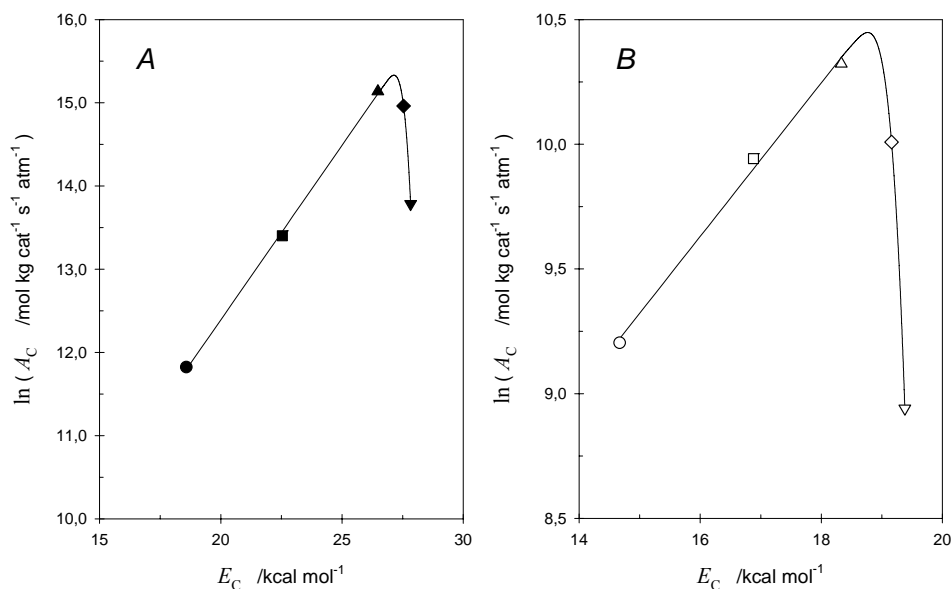


Figura 4.3.11 – Efecto de compensación

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (A); (8,99:1,00:5,55) (B)

t_{desal} /s: 0 (●,○); 120 (■,□); 600 (▲,△); 1800 (◆,◇); 3600 (▼,▽)

La dependencia lineal creciente mostrada en la Figura 4.3.11 es típica de procesos en los que se da un *efecto de compensación*^{12,13}. Este efecto se puede producir cuando se estudian un conjunto de reacciones sobre el mismo catalizador o la misma reacción sobre una serie de catalizadores similares, como en esta investigación, para catalizadores que se han obtenido por desaluminización de la zeolita inicial. Dicho efecto, un aumento tanto de la energía de activación (E_C) como del factor pre-exponencial (A_C) aparentes, provoca que el cambio de la constante

cinética aparente sea menor que el esperado si solo cambiase uno de estos parámetros. El efecto de la variación de uno de ellos se ve "compensado", en parte, por el cambio del otro.

En muchos casos la relación existente entre A_C y E_C puede ser descrita mediante la Ec. (4.215). En este caso, la constante cinética aparente resulta ser la misma para toda la familia de catalizadores o para un mismo catalizador para toda una familia de reacciones, a una temperatura particular. Esta temperatura es habitualmente denominada en la literatura *temperatura isocinética* o *temperatura theta* (T_θ)¹²(Figura 4.3.12).

$$\ln A_C = \alpha + \beta E_C \quad (4.215)$$

Si se tiene en cuenta la expresión de Arrhenius (Ec. 4.43), la constante cinética aparente, correspondiente a la temperatura isocinética (T_θ), denominada como *constante isocinética* k_{C_θ} , puede ser evaluada mediante la siguiente ecuación:

$$k_{C_\theta} = A_C \exp\left[-\frac{E_C}{RT_\theta}\right] \quad (4.216)$$

Por lo tanto, si se identifican las Ecs. (4.215) y (4.216), los valores de T_θ y k_{C_θ} pueden ser determinados mediante las siguientes expresiones:

$$T_\theta = \frac{1}{\beta R} \quad (4.217)$$

$$k_{C_\theta} = \exp[\alpha] \quad (4.218)$$

donde α y β corresponden a los parámetros de ajuste de la Ec. (4.215).

Por encima de la temperatura isocinética, el catalizador con la mayor energía de activación presenta la mayor constante cinética, mientras que por debajo de dicho valor la presentará aquel que posea la menor energía de activación. Acorde con la Figura 4.3.9 las temperaturas isocinéticas experimentales son 1199 K y 1633 K para experimentos en ausencia y en presencia de agua, respectivamente.

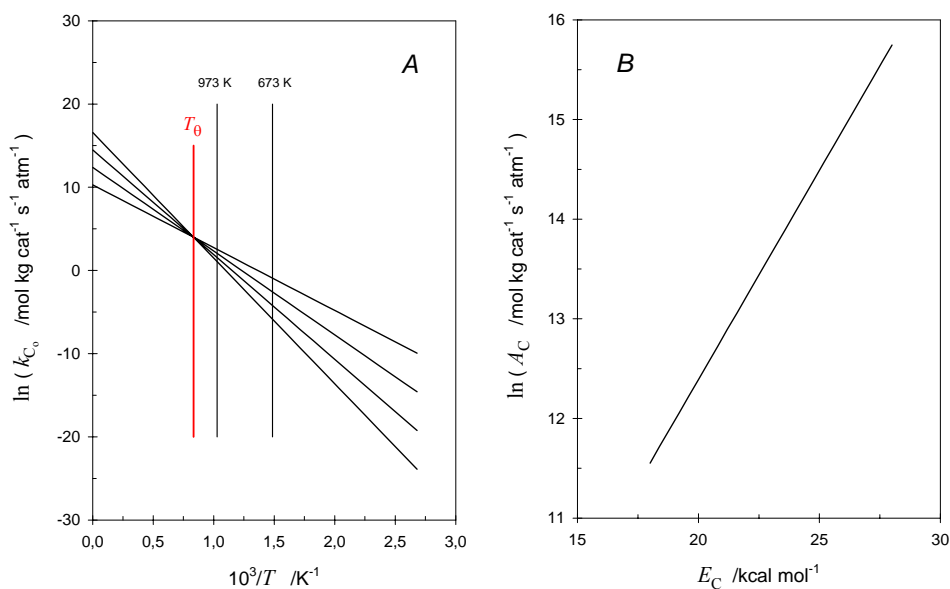


Figura 4.3.12 – Efecto de compensación teórico. Temperatura isocinética (T_θ)

No obstante, debe tenerse en cuenta la posibilidad de que pueda producirse un efecto de falsa compensación. Este puede darse generalmente cuando la temperatura isocinética se encuentra en medio del rango de temperaturas ensayadas, en cuyo caso el efecto puede atribuirse a un problema de dispersión de datos. Si por el contrario, dicho valor se encuentra bastante alejado del rango de temperaturas medidas, y la variación de la energía de activación es grande, la correlación puede ser significativa, aunque la interpretación incierta¹².

No existe una explicación sencilla para el efecto de compensación en catálisis heterogénea, aunque según Galwey¹³, las posibles explicaciones propuestas entre otras, y sin ser mutuamente excluyentes, son:

- ✓ Consecuencia de la heterogeneidad de los centros activos del catalizador, los cuales presentan energías de activación diferentes^{14,15}
- ✓ El efecto puede ser un indicador de la relación lineal entre la entropía y la entalpía de adsorción^{16,17,18}

- ✓ Debido a un mecanismo de reacción equivalente, el cual discurre a través de intermedios de reacción similares
- ✓ Debido a un error o elevada dispersión en la determinación de los parámetros cinéticos

En el caso que ocupa este trabajo, en que en las condiciones de operación típicas predomina un craqueo monomolecular con un bajo grado de recubrimiento del catalizador, con lo que el denominador de la expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood se aproxima a la unidad, se puede expresar la constante cinética aparente de craqueo catalítico como:

$$k_C = k_m K \quad (4.219)$$

Si además se tiene en cuenta la variación de dichas constantes con la temperatura, que vienen descritas mediante las Ecs. (4.43) y (4.69) y la Ec. (4.155) expresada para un tipo de centro dado (Ec.(4.220)),

$$k_C = A_C \exp\left[-\frac{E_C}{RT}\right] \quad (4.43)$$

$$k_m = A_m \exp\left[-\frac{E_m}{RT}\right] \quad (4.69)$$

$$K = \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \quad (4.220)$$

se pueden obtener las siguientes relaciones entre los parámetros cinéticos que intervienen:

$$\ln A_C = \ln A_m + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.221)$$

$$E_C = E_m + \Delta H \quad (4.222)$$

En función de las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta que el efecto de

compensación conlleva una relación lineal entre $\ln A_C$ y E_C (Ec.(4.215)), se pueden plantear tres posibles razones para justificar dicha correlación¹⁸:

- a) Una relación lineal entre los parámetros de adsorción (ΔS y ΔH), manteniendo aproximadamente constante los parámetros cinéticos intrínsecos (A_m y E_m)
- b) Una correlación lineal entre los parámetros cinéticos intrínsecos, manteniendo constantes los parámetros de adsorción
- c) Una relación lineal tanto entre los parámetros cinéticos intrínsecos como con los de adsorción.

Para Ramachandran et al.¹⁸ la modificación de estructura o composición por el tratamiento con vapor da lugar a cambios en los calores de adsorción y, por consiguiente, en el recubrimiento de la superficie catalítica, permaneciendo constantes las fuerzas ácidas intrínsecas de los centros activos. Este hecho explicaría el efecto de compensación aquí observado.

Finalmente, debe considerarse que, estrictamente hablando, el efecto de compensación debe contemplarse teniendo en cuenta actividades catalíticas dadas por centro («Turnover»). Por ello, los valores de A_C planteados aquí se modificarían dado que las actividades vienen expresadas por masa de catalizador. Sin embargo, en la literatura numerosos autores estudian el efecto de compensación de esta misma forma^{15,19}. Esta puede ser la razón por la que se produce una caída brusca de los valores experimentales en la Figura 4.3.11. Una vez el catalizador ha sufrido una desaluminización intensa (tiempos mayores a 600 s en este caso), los centros, los cuales ya prácticamente no cambian sus características de adsorción (fuerza ácida, calor de adsorción y energía de activación aparente) a partir de este momento, siguen sin embargo desapareciendo y/o transformándose, razón por la que el factor pre-exponencial, expresado por unidad de masa, sigue disminuyendo.

4.3.1.5 CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN

4.3.1.5.1 *Desarrollo Teórico*

Se acaba de discutir en apartados previos como, en presencia de vapor y a elevadas temperaturas de reacción, se produce una pérdida de actividad, debido

fundamentalmente a procesos de desaluminización. Esta desactivación no puede ser representada con un único término de contribución temporal que de cuenta de la variación de la fracción de actividad en función del tiempo. En ella se puede apreciar una primera etapa con una elevada velocidad de desactivación, mientras que a medida que pasa el tiempo de reacción, dicha velocidad de desactivación resulta ser más lenta, tal como se observa en la Figura 4.3.2.

Este efecto más complejo puede ser interpretado, por lo tanto, con un modelo en el que, al menos, dos contribuciones de actividad desaparecen a distintas velocidades, pudiendo ser bien centros de diferente naturaleza (diferentes energías de activación), en concordancia con lo descrito en el Apartado 4.2.4.3, bien zonas de diferente velocidad de desactivación o bien una combinación de ambos efectos. Asimismo, el modelo podría representar la formación de especies o modificación de las existentes, durante la desaluminización, que presenten acidez y por lo tanto puedan desarrollar también el proceso de craqueo aunque en menor medida²⁰. La existencia de dos etapas de desaluminización con distinta velocidad en zeolitas ha sido observada por distintos investigadores^{21,22}.

En base a esta hipótesis, se puede plantear la Ec. (4.223), la cual representaría el balance en estado no estacionario de la densidad de centros activos de tipo i (D_i) combinado con una expresión cinética de desaluminización:

$$\frac{dD_i}{dt} = -k_{d_i} D_i^{m_i} \quad (4.223)$$

donde:

k_{d_i} Constante cinética de desactivación de centros tipo i
 m_i Orden de desactivación de los centros tipo i

Si se considera un mecanismo de desactivación de primer orden ($m_i=1$), donde participa un único centro en cada evento de desactivación, y se integra la Ec (4.223), resulta:

$$D_i = D_{i_0} \exp(-k_{d_i} t) \quad (4.224)$$

donde:

D_{i_0} Densidad inicial de centros activos de tipo i

Esta ecuación muestra la disminución de centros activos de cada tipo i en función del tiempo de reacción ($t \equiv TOS$), siendo dichos centros los principales responsables de la actividad mostrada por el catalizador.

Por otra parte, si se consideran cinéticas de pseudo-primer orden para el craqueo catalítico de parafina sobre cualquier tipo de centro i , se puede escribir:

$$-r_p = \sum_i^N k_{iC} D_i p_p = k_C p_p \quad (4.225)$$

donde:

- $-r_p$ Velocidad de desaparición de parafina por craqueo catalítico
- k_{iC} Constante cinética individual aparente (TOF) de la i -ésima reacción de craqueo (sobre i -ésimo tipo de centro)

Si se denomina ϕ a la *actividad* del catalizador y se define como:

$$\phi = \frac{(-r_p)_t}{(-r_p)_0} \quad (4.226)$$

donde $(-r_p)_0$ representa la velocidad de reacción para el craqueo catalítico a tiempo de reacción cero, y se tienen en cuenta las Ecs. (4.224) y (4.225), se puede escribir:

$$\phi = \frac{k_C}{k_{C_0}} = \frac{\sum_i^N k_{iC} D_{i_0} \exp(-k_{d_i} t)}{\sum_i^N k_{iC} D_{i_0}} = \sum_i^N F_i \exp(-k_{d_i} t) \quad (4.227)$$

En esta ecuación, el parámetro F_i viene definido como:

$$F_i = \frac{k_{iC} D_{i_0}}{\sum_i^N k_{iC} D_{i_0}} = \frac{k_{iC} D_{i_0}}{k_{C_0}} \quad (4.228)$$

En función de su definición, este parámetro cumple obviamente la siguiente igualdad:

$$\sum_i^N F_i = 1 \quad (4.229)$$

La interpretación física de este parámetro podría ser doble:

- 1) Si los centros catalíticos se encuentran uniforme y equitativamente distribuidos en el catalizador ($D_{i_0} = \text{cte}$), presentando una distribución de fuerzas ácidas ($k_{i_c} \neq \text{cte}$), dicho parámetro representa la fracción inicial de la actividad del catalizador debida a los centros de tipo i que se desactivan a una velocidad típica para esos centros (k_{d_i}).

$$F_i = \frac{k_{i_c}}{\sum_i^N k_{i_c}} \quad (4.230)$$

- 2) Si los centros catalíticos, todos ellos con la misma actividad catalítica ($k_{i_c} = \text{cte}$), pueden ser clasificados por zonas de diferente susceptibilidad a la desactivación, resulta que F_i representa la fracción inicial de la actividad del catalizador debida a la zona i que se desactivará a una velocidad típica para esa zona (k_{d_i}).

$$F_i = \frac{D_{i_0}}{\sum_i^N D_{i_0}} \quad (4.231)$$

Obviamente, la situación intermedia entre estos dos casos extremos resultaría la situación más probable en catalizadores reales, donde se puede dar una distribución de fuerzas ácidas y donde la desactivación no necesariamente será uniforme en toda la partícula^{23,24}.

En este caso genérico, k_{i_c} y D_{i_0} no serán desligables como tal y, por lo tanto, F_i representaría la fracción de la actividad inicial del catalizador que se reduciría a una velocidad típica acorde con k_{d_i} .

Debe tenerse presente que en esta desactivación (pérdida de centros y/o zonas activas) estarán contempladas la formación de especies carbonáceas (coque), la implicación geométrica del catalizador (taponamiento de poros), la pérdida de superficie y generación de heterogeneidad, inducida por el vapor, así como la transformación de centros y su interacción con otras especies (generación de EFAL).

La utilización más exacta de la Ec. (4.227) sería la de contemplar varios términos del sumatorio, dando cuenta de la variedad de fuerzas ácidas y/o zonas de diferente susceptibilidad a la desactivación. Sin embargo, cada término adicional al primero añade dos parámetros (F_i y k_{d_i}) con lo que la utilización de muchos términos produciría, sin duda, ajustes más exactos, si bien, con una gran incertidumbre (para un mismo número de puntos experimentales) en el valor de los parámetros y en ocasiones, incluso, la pérdida del significado físico de los mismos.

En este sentido, la situación más simple de desactivación para la Ec. (4.227) pasa por contemplar tan solo un término, lo que se transforma en un modelo clásico de desactivación exponencial, de un solo parámetro para la actividad, utilizado, por ejemplo, en el craqueo de gasoleo^{25,26} y en la deshidrogenación de parafinas²⁷.

Sin embargo, este modelo simple no es capaz de justificar la desactivación típica observada en esta investigación, en la que parte de la actividad catalítica desaparece rápidamente en el inicio de la reacción para posteriormente mostrarse más lenta. En este sentido, la consideración de un segundo término del sumatorio conduce a:

$$k_C = k_{C_0} \phi = k_{C_0} \left[F_1 \exp(-k_{d_1} t) + (1 - F_1) \exp(-k_{d_2} t) \right] \quad (4.232)$$

Esta ecuación es capaz pues, de dar cuenta de dos velocidades distintas de desactivación, siempre que $k_{d_1} \neq k_{d_2}$.

En la Figura 4.3.13 se ha realizado una representación teórica de dicho modelo de desactivación, considerando como tipo 1 (F_1) a la fracción que se desactiva más rápidamente ($k_{d_1} > k_{d_2}$), para dos situaciones diferentes. En el caso A se muestra un catalizador donde la fracción F_1 es más pequeña que la de menor velocidad (F_2), mientras que en el caso B se representa la situación inversa. Se observa como la

pérdida de actividad inicial dependerá de dicha fracción F_1 , siendo más acusada en la medida en que tenga mayor proporción de la misma (caso B). Transcurrido cierto tiempo de reacción, la curva de actividad tenderá a aquella correspondiente a la fracción de menor velocidad de desactivación (ϕ_2).

Este modelo, tal como se aprecia, será capaz de simular, por lo tanto, caídas de la actividad catalítica más complejas que las correspondientes a un simple modelo exponencial, como sucede con los resultados obtenidos en esta investigación.

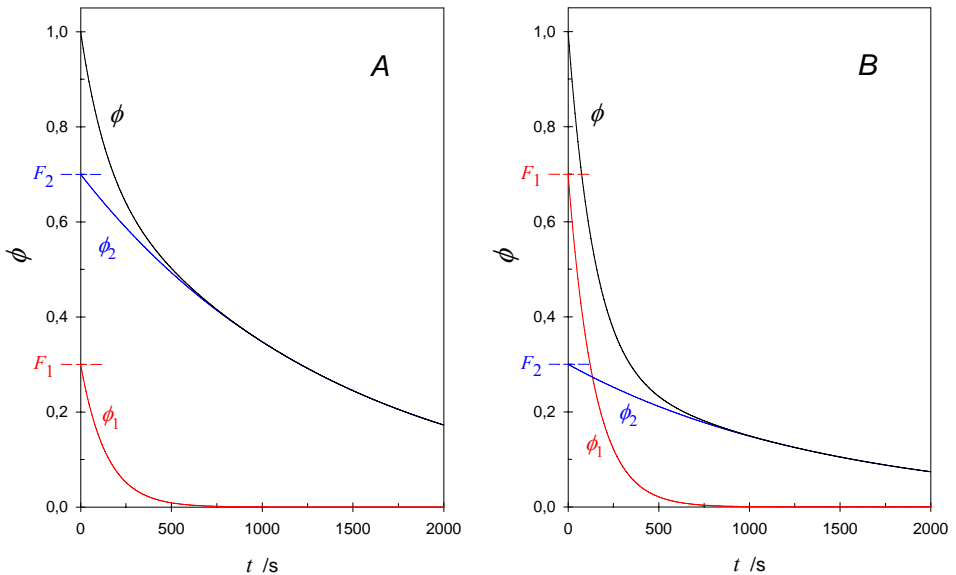


Figura 4.3.13 – Modelo teórico de desactivación. Dos fracciones diferenciadas

Un caso límite de comportamiento podría obtenerse de la Ec.(4.232) para un valor de $k_{d1} = 0$ donde dicha expresión tomaría la forma:

$$\phi = \left[F_1 + (1 - F_1) \exp(-k_{d2} t) \right] \quad (4.233)$$

En este caso F_1 representaría la actividad residual del catalizador (ϕ_R) correspondiente a centros o zonas del catalizador que no se desactivan nunca y/o centros que son transformados en otro tipo con diferente actividad. Obviamente, un valor de k_{d_i} relativamente pequeño genera un valor de ϕ_R aparente que disminuye muy lentamente.

Situaciones en las que se describe un ϕ_R han sido ampliamente descritas en la literatura^{28,29,30,31,32,33,34}. Por su parte, un modelo de dos términos exponenciales fue formulado por Corella et al.³⁵ para dar cuenta de la actividad residual en curvas de desactivación.

El modelo utilizado en esta investigación se diferencia claramente del propuesto en la teoría del «*Time On Stream*»³⁶, en la que se asume que la actividad específica de todos los centros es la misma y que estos son desactivados por un número de mecanismos paralelos, unos de orden cero respecto a la concentración de centros, otros de primer orden, de segundo, etc.

Por último cabe resaltar que, el modelo de desactivación propuesto no debe ser considerado como un modelo de *desactivación dependiente*^{1,37}. En este sentido, no se tiene en cuenta, para la estimación de la variación de las constantes cinéticas aparentes (k_C), el tiempo másico empleado. Acorde con los resultados mostrados en la Figura 4.3.3, puede considerarse que el tiempo másico no afecta de forma notable para valores altos de temperatura. Asimismo, en lo que se refiere a los parámetros de desactivación (k_{d_i}), los cuales dependerán de la proporción de vapor utilizado, serán independientes del tiempo másico del catalizador, siempre que todo el lecho catalítico esté expuesto a una misma proporción de vapor de agua, lo cual está asegurado para flujos relativamente altos de vapor como sucede en este trabajo (no consumo limitante de agua). Por lo tanto, por ambas razones, la consideración de un modelo de *desactivación independiente*³⁷ (solo dependiente del tiempo de reacción) como el planteado puede resultar adecuado para describir la desactivación por presencia de vapor de agua.

4.3.1.5.2 Estudio del Efecto de la Temperatura

En la Tabla 4.3.1 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de desactivación propuesto a diversas temperaturas de reacción, en experimentos llevados a cabo en presencia de agua alimentando como hidrocarburo n-heptano.

Tabla 4.3.1 – Parámetros cinéticos para ZSM-5(3020) a diferentes temperaturas^a

Catalizador	T /K	k_{C_0} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	F_1	k_{d_1} /s ⁻¹	k_{d_2} /s ⁻¹
ZSM-5(3020)	773	0,712	0,086	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$
	843	1,59	0,196	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
	923	3,27	0,392	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$
	973	5,18	0,626	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-4}$

^a Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55

Puede observarse como la constante cinética aparente inicial (k_{C_0}) aumenta con la temperatura, como ya se ha mostrado en el Apartado 4.3.1.3. Asimismo, a medida que aumenta la temperatura lo hace sistemáticamente la fracción inicial de la actividad catalítica que desaparecerá a mayor velocidad (F_1), así como ambas constantes de desactivación, lo que provoca una desactivación más rápida. Estos resultados están acordes con los existentes en la literatura sobre el incremento de la desaluminización con la temperatura^{38,39,40}.

En la Figura 4.3.14 aparecen representadas las curvas de ajuste para diferentes temperaturas. En ella puede apreciarse la dependencia de la desactivación con la temperatura. Se observa la existencia de cruces entre curvas de diferentes temperaturas. Así, pese a que un catalizador pueda ser inicialmente más activo a mayor temperatura, este se desactivará también más rápidamente; por el contrario, a menor temperatura, este mismo catalizador presentará una desactivación más lenta, si bien con un nivel de actividad inicialmente menor.

Por lo tanto, existe un compromiso entre actividad inicial y desactivación marcado por la temperatura. Si se pretende maximizar la conversión de reactante en un tiempo de reacción dado será necesario optimizar el valor de dicha temperatura.

Por otra parte, si se acepta una dependencia de las constantes cinéticas de desactivación con la temperatura acorde con una expresión de Arrhenius, puede plantearse la siguiente ecuación:

$$k_{d_i} = A_{d_i} \exp \left[-\frac{E_{d_i}}{RT} \right] \quad (4.234)$$

donde:

- A_{d_i} Factor pre-exponencial para la desactivación de centros i
 E_{d_i} Energía de activación para la desactivación de centros i

Dado que se han determinado las constantes cinéticas de desactivación de ambas fracciones a diferentes temperaturas, se puede estimar la energía de activación asociada a cada uno de estos procesos de desaluminización.

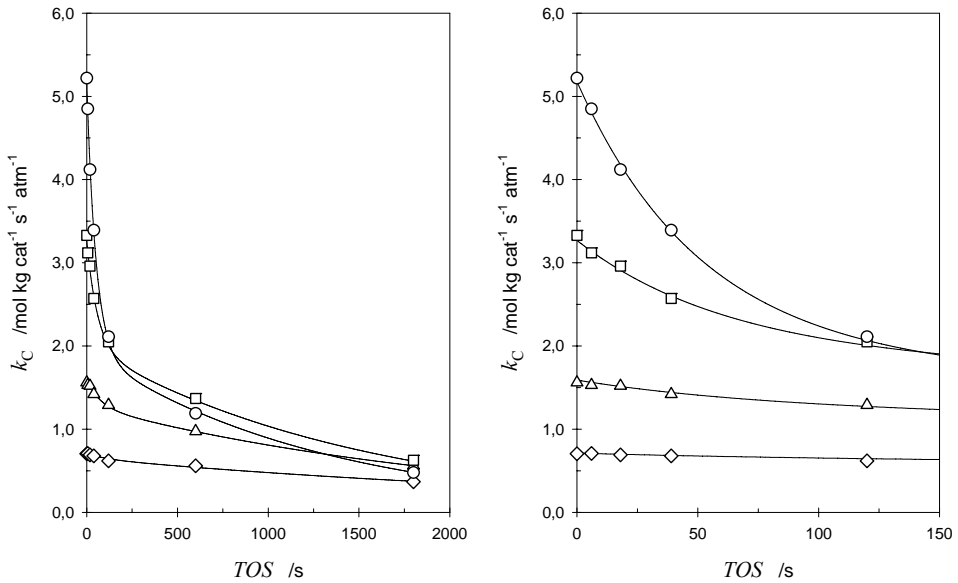


Figura 4.3.14 – Modelo de desactivación. Dependencia con la temperatura

T / K : 773 (\diamond); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

En la Figura 4.3.15 se han representado, en un gráfico de Arrhenius, los valores de las constantes de desactivación experimentales obtenidas a diferentes temperaturas junto con las rectas de ajuste, presentando, como puede observarse,

una buena correlación. Los valores de las energías de activación para el proceso de desaluminización son de $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los procesos de mayor (k_{d_1}) y menor (k_{d_2}) velocidad de desaluminización, respectivamente. Estos valores distan significativamente de los presentados por Sano et al.^{41,42}, aunque cabe recordar que dichos valores fueron determinados para cinéticas de desaluminización relacionadas con el número de aluminios existente, y no con la actividad catalítica como se ha llevado a cabo en esta investigación.

De acuerdo con estos resultados, podría pensarse que aquellos centros más "activos" para el proceso de craqueo (mayor calor de adsorción) también lo podrían ser para el propio fenómeno de desactivación (reacción de desaluminización) y, por lo tanto, serían los que poseerían una energía de activación aparente menor también para este proceso. Sin embargo, no debería establecerse una correspondencia directa entre la fracción de centros que se desactivan a mayor velocidad (F_1), la cual depende de la temperatura (solo evaluada a temperaturas elevadas, 773 K – 973 K), y la fracción de actividad catalítica atribuida a cada agrupamiento de centros, según el modelo dual ampliado descrito en el Apartado 4.2.4.3 (evaluado en un rango más amplio de temperaturas, 673 K – 973 K).

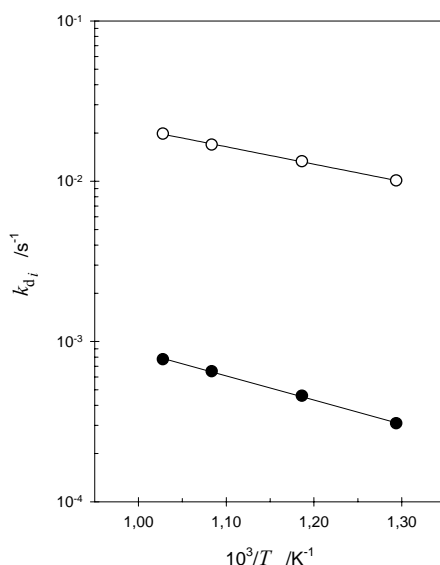


Figura 4.3.15 – Gráfico de Arrhenius para la desactivación. ZSM-5(3020)
Constantes cinéticas de desactivación: k_{d_1} (○); k_{d_2} (●)

4.3.1.5.3 Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua

En la Tabla 4.3.2 se muestran los parámetros de ajuste del modelo de desactivación obtenidos para experimentos de craqueo de n-heptano a una temperatura de 923 K. Como puede observarse, un incremento en la proporción de vapor provoca una disminución de actividad inicial del catalizador. En la Figura 4.3.16 se refleja este efecto para los valores iniciales de actividad. Este comportamiento puede ser debido, tal como se ha discutido en el Apartado 4.3.1.3, al efecto de "inhabilitación" que el agua tiene sobre los centros catalíticos, tanto más acusado en la medida que aumentamos la proporción de dicho vapor.

Tabla 4.3.2 – Parámetros cinéticos para diferentes relaciones de vapor a 923 K

Catalizador	Relación molar (He:HC:H ₂ O)	k_{C_0} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	F_1	k_{d_1} /s ⁻¹	k_{d_2} /s ⁻¹
ZSM-5(3020)	14,54:1,00:0,00	5,47	0,138	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$
	11,77:1,00:2,78	3,92	0,245	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$
	8,99:1,00:5,55	3,27	0,392	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$

De los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 4.3.2 resulta evidente que, en presencia de vapor de agua, cuanto mayor es la proporción del mismo, mayor es la fracción inicial de actividad F_1 (aquella que se desactivará a mayor velocidad), así como las propias constantes de velocidad del modelo de desactivación. Con ello, el efecto combinado de fracción y constantes cinéticas hace que la actividad global del catalizador disminuya de forma más acusada con el incremento de la proporción de vapor, tal como se observa en la Figura 4.3.16.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, la anomalía aparente que presenta el ajuste correspondiente a los datos experimentales obtenidos en ausencia de vapor de agua. En este caso, la pérdida de actividad se produce como consecuencia de un efecto de deposición de coque y no por la desaluminización del catalizador, dado que no existe agua. Esta forma de desactivación, típica para este tipo de catalizadores, basada en una desactivación inicial rápida y una caída posterior mucho más lenta, ya fue observada por Corma et al.⁴³. El modelo propuesto en esta investigación es capaz

de ajustar los datos; no obstante, en este caso, los parámetros obtenidos no tienen la misma interpretación física y sus valores no siguen la misma tendencia que los de los distintos procesos de desaluminización provocados por el agua.

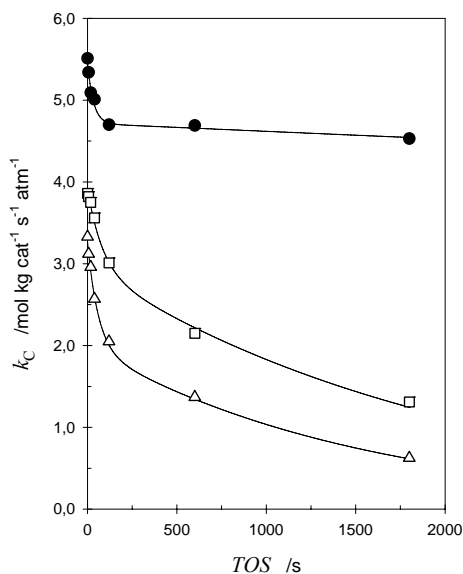


Figura 4.3.16 – Modelo de desactivación. Efecto de la fracción molar de vapor a 923 K
Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (●); (11,77:1,00:2,78) (□);
(8,99:1,00:5,55) (△)

4.3.1.6 OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN

Se ha citado anteriormente la existencia de efectos contrapuestos que afectan a la actividad de los procesos de craqueo en experimentos llevados a cabo en presencia de agua. Tal como se aprecia en la Tabla 4.3.1 y en la Figura 4.3.14, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la actividad inicial del catalizador. Sin embargo, la velocidad de desactivación, provocada por la desaluminización, también se encuentra favorecida por la temperatura, haciendo que las curvas de

actividad a temperatura constante puedan cruzarse en algún instante durante la reacción.

Por lo tanto, con el fin de determinar las condiciones de operación óptimas, cabría plantear una función objetivo que contemplara la evolución activa del catalizador. Esta función podría representarse con el valor de la conversión acumulada obtenida para el periodo en el cual se llevara a cabo la reacción.

El cálculo del *grado de conversión catalítico medio* ($\overline{X_C}$), el cual representa el valor acumulado de la conversión durante todo el proceso reactivo, teniendo en cuenta que en este trabajo los flujos molares a la entrada se mantienen constantes, puede ser calculado mediante la Ec. (4.235) en base a los valores experimentales del *grado de conversión catalítico instantáneo* (X_C):

$$\overline{X_C} = \frac{\int_0^t X_C dt}{\int_0^t dt} = \frac{\int_0^t X_C dt}{TOS} \quad (4.235)$$

En la Figura 4.3.17 se han representado, para el craqueo de n-heptano, los valores instantáneos de conversión catalítica (X_C) mediante marcadores simbólicos, y los respectivos acumulados ($\overline{X_C}$) mediante trazos, en función de la temperatura y parametrizados para el tiempo de reacción.

Puede observarse, en esta figura, como el grado de conversión acumulado presenta, para un tiempo de reacción determinado, un valor máximo. A medida que crece el tiempo de reacción, dado que la actividad disminuye de forma más acusada a elevadas temperaturas, este máximo se desplaza ligeramente hacia temperaturas más bajas. De esta forma, fijado el tiempo de ciclo de operación, para un tiempo másico concreto, se podrá determinar la temperatura óptima de operación si se pretende maximizar la conversión del reactante.

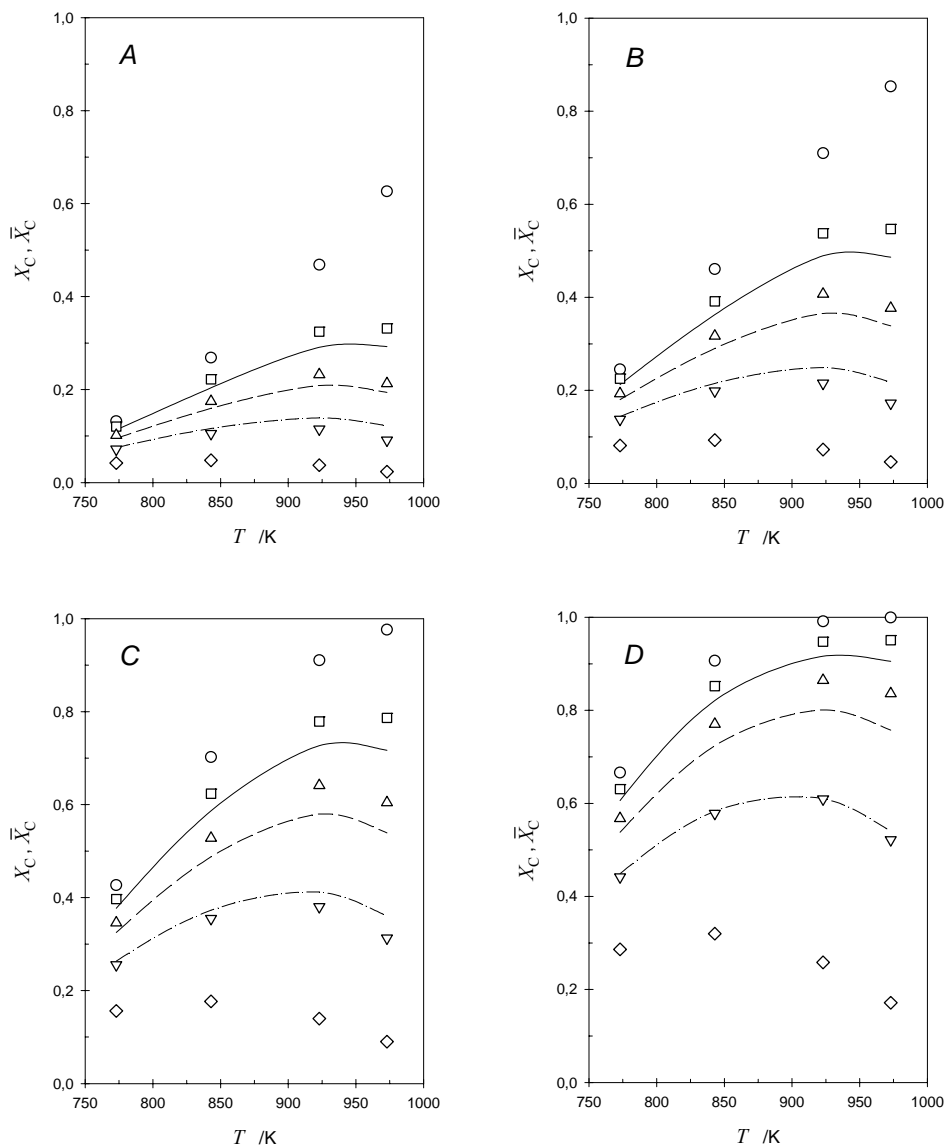


Figura 4.3.17 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. T

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,2 (A); 0,4 (B); 0,8 (C); 1,6 (D)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-·-·-)

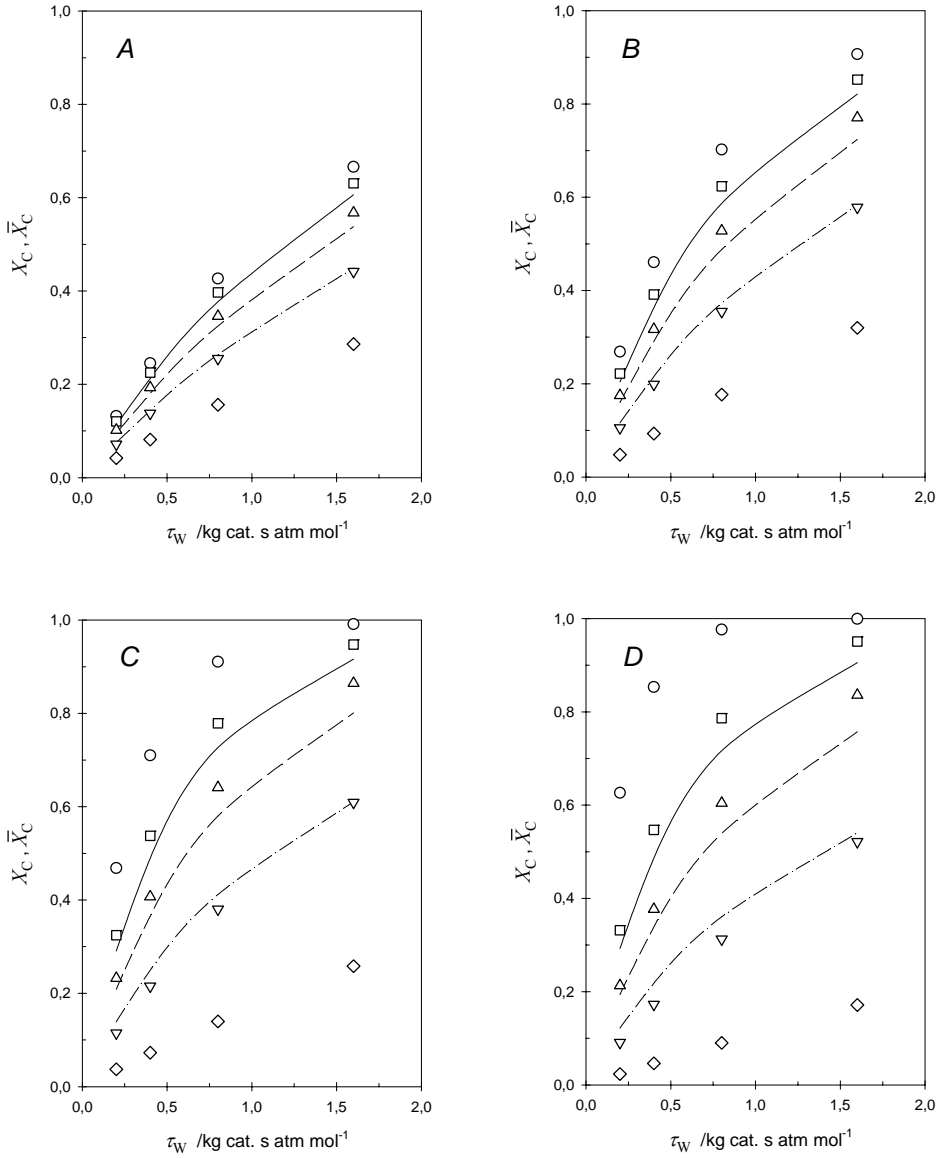


Figura 4.3.18 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. τ_W

T /K: 773 (A); 843 (B); 923 (C); 973 (D)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-.-)

Por otra parte, en la Figura 4.3.18, se han realizado unas representaciones equivalentes a las de la Figura 4.3.17, pero en este caso en función del tiempo másico. Se observa como, para cualquier valor de temperatura, la conversión media alcanzada aumenta de forma progresiva con el tiempo másico, sin presentar ningún máximo, para cualesquier de los tiempos de operación seleccionados. Así, cualquier aumento de la cantidad de catalizador o una disminución del flujo de la corriente de hidrocarburo alimentada, a una presión parcial de hidrocarburo dada, provocaría un aumento de la conversión media obtenida en el proceso de craqueo.

Similarmente al estudio realizado sobre el efecto de la temperatura en el valor de la conversión acumulada, es posible evaluar el efecto de la proporción de vapor de agua sobre la actividad catalítica, determinando la conversión acumulada durante el proceso reactivo a distintas presiones parciales de vapor.

En la Figura 4.3.19 se han llevado a cabo las representaciones de dicho estudio. Se observa como la conversión acumulada decrece monótonicamente en la medida en que se incrementa la cantidad de vapor empleada para un tiempo de reacción dado. En ausencia de vapor se observa como el catalizador sufre una desactivación extraordinariamente lenta y mucho menor, que es atribuida, en este caso, a la formación de una pequeña cantidad de coque sobre el catalizador⁴³.

Acorde con los estudios realizados, resulta evidente que la utilización de vapor, el cual provoca una desactivación debida a la desaluminización y pérdida de cristalinidad, mucho más acusada que la simple desactivación por coque, solo podrá estar justificada por la mejora de otros factores. Entre ellos la posible mejora de rendimientos, eliminación de productos adsorbidos, reducción de la presión parcial de reactantes para minimizar procesos bimoleculares que puedan conducir, entre otros, a la formación de coque o por motivos operacionales tales como la mejora de la vaporización y dispersión del alimento o el transporte del catalizador por el interior de la unidad.

Por todo ello, se puede concluir que habrá que llegar a un compromiso en el empleo de una proporción de vapor de agua determinada. Las necesidades en la cantidad de vapor marcarán un tiempo máximo de reacción, a una temperatura concreta, para poder mantener cierto nivel de conversión media durante el proceso de craqueo o bien una temperatura óptima, para un tiempo de ciclo de operación determinado, con el objetivo de mantener dicho nivel.

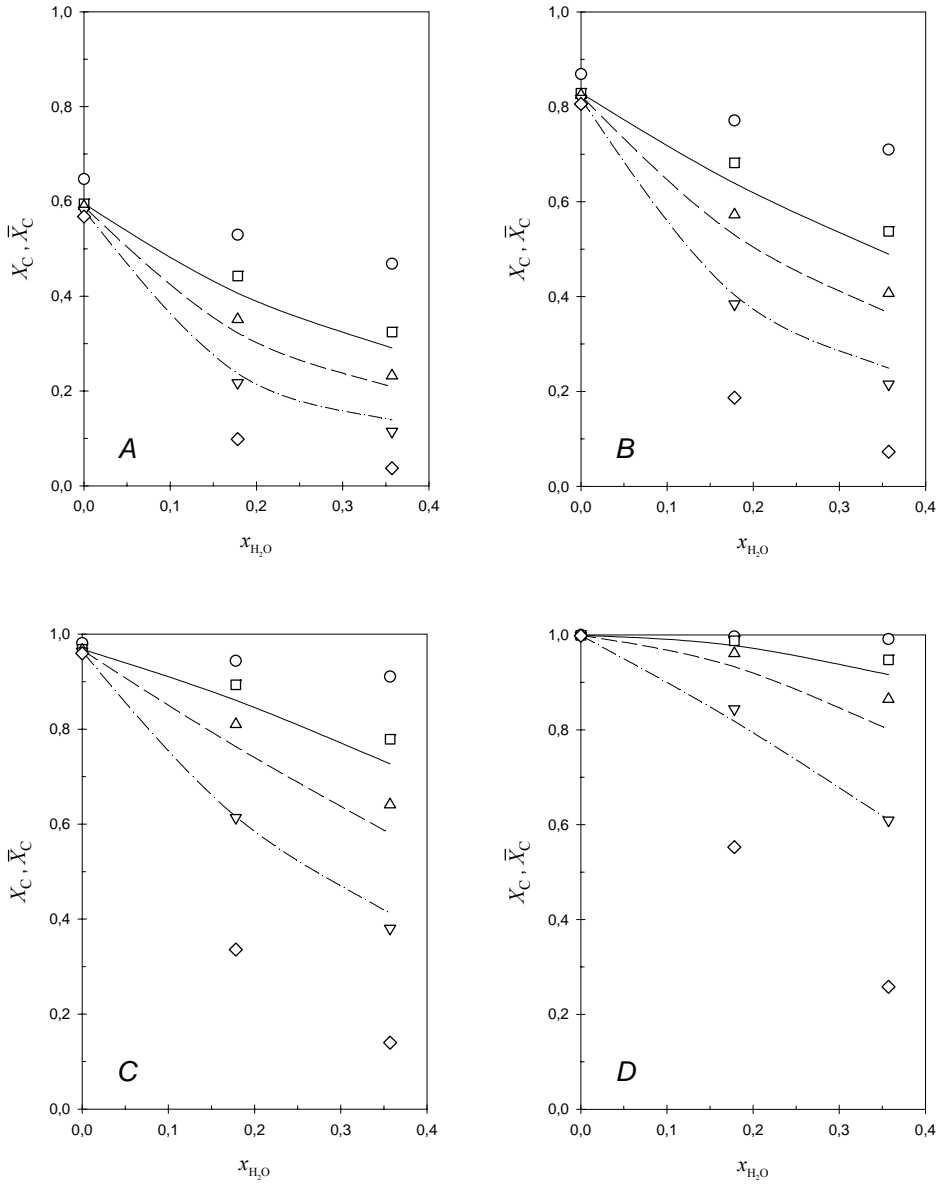


Figura 4.3.19 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. x_{H_2O} a 923 K
 τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,2 (A); 0,4 (B); 0,8 (C); 1,6 (D)
 X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)
 \bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-.-)

4.3.1.7 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS

Se van a representar a continuación un conjunto de curvas para los productos de mayor interés obtenidos durante el craqueo de n-heptano en presencia de vapor de agua. Se pretende estudiar el efecto de diversas variables de operación sobre el rendimiento y la selectividad de los productos de reacción, así como determinar la influencia que las mismas pueden tener en los mecanismos de craqueo.

4.3.1.7.1 Estudio del Efecto de la Temperatura

En la Figura 4.3.20 se han representado un conjunto de gráficos en los que se muestran los rendimientos molares para los productos mayoritarios obtenidos en los experimentos de craqueo de n-heptano en presencia de vapor de agua a distintas temperaturas de reacción. Asimismo, en la Figura 4.3.21 se han representado los valores de selectividad molar, para estos productos, a las tres temperaturas de reacción más elevadas y para una conversión global del 50%.

Bajo condiciones de craqueo en presencia de vapor de agua, los productos mayoritarios obtenidos son el propileno y etileno seguidos de hidrógeno, propano y etano. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, 2-butenos, n-butano, *i*-buteno y 1-butenos. Como productos minoritarios se pueden destacar el n-pentano, *i*-butano, butadienos, tolueno y benceno.

Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura, el rendimiento a hidrógeno, metano y etileno va aumentando de forma progresiva, dado que se favorece el recraqueo tanto por el mecanismo de craqueo protolítico como por la contribución del craqueo térmico, el cual como ya se ha indicado (Apartado 4.2.10), no puede desligarse en las curvas de selectividad. En contraposición, los diferentes alcanos lineales van disminuyendo conforme la temperatura aumenta, acorde con dicho recraqueo.

Del mismo modo se puede ver como el rendimiento del *i*-butano e *i*-pentano, productos típicos formados por procesos de β -escisión de intermedios ramificados, van disminuyendo en la medida que aumenta la temperatura de reacción, como consecuencia de una menor formación de dichos intermedios en procesos previos de alquilación.

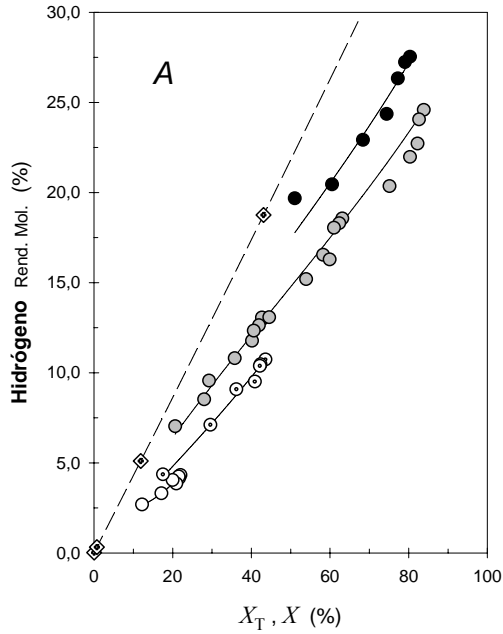


Figura 4.3.20 – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

T /K: 773 (\circ); 843 (\odot); 923 (\ominus); 973 (\bullet)

Rendimiento en la conversión térmica (---)

Rendimiento térmico en condiciones de craqueo catalítico (\diamond)

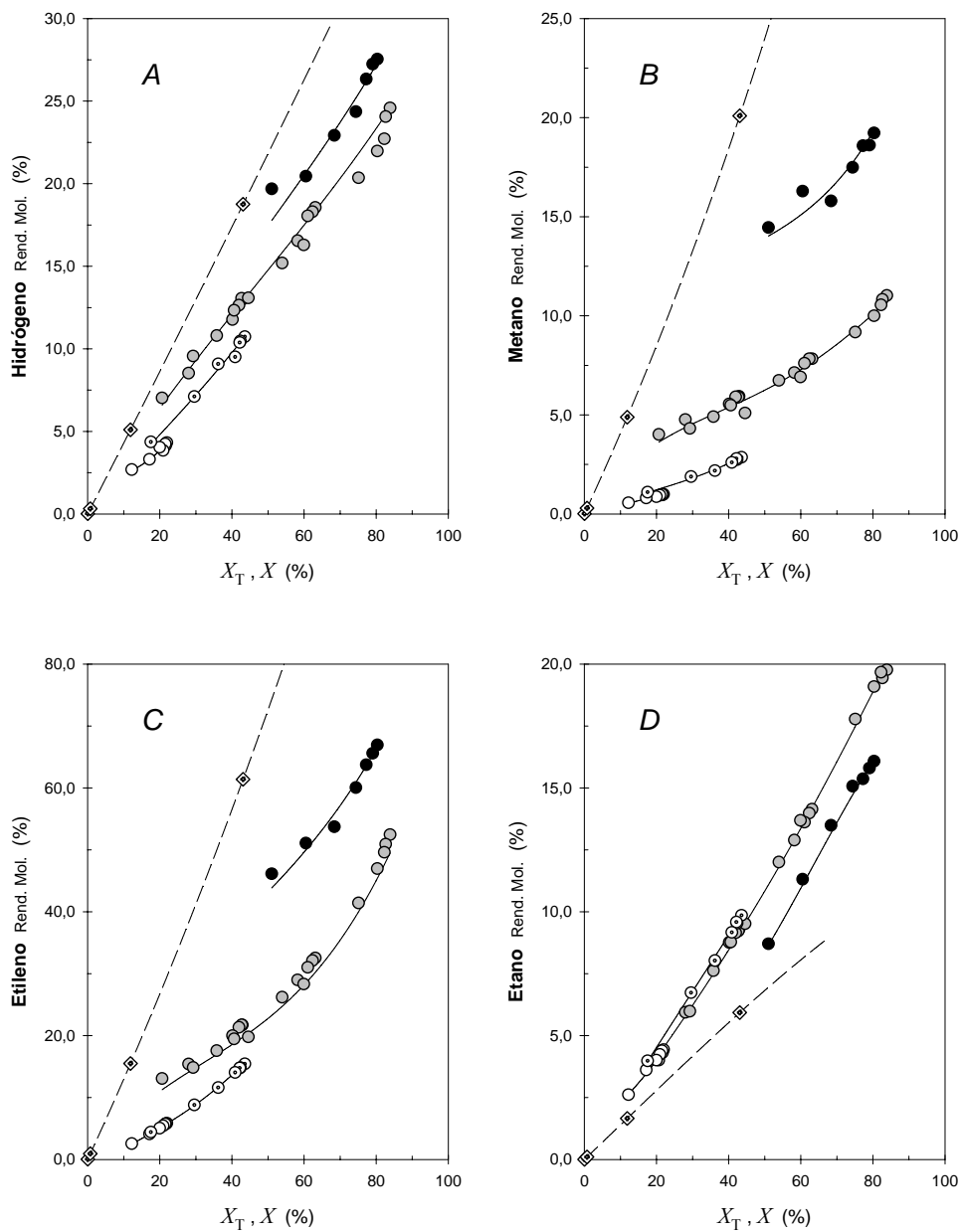


Figura 4.3.20 cont. I – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

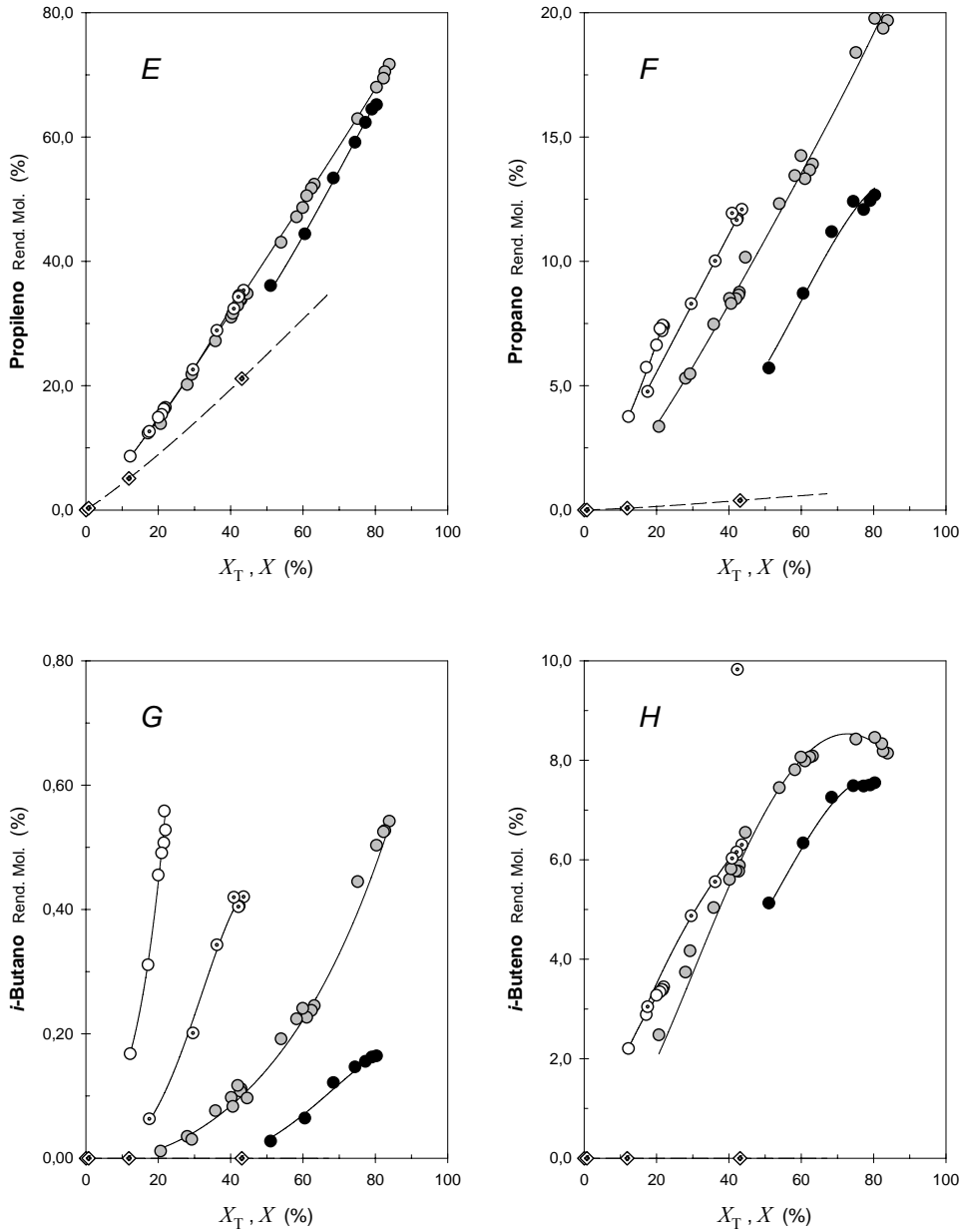


Figura 4.3.20 cont. II – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

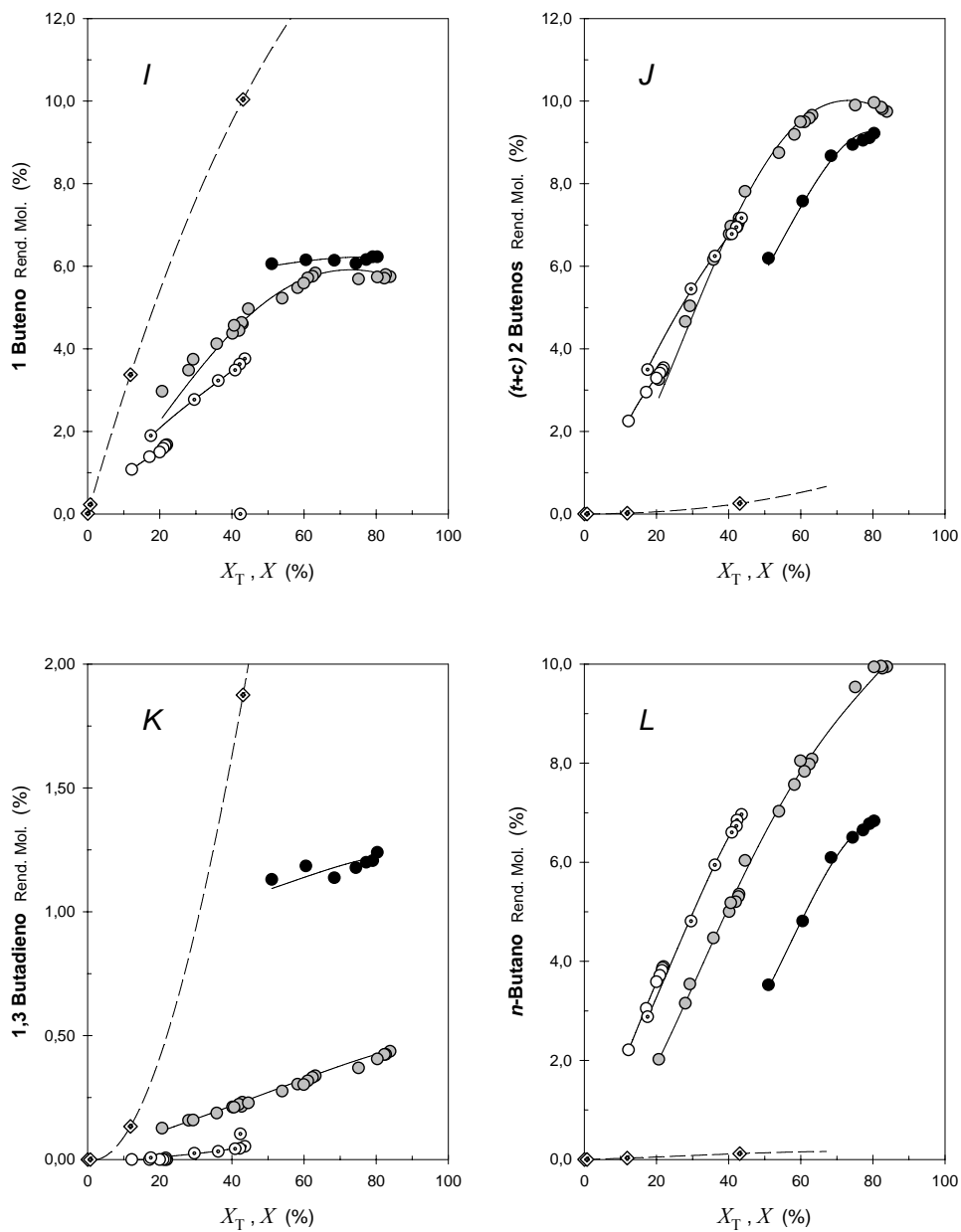


Figura 4.3.20 cont. III – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

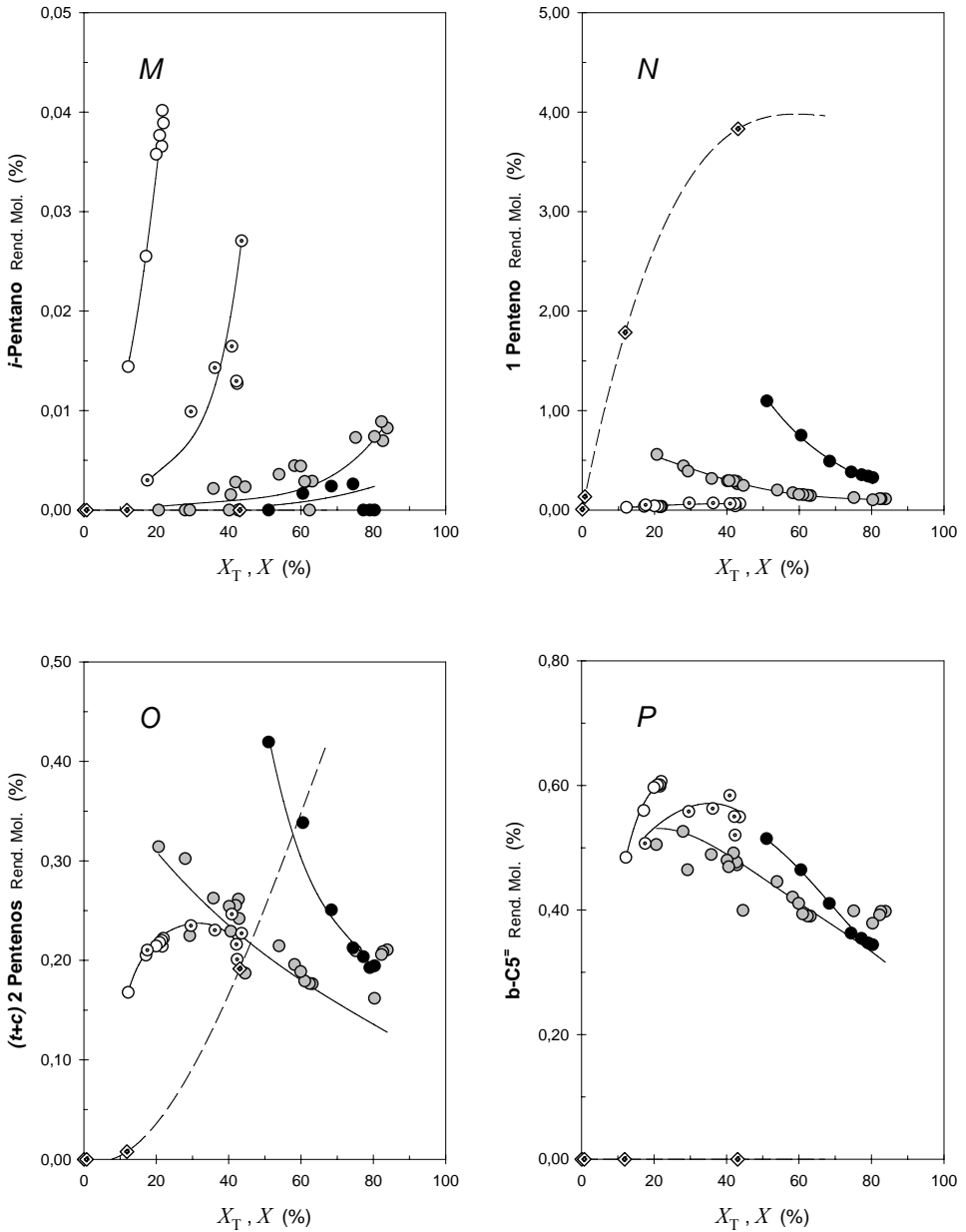


Figura 4.3.20 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

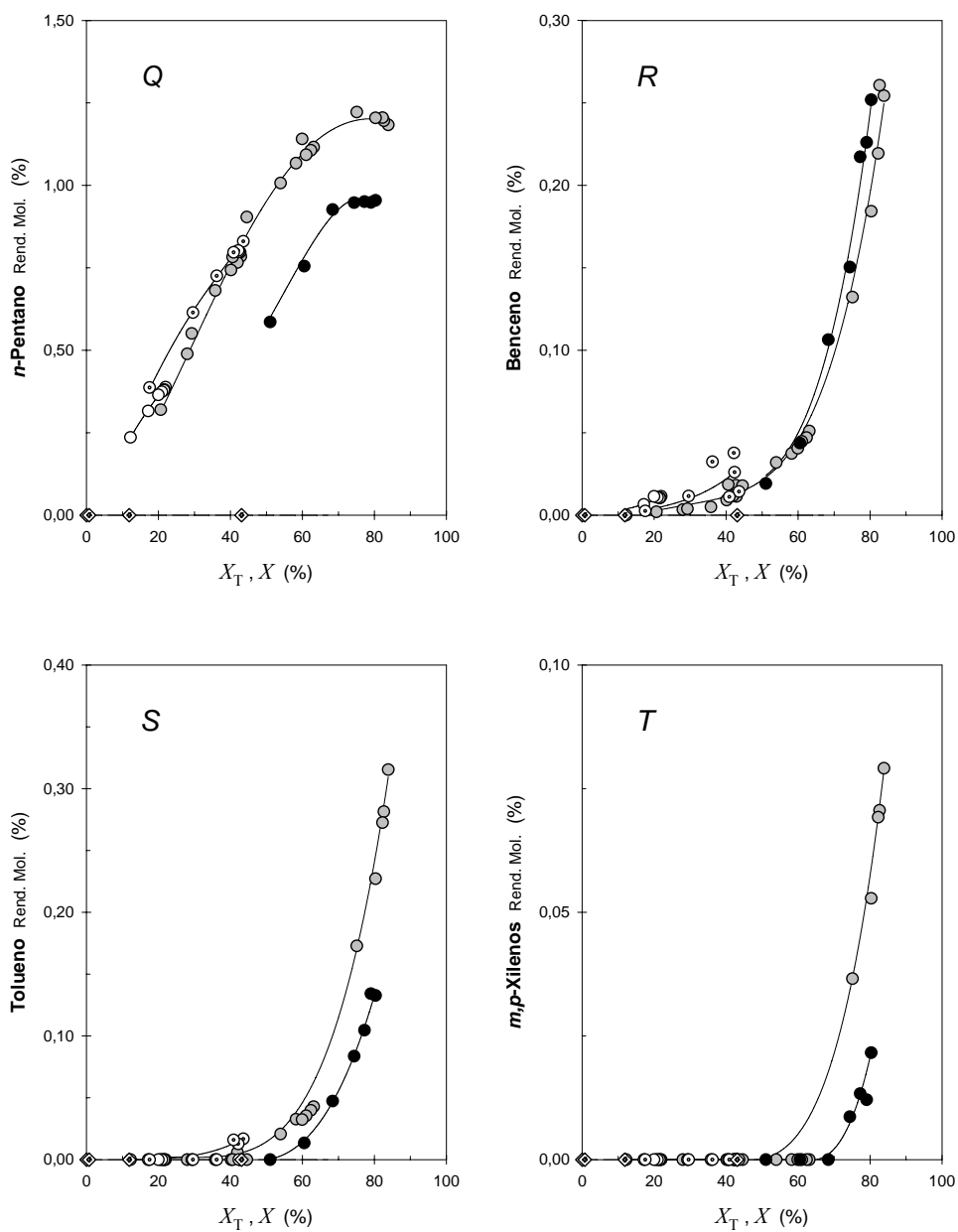


Figura 4.3.20 cont.V – Rendimientos molares. Efecto de la temperatura

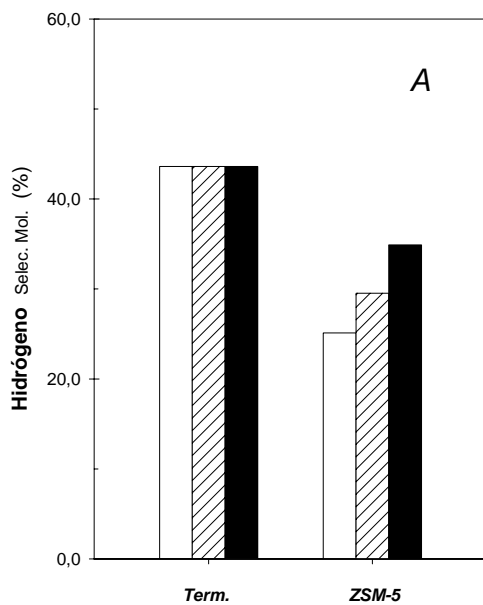


Figura 4.3.21 – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

X (Grado de conversión global): 50%

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

T /K: 843 (□); 923 (▨); 973 (■)

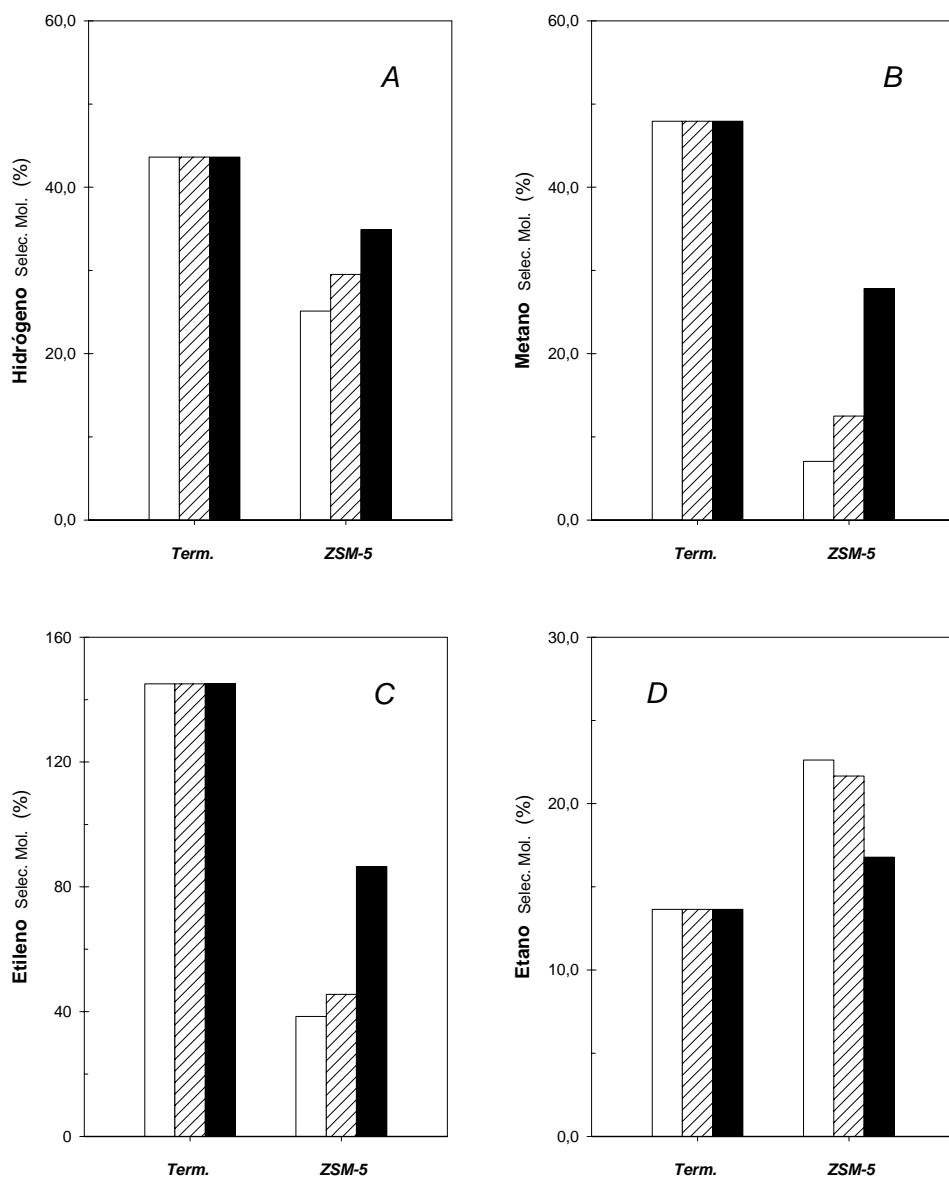


Figura 4.3.21 cont. I – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

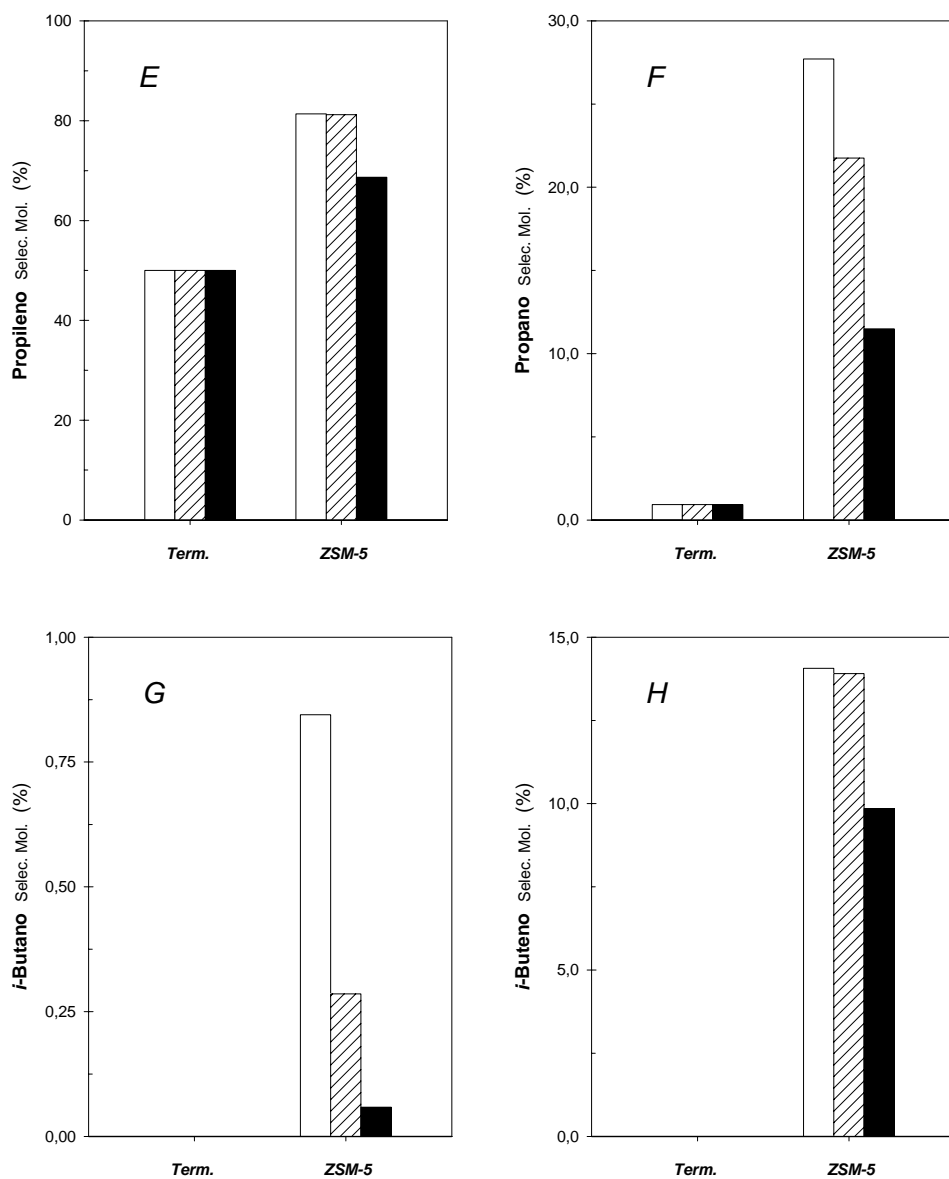


Figura 4.3.21 cont. II – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

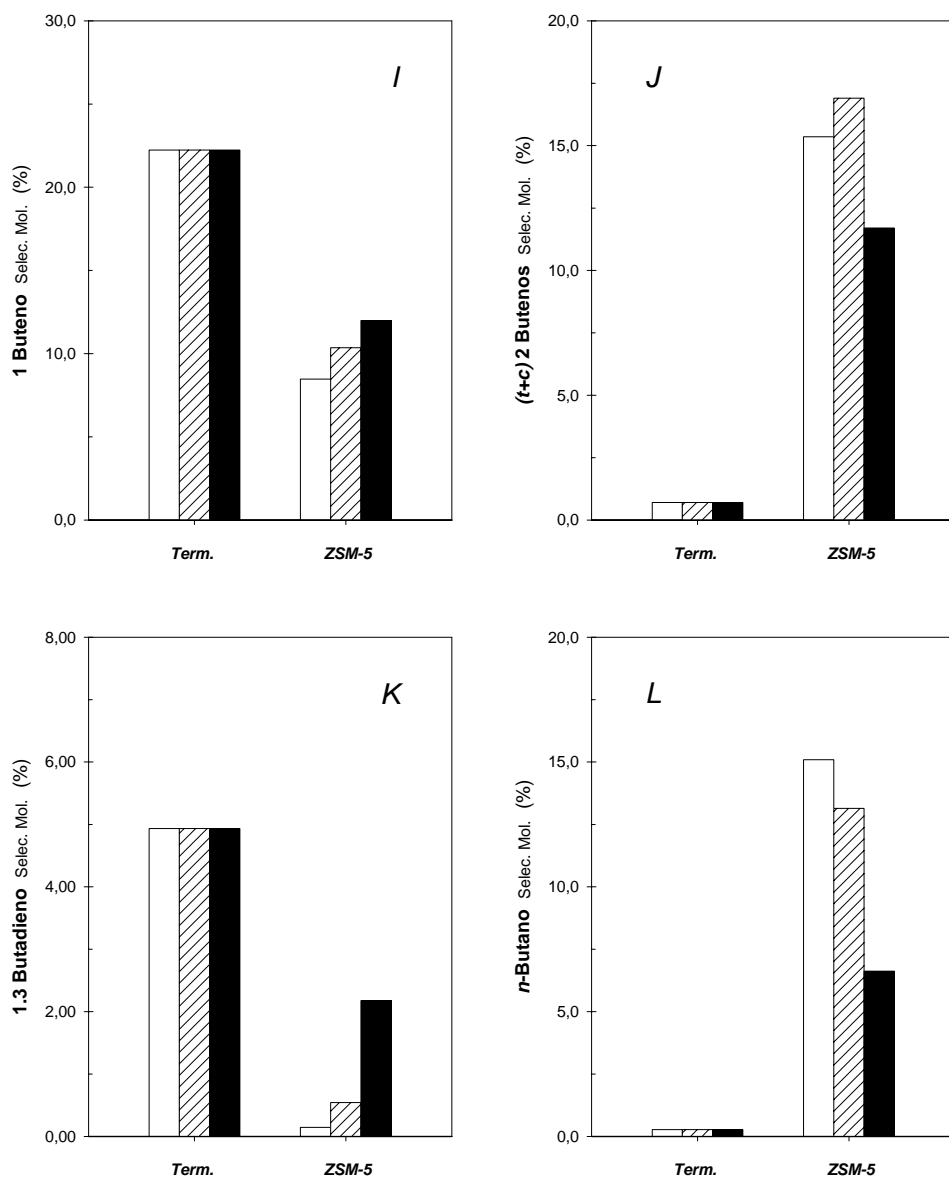


Figura 4.3.21 cont. III – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

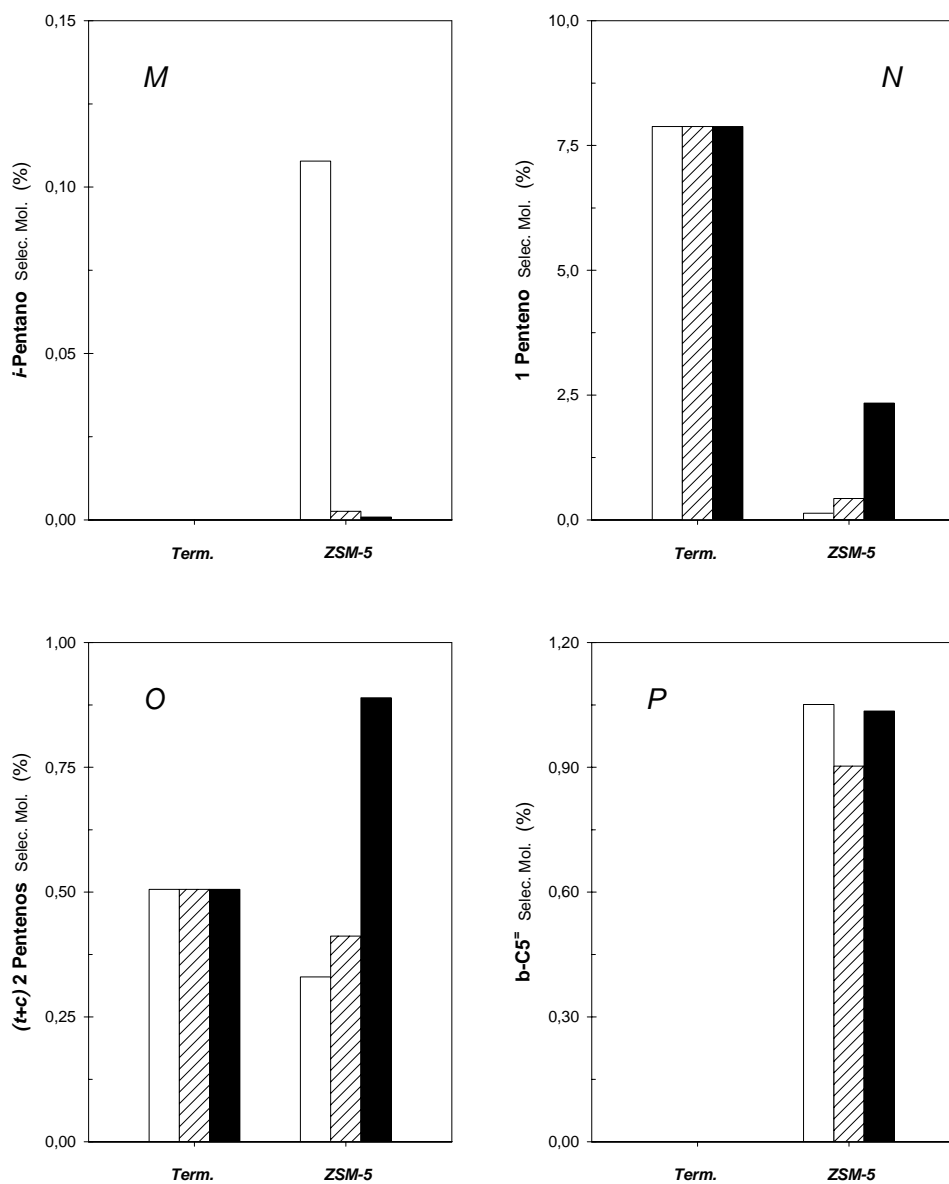


Figura 4.3.21 *cont.IV* – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

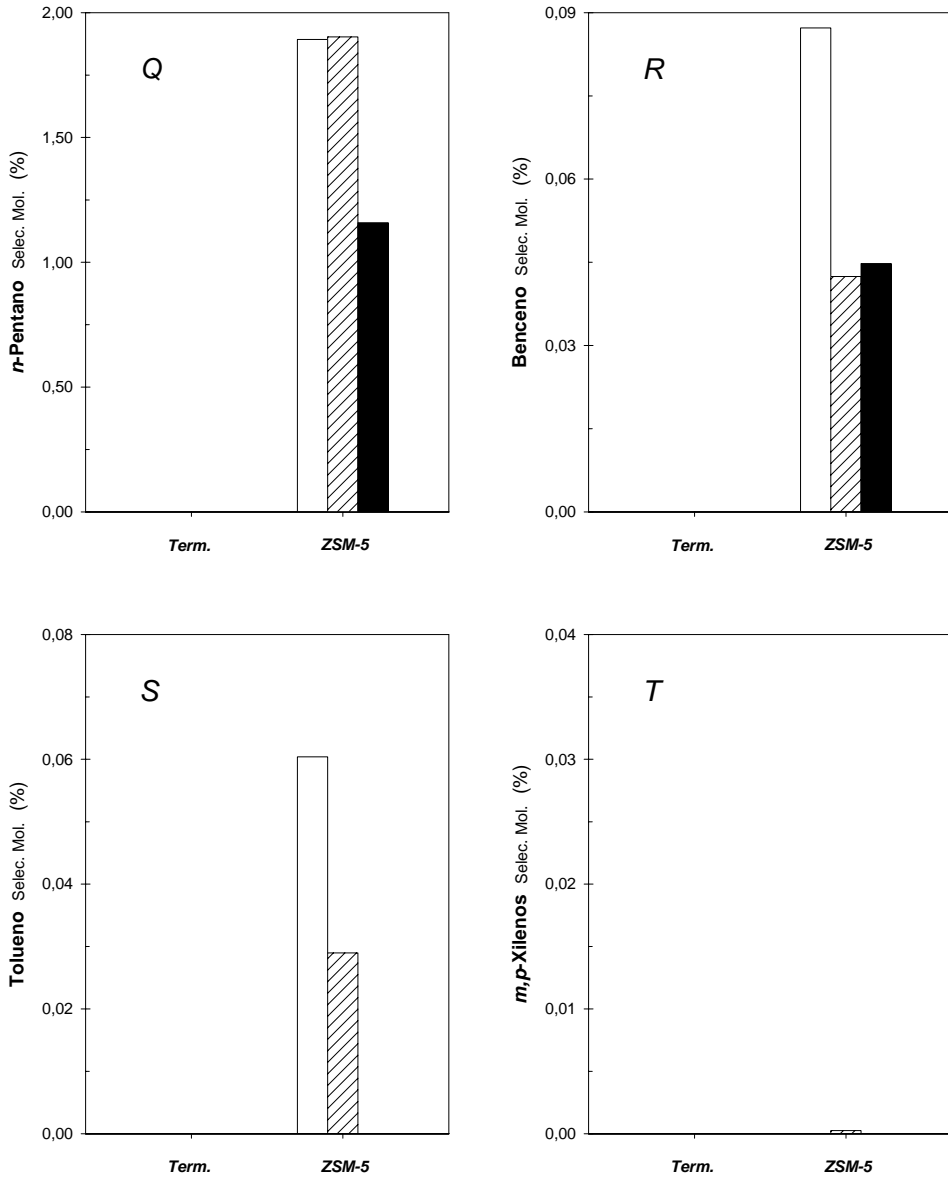


Figura 4.3.21 *cont. V* – Selectividades molares. Efecto de la temperatura

En la Figura 4.3.22 se muestran un conjunto de razones de interés, obtenidas a partir de las curvas anteriores. De forma comparativa, puede inferirse que el efecto de la temperatura, aún en presencia de agua, provoca unas tendencias similares a las descritas a partir de la Figura 4.2.47, en ausencia de vapor.

Como puede observarse, el aumento de la temperatura tiene un efecto favorecedor sobre la olefinicidad, ya que tanto la razón propeno/propano como la de buteno/butano crecen con la temperatura, para un mismo valor de conversión alcanzado. Asimismo, la razón *i*-buteno/*i*-butano también aumenta con la temperatura, como consecuencia de la inhibición de las reacciones de transferencia de hidrógeno (reacciones bimoleculares). Esto es, se favorece el proceso de craqueo monomolecular al aumentar la temperatura de reacción en detrimento del bimolecular, tal como ya se ha descrito repetidamente a lo largo de esta investigación.

El resto de razones, C1/*i*-butano e *i*-C4/n-C4 reafirman la tendencia anterior, ya que están relacionadas, así mismo, con los procesos de craqueo protolítico y de β -escisión por los que transcurre el craqueo de hidrocarburos. Ambas razones muestran como a medida que aumenta la temperatura se favorece el proceso protolítico frente al de β -escisión, tal y como ya se ha inferido a partir del estudio previo de rendimientos y selectividades.

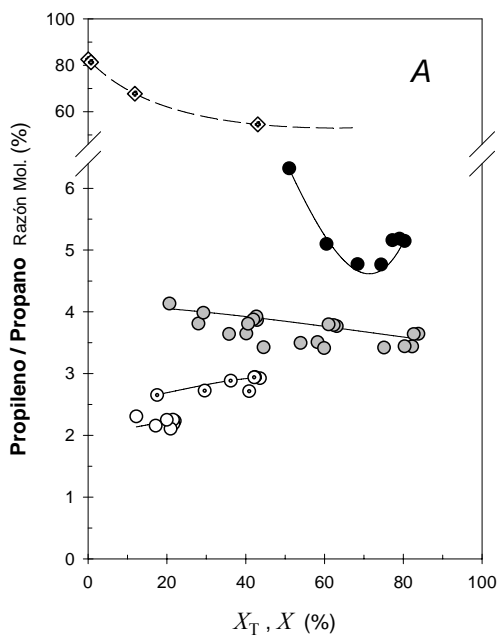


Figura 4.3.22 – Razones de interés. Efecto de la temperatura

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

T /K: 773 (○); 843 (◐); 923 (◑); 973 (●)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

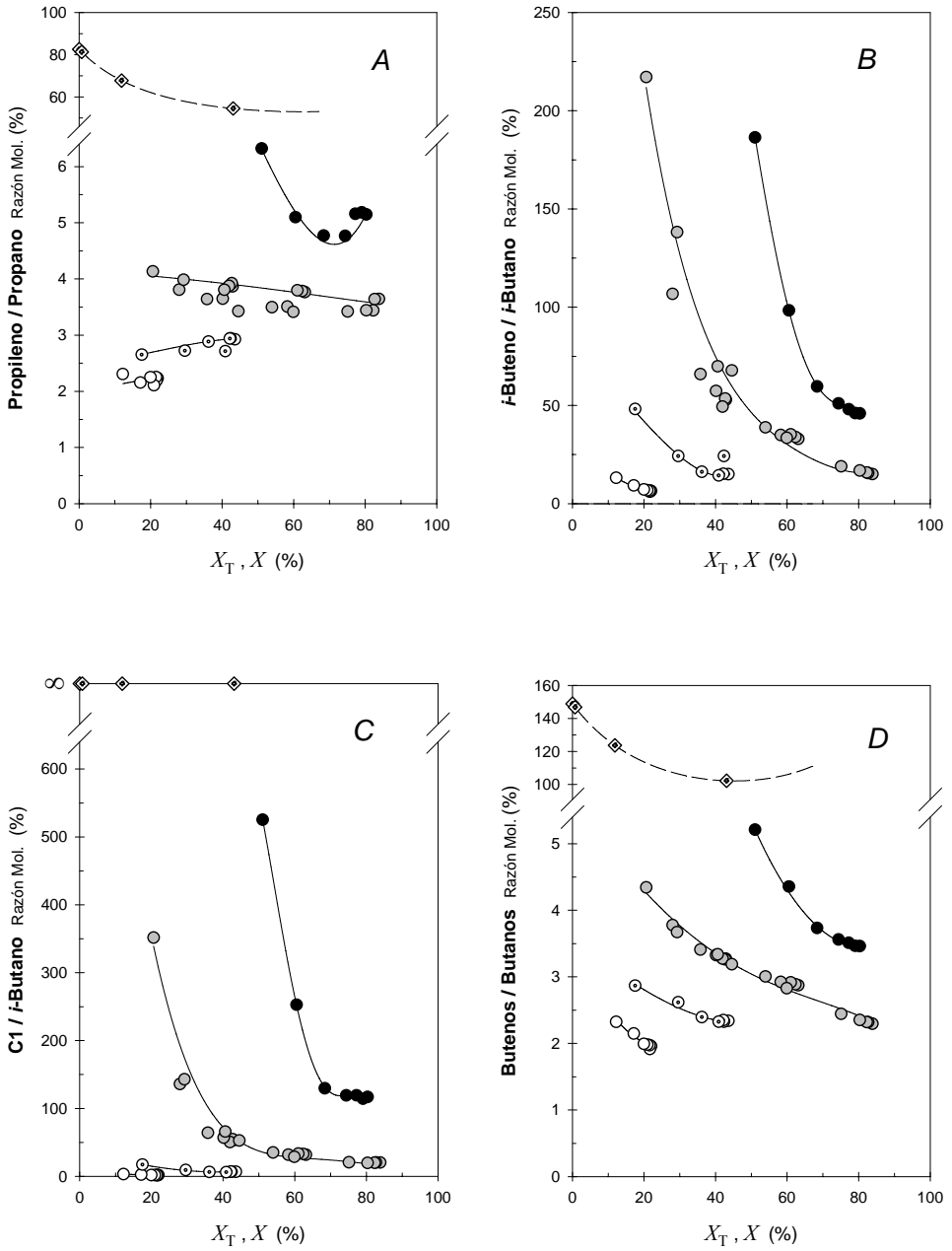


Figura 4.3.22 cont. I – Razones de interés. Efecto de la temperatura

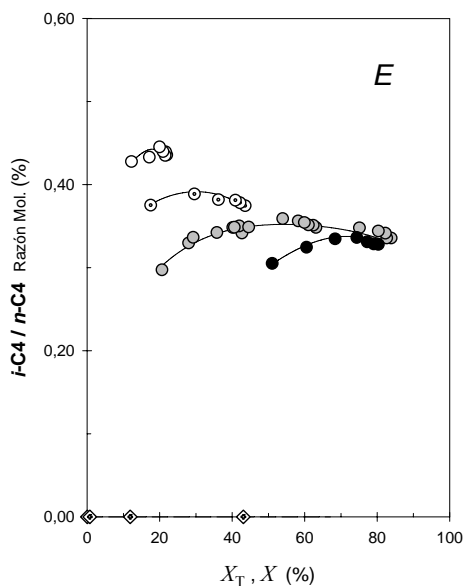


Figura 4.3.22 cont.II – Razones de interés. Efecto de la temperatura

4.3.1.7.2 Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua

Se va a estudiar, en este apartado, el efecto sobre el rendimiento y la selectividad de la presencia de diversas cantidades de agua durante el proceso reactivo. En las Figuras 4.3.23 y 4.3.24 se muestran tanto los rendimientos molares como las selectividades molares calculadas para una conversión del 70% de los productos mayoritarios obtenidos en el proceso de craqueo llevado a cabo a 923 K.

En estas condiciones de operación, los productos mayoritarios obtenidos siguen siendo el propileno y el etileno, seguidos del hidrógeno, propano y etano. El resto de compuestos presentan un comportamiento similar, en lo que se refiere a valores de rendimiento, al descrito previamente.

La presencia de distintas cantidades de agua en un experimento de craqueo, en las condiciones experimentales de este trabajo, no tiene un efecto significativo sobre los rendimientos. Para cualquier producto obtenido, las dos fracciones de vapor empleadas generan la misma curva. Además, los productos mayoritarios, propileno y etileno, no presentan diferencias significativas para dichas curvas con el empleo o no de agua en la reacción, por lo que tanto sus rendimientos como selectividades son independientes.

Algunos productos obtenidos con el craqueo protolítico, como el hidrógeno y el metano, se ven favorecidos por la ausencia de agua, mientras que los rendimientos de los alcanos lineales aumentan con la presencia de la misma. Este comportamiento podría deberse a una reducción del recraqueo de las parafinas lineales en presencia de vapor de agua como consecuencia del debilitamiento de los centros en estas condiciones. El *i*-butano y el *i*-pentano se encuentran muy influidos por la presencia de agua, disminuyendo su rendimiento y selectividad con la alimentación conjunta de la misma.

En la Figura 4.3.25 se han representado, a su vez, razones de interés obtenidas a partir de los distintos rendimientos determinados. Como puede apreciarse, la olefinicidad de la corriente gaseosa disminuye en presencia de vapor de agua, tal como muestran las razones propileno/propano (*A*) principalmente, y butenos/butanos (*D*), debido, fundamentalmente, al aumento de los alcanos lineales en presencia de la misma, como consecuencia de la citada reducción del recraqueo. A su vez, la gráfica (*B*) muestra claramente que en presencia de agua se inhiben las reacciones de transferencia de hidrógeno, corroborando así la disminución en el rendimiento y selectividad molar del *i*-butano e *i*-pentano que se da en presencia de esta. Se aprecia que dicha razón es mayor a bajos niveles de conversión, mientras que disminuye a medida que aumenta la conversión, como resultado de un incremento de las reacciones de transferencia de hidrógeno. La relación C1/*i*-butano también es superior en presencia de agua.

En estas condiciones, la reducción en el rendimiento de metano, como consecuencia de la reducción del recraqueo, es inferior a la reducción en el rendimiento de *i*-butano, como consecuencia de la mayor reducción de reacciones de transferencia de hidrógeno, fundamentalmente a bajos niveles de conversión.

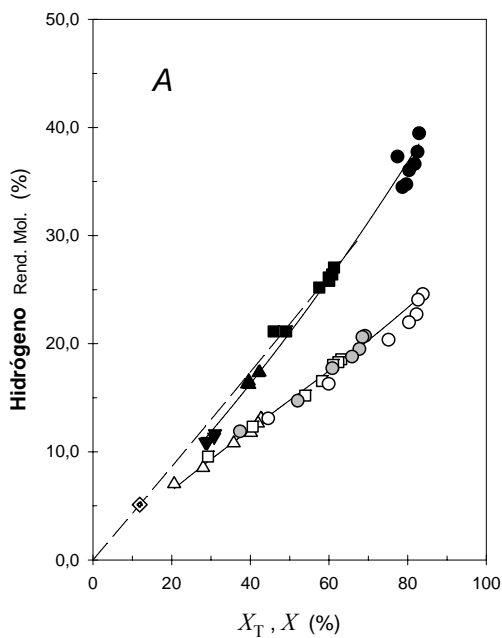


Figura 4.3.23 – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (▼,▲,■,●);

(11,77:1,00:2,78) (○); (8,99:1,00:5,55) (△,□,○)

Rendimiento en la conversión térmica (— —)

Rendimiento térmico en las condiciones de craqueo catalítico (◊)

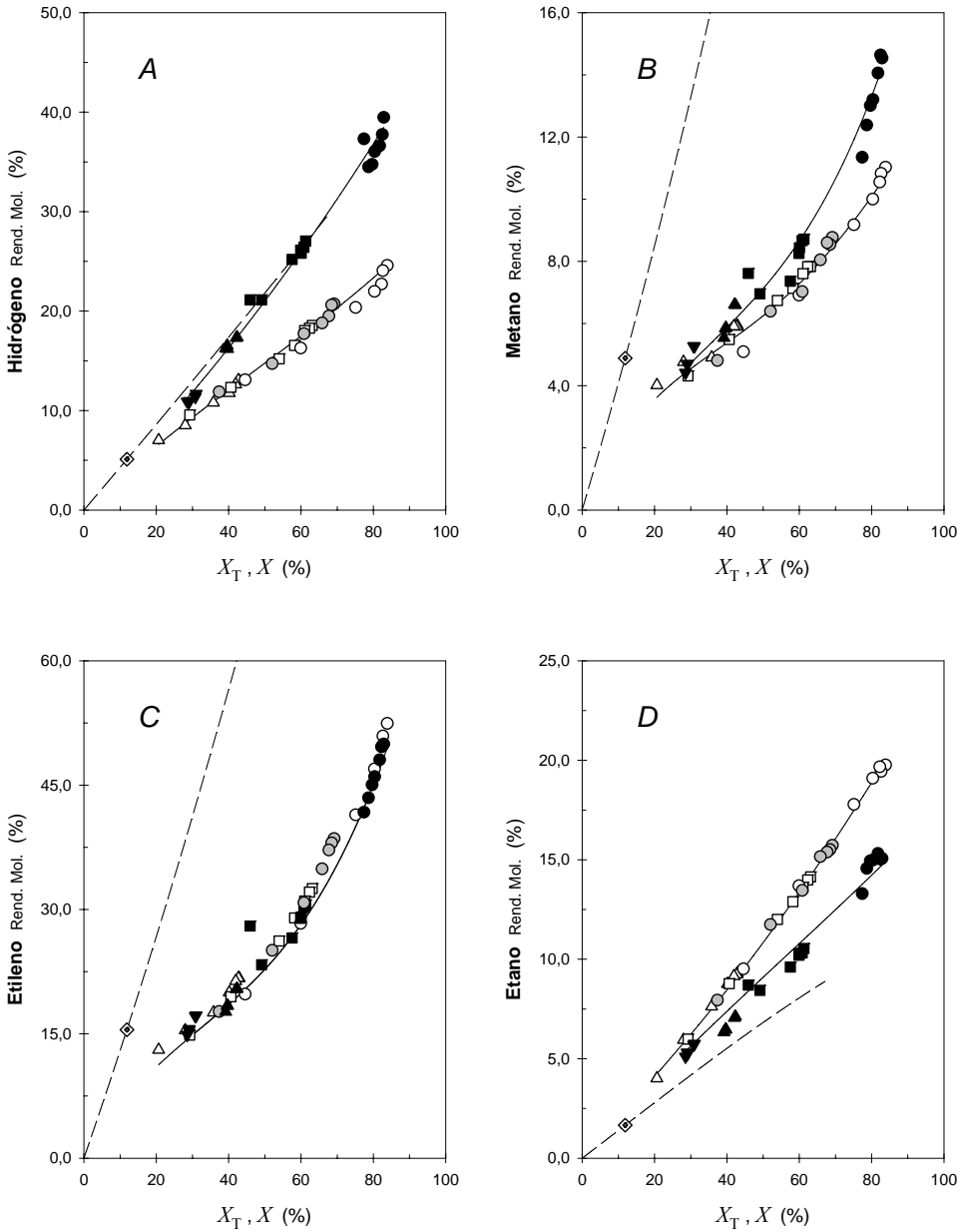


Figura 4.3.23 cont.1 – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

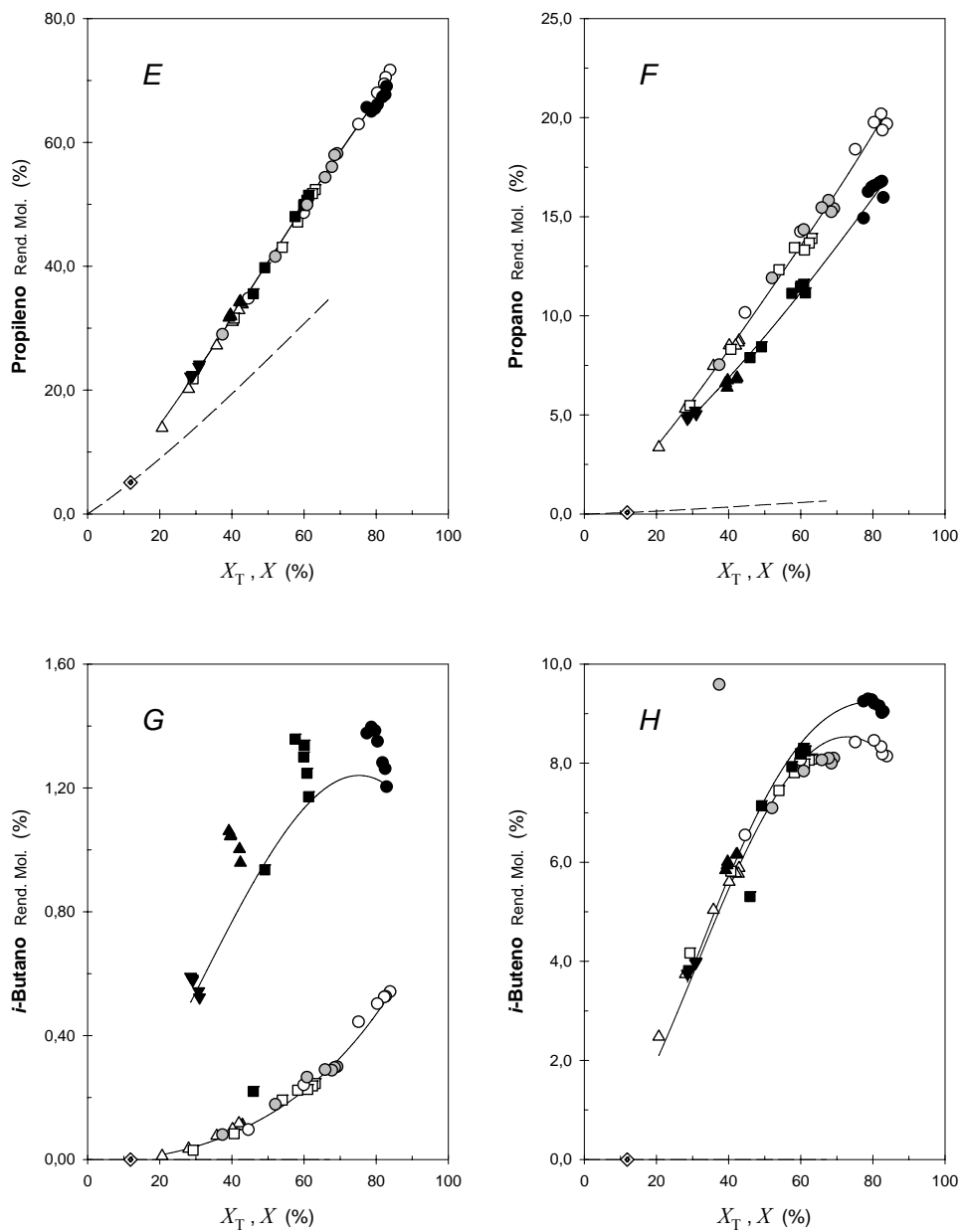


Figura 4.3.23 cont.II – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

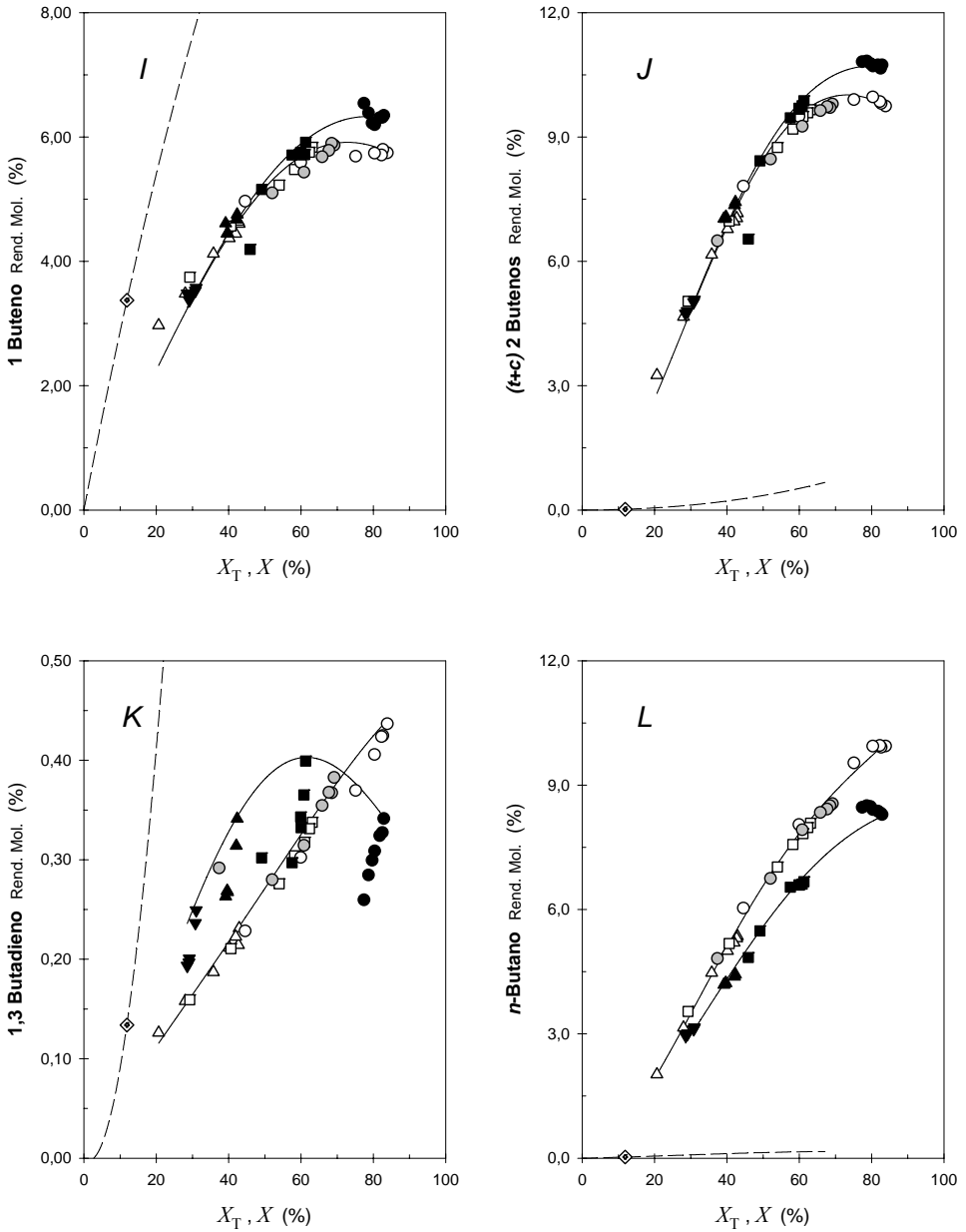


Figura 4.3.23 cont.III – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

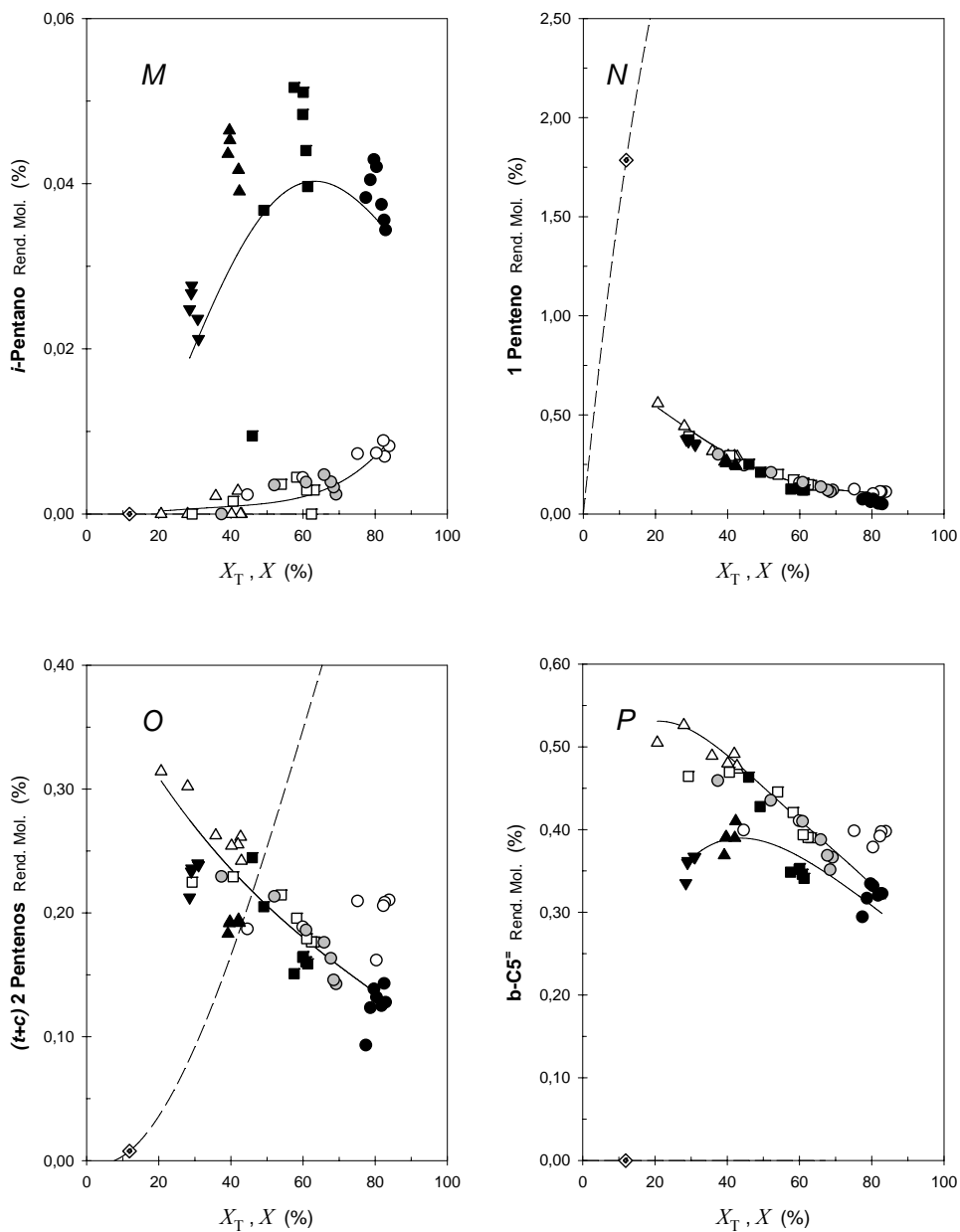


Figura 4.3.23 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

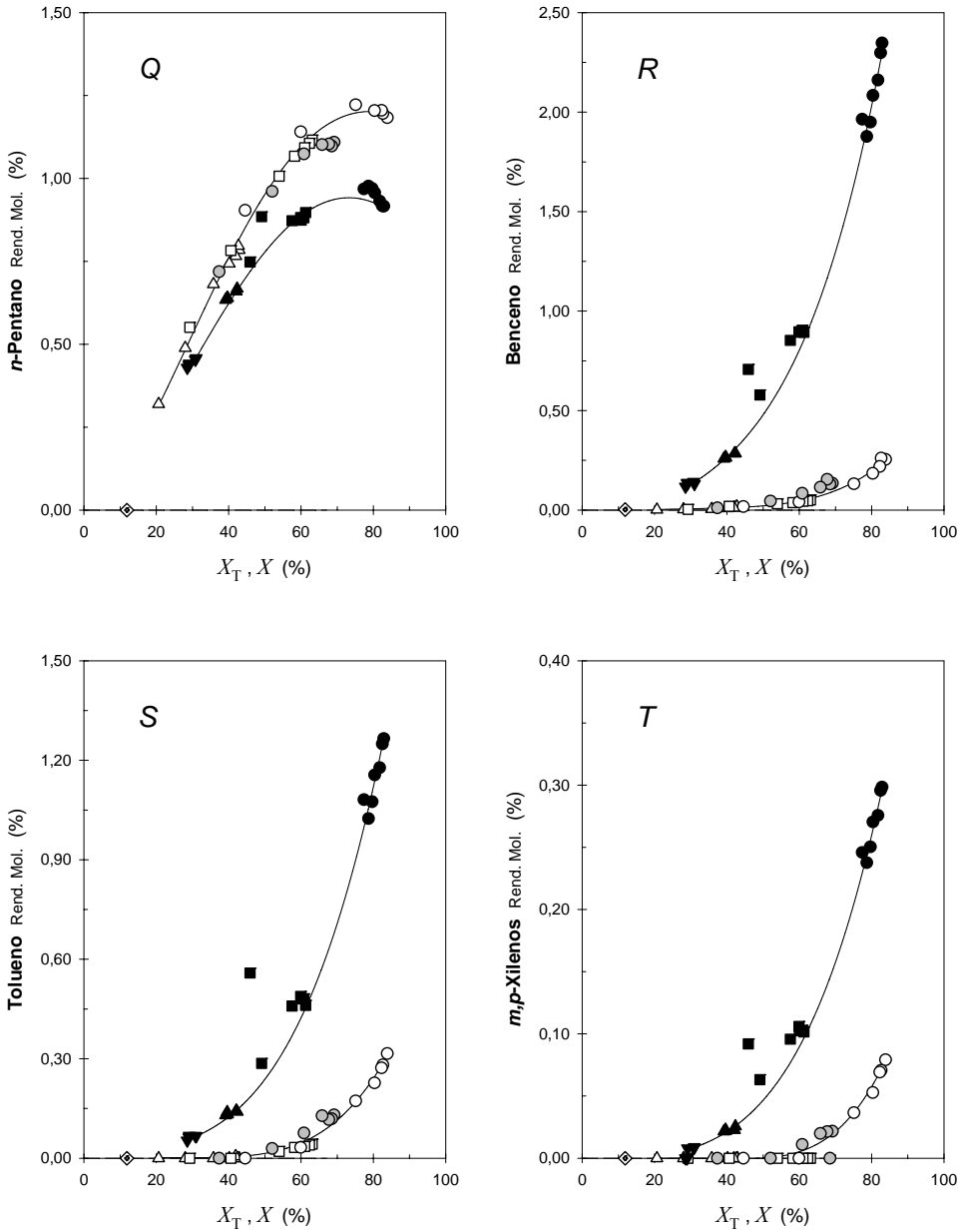


Figura 4.3.23 cont.V – Rendimientos molares. Efecto de la fracción molar de vapor

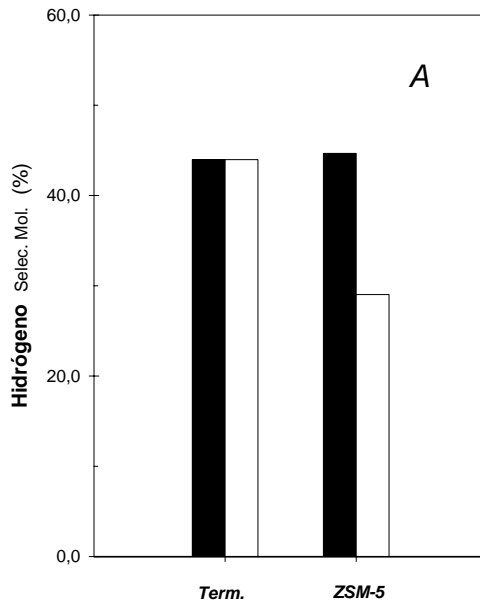


Figura 4.3.24 – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

X (Grado de conversión global): 70% // T /K: 923

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (■); (8,99:1,00:5,55) (□)

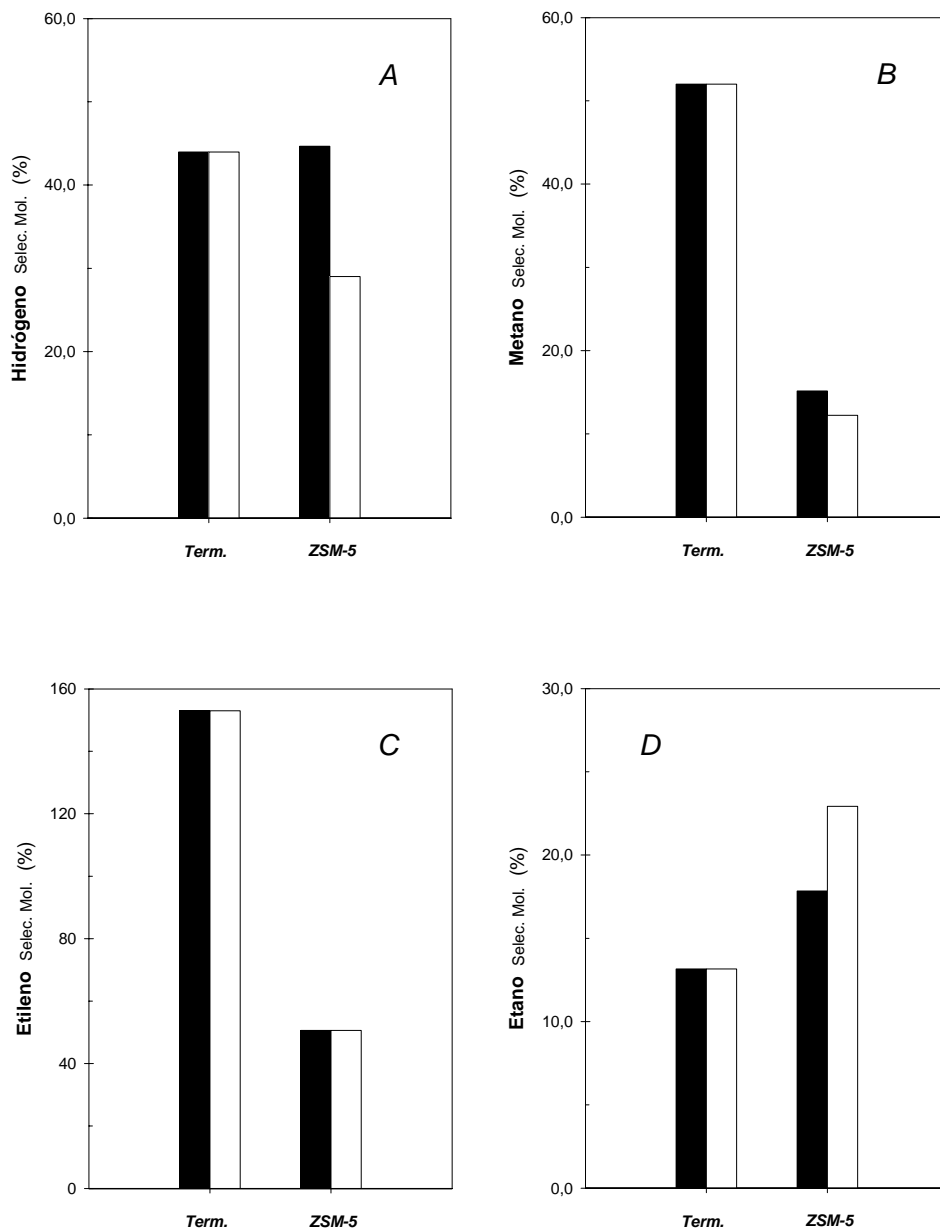


Figura 4.3.24 cont.1 – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

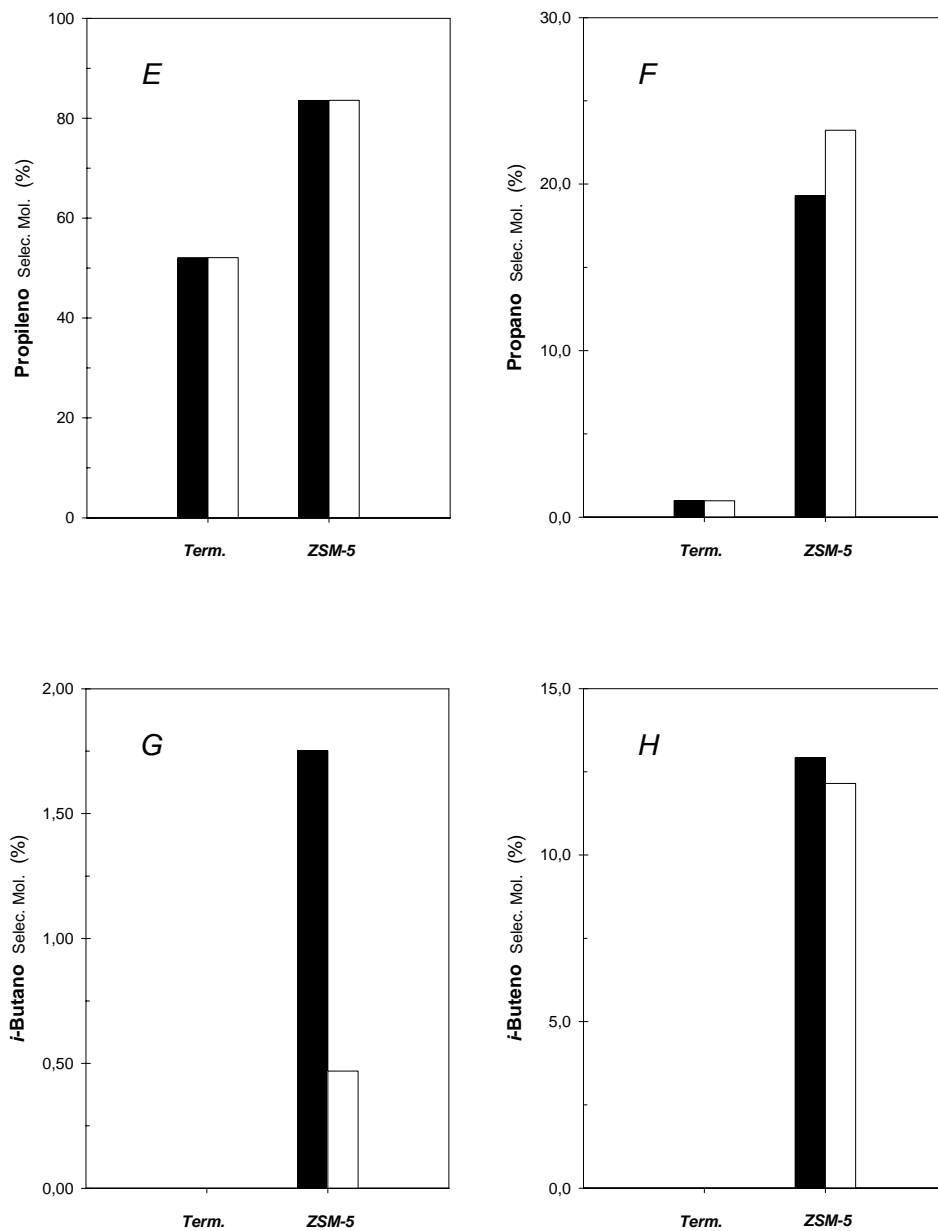


Figura 4.3.24 cont. II – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

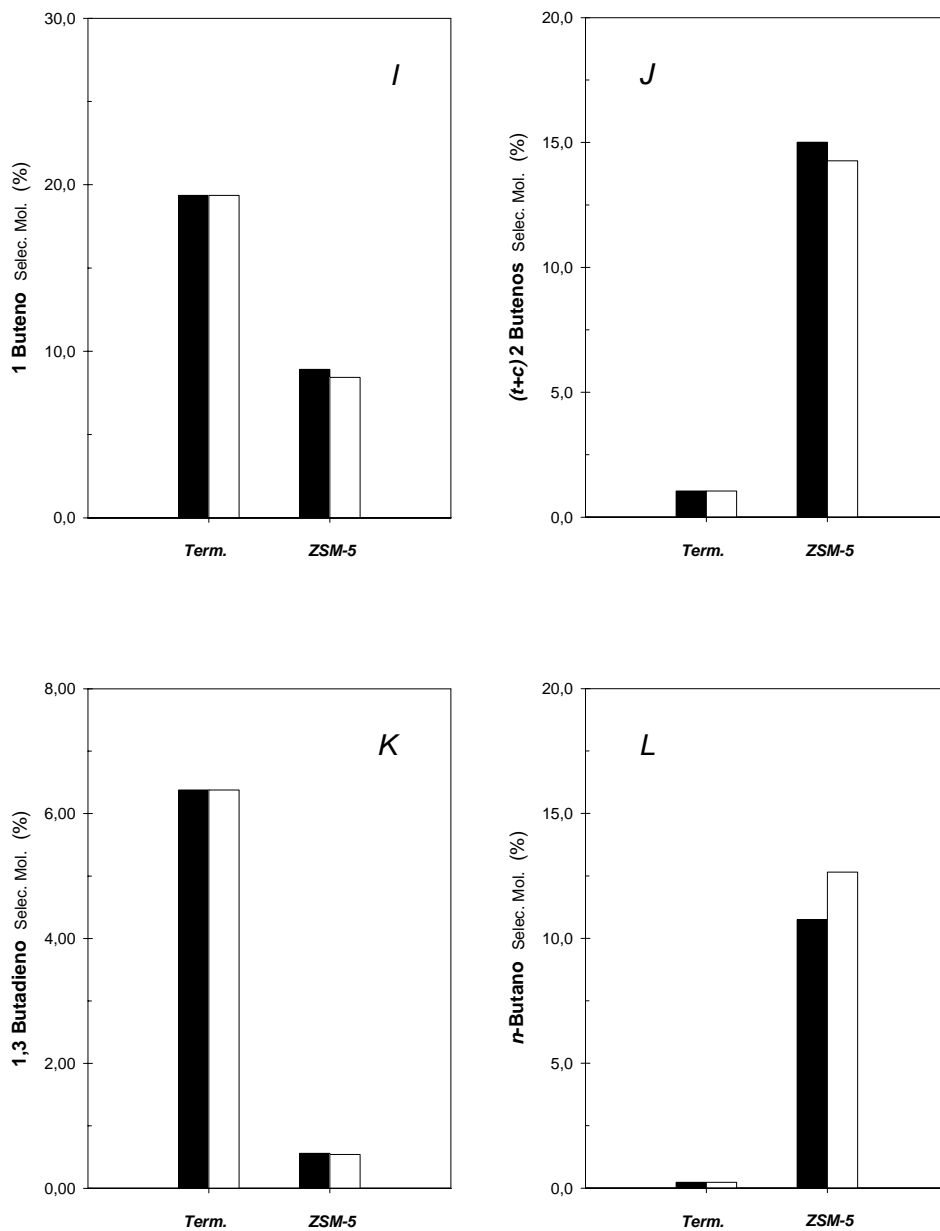
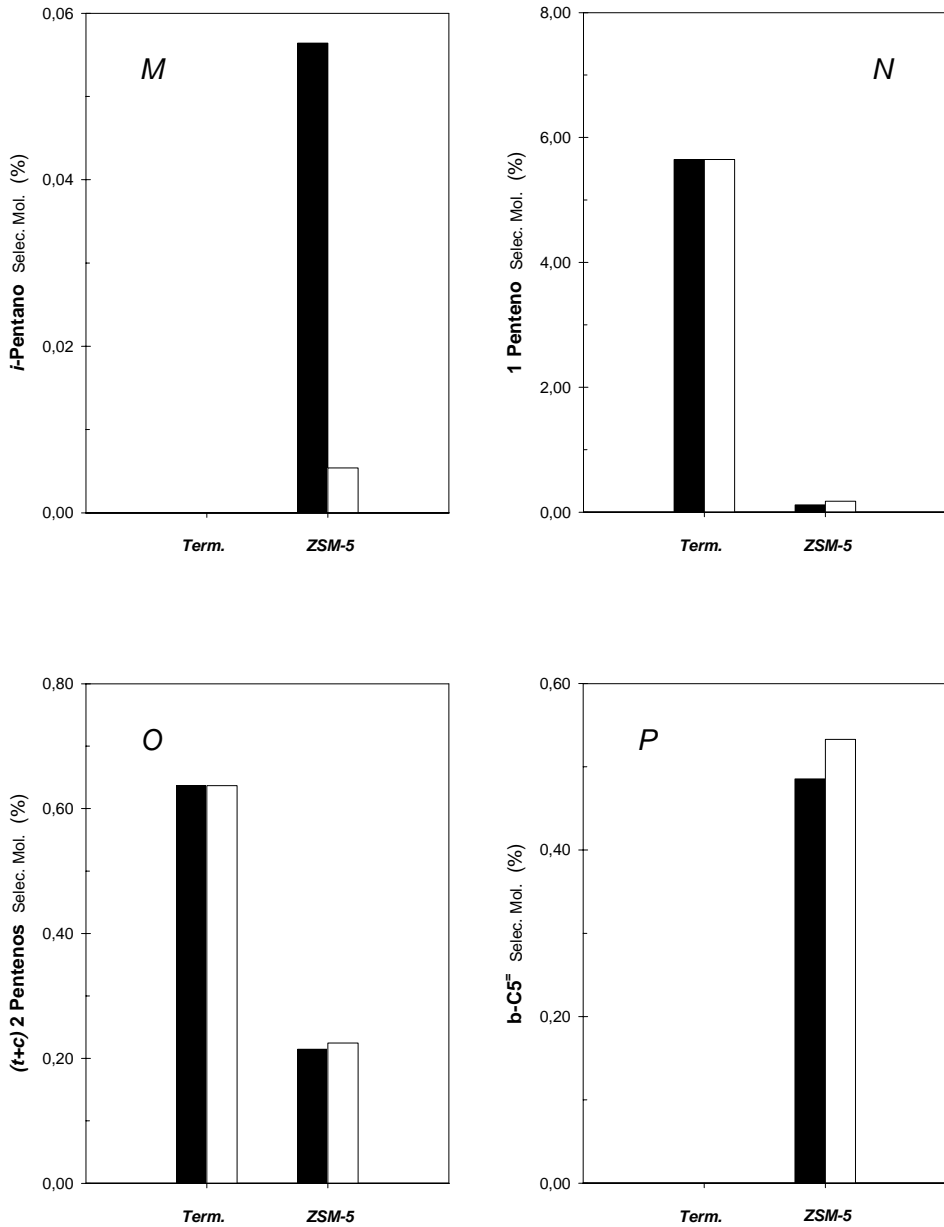


Figura 4.3.24 cont. III – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

Figura 4.3.24 *cont.IV* – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

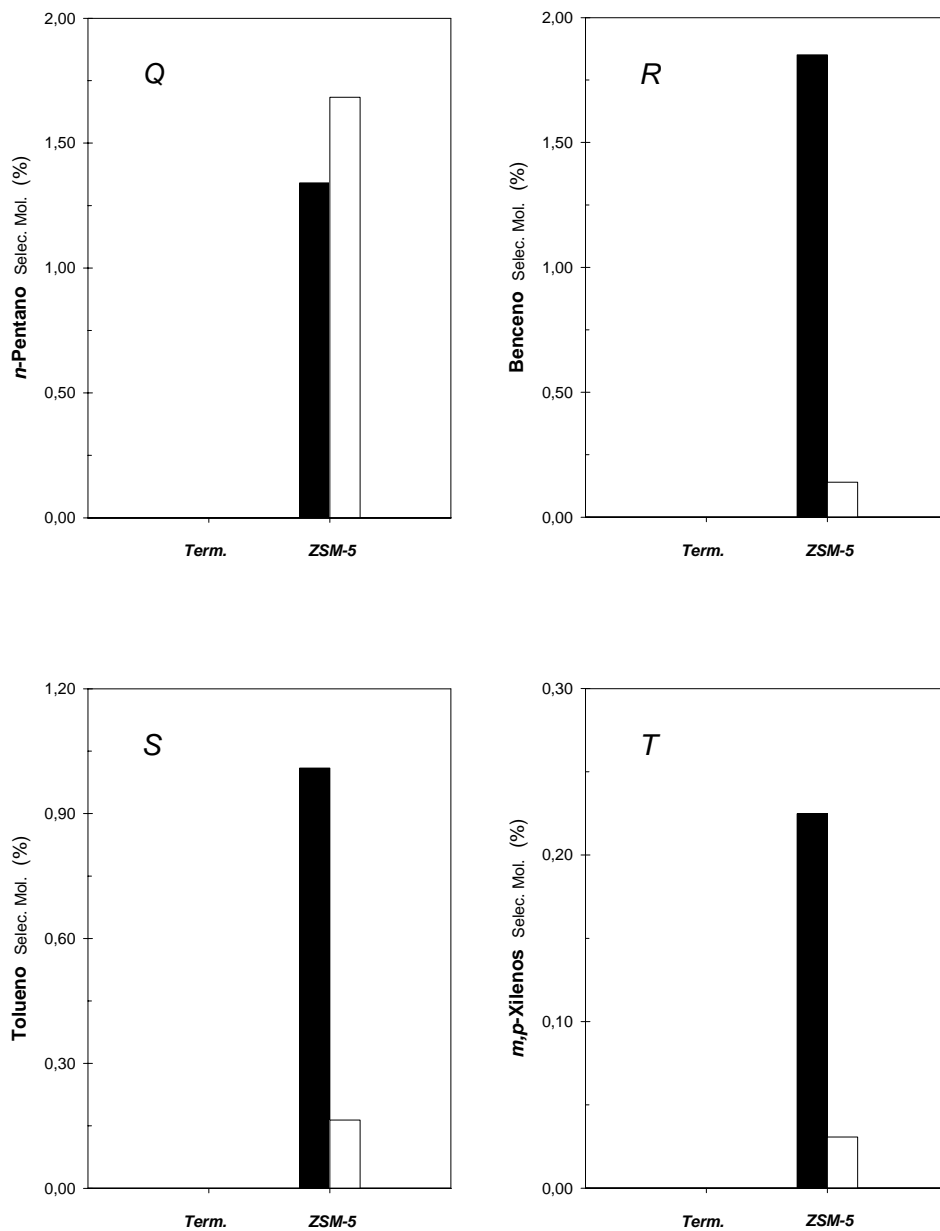


Figura 4.3.24 cont. V – Selectividades molares. Efecto de la fracción molar de vapor

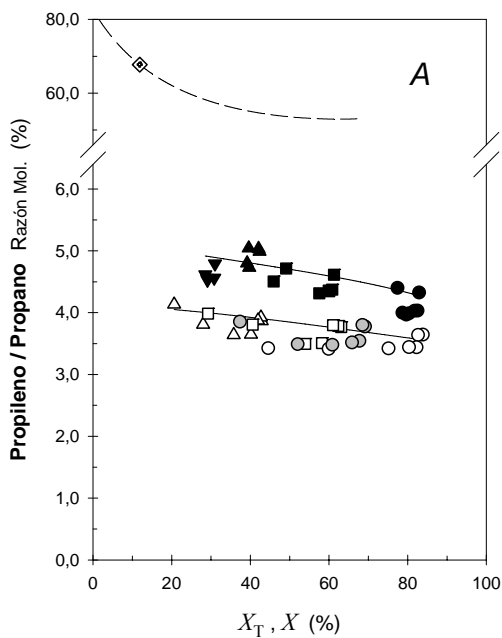


Figura 4.3.25 – Razones de interés. Efecto de la fracción molar de vapor

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (▼,▲,■,●);

(11,77:1,00:2,78) (○); (8,99:1,00:5,55) (△,□,○)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

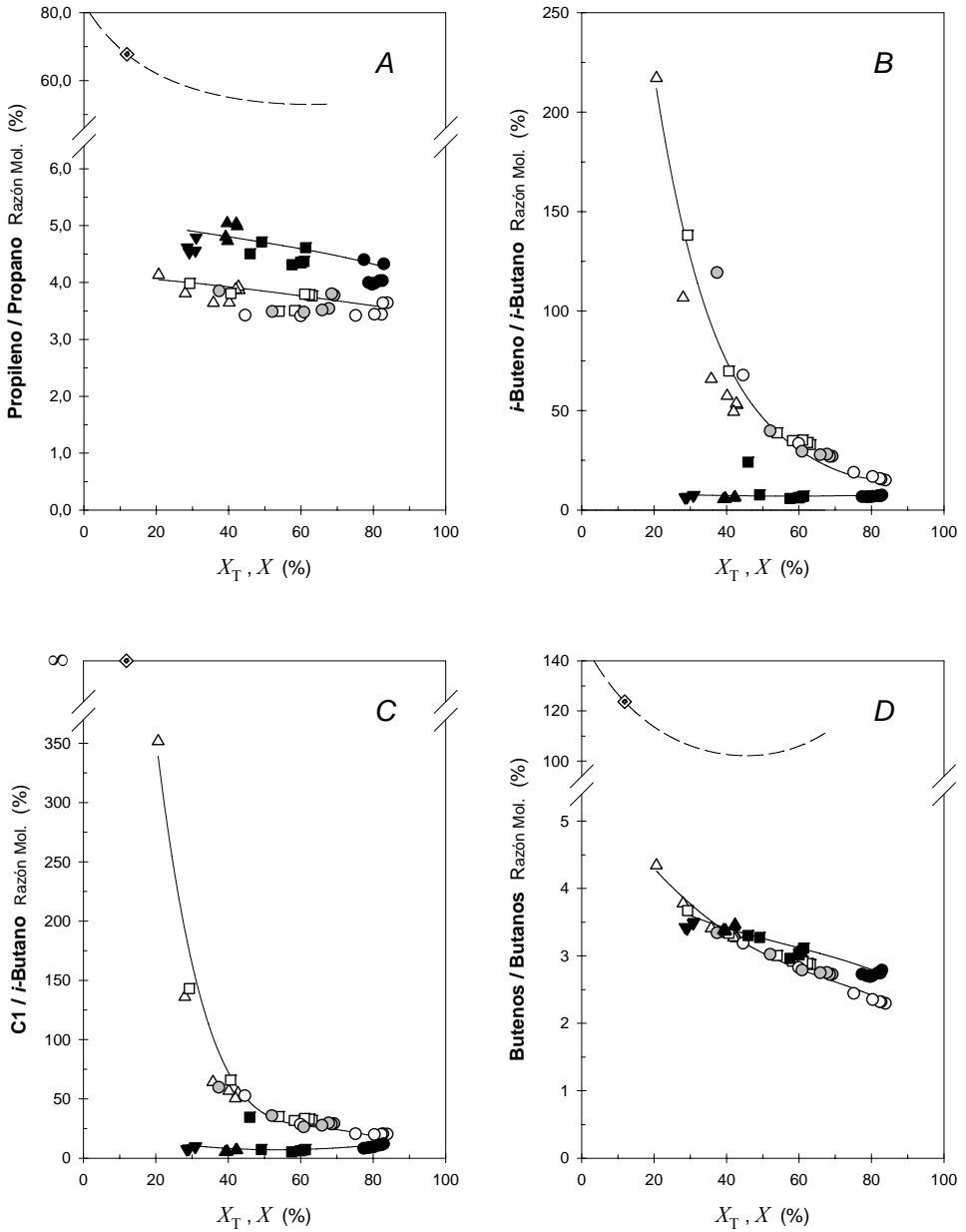


Figura 4.3.25 cont.1 – Razones de interés. Efecto de la fracción molar de vapor

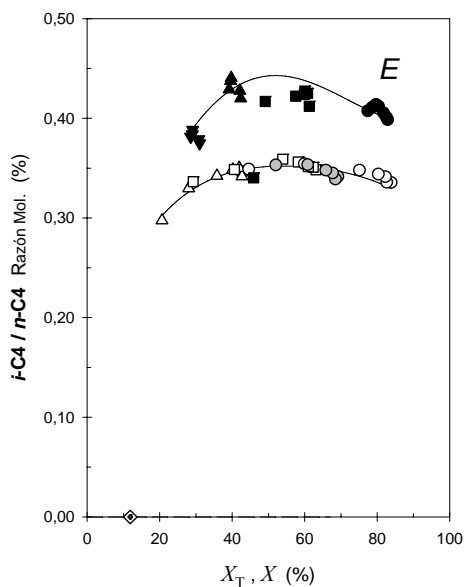


Figura 4.3.25 cont. II – Razones de interés. Efecto de la fracción molar de vapor

4.3.2 OTROS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

4.3.2.1 CATALIZADORES ZSM-5 CON DIFERENTE RELACIÓN Si/Al

El estudio del craqueo catalítico en presencia de vapor de agua desarrollado hasta el momento en esta investigación se ha centrado en la zeolita ZSM-5(3020). A continuación, se expone un estudio relativo a la influencia que la relación Si/Al presenta sobre el proceso de craqueo, llevado a cabo sobre diferentes alcanos lineales. Para ello, se han empleado distintos catalizadores zeolíticos de tipo ZSM-5. Las características generales de estos catalizadores han sido descritas en el Apartado 3.2.2 (Tabla 3.2.1).

4.3.2.1.1 Estudio de Actividad y Desactivación

Se han llevado a cabo distintos experimentos de craqueo, en presencia y

ausencia de agua, empleando n-heptano como reactante y tres zeolitas tipo ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al como catalizadores.

En la Tabla 4.3.3 se presentan los parámetros cinéticos y del modelo de desactivación, correspondientes a los distintos catalizadores ensayados a 923 K. En esta tabla puede observarse como los parámetros, tanto cinéticos como de desactivación, excepto k_{d_2} , disminuyen a medida que aumenta la relación Si/Al; si bien, la zeolita más desaluminizada de partida (ZSM-5(8020)) presenta los valores más diferenciados.

Tabla 4.3.3 – Parámetros cinéticos para ZSM-5 con diferente relación Si/Al a 923 K^a

Catalizador	k_{C_0} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	F_1	k_{d_1} /s ⁻¹	k_{d_2} /s ⁻¹
ZSM-5(3020)	3,27	0,392	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$
ZSM-5(5020)	3,09	0,326	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$
ZSM-5(8020)	2,26	0,066	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$

^a Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55

En cualquier caso, se observa en la Figura 4.3.26 como la velocidad de desaluminización inicial disminuye con la relación Si/Al, tal como han descrito algunos investigadores^{44,45}.

En esta última figura se ha representado el modelo de desactivación ajustado para los tres catalizadores. Otro hecho destacable, añadido al comportamiento de desactivación inicial que muestran los tres catalizadores, es el correspondiente al de los tiempos de reacción relativamente altos. Se puede observar como aparecen tres curvas similares, indicando un comportamiento análogo para los tres catalizadores llegados a un grado de desaluminización determinado.

Los valores de actividad inicial mostrados en la Tabla 4.3.3 indican el siguiente orden para los tres catalizadores: ZSM-5(3020) > ZSM-5(5020) > ZSM-5(8020). Por lo tanto, a medida que aumenta la relación Si/Al disminuye la actividad inicial. No obstante, si se intentan correlacionar estos resultados con los valores de acidez mostrados en la Tabla 3.2.1, basándose en aquellos valores obtenidos tras la etapa de

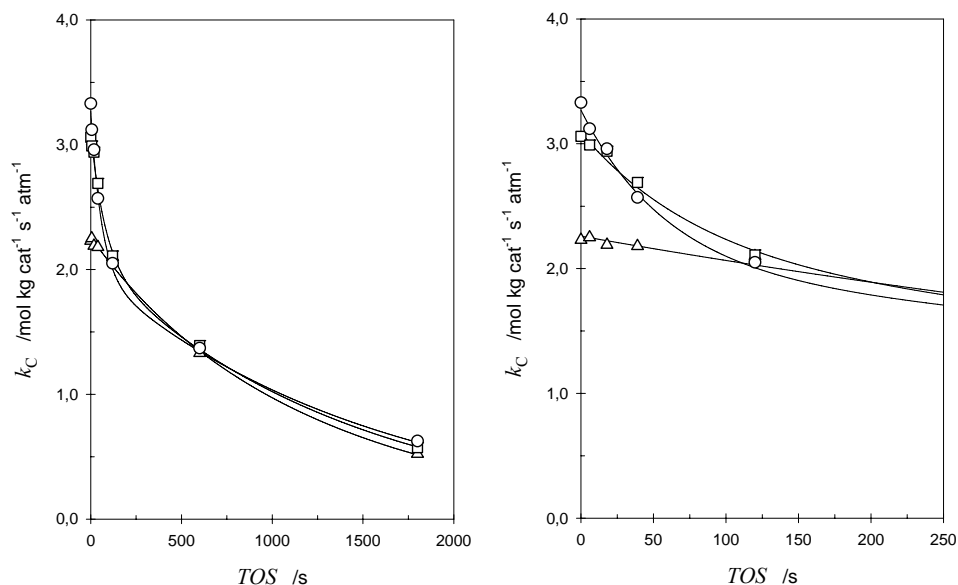


Figura 4.3.26 – Modelo de desactivación. Dependencia de la relación Si/Al a 923 K
Catalizador: ZSM-5(3020) (○); ZSM-5(5020) (□); ZSM-5(8020) (△)

acondicionamiento previa a la reacción, se puede inferir que la mayor actividad no se corresponde con la mayor acidez Brønsted dado que es la zeolita ZSM-5(5020) la que presenta los mayores valores. Sin embargo, es la ZSM-5(3020), la más activa inicialmente, la que presenta los mayores valores de acidez Lewis. Por ello puede pensarse que las distintas especies que generan este tipo de acidez deben de tomar parte activa en las etapas de craqueo, incrementando la actividad de dicha reacción, para llegar a superar la obtenida con la ZSM-5(5020). Asimismo, es posible que estas especies que aportan acidez Lewis se vean afectadas por la presencia de agua de una forma más intensa que el aluminio de red, lo que explicaría la mayor velocidad de desactivación observada sobre este catalizador. En la situación opuesta se encontraría la ZSM-5(8020), aquella con la menor cantidad de especies de aluminio de red y de extra-red y, por ende, aquella cuya velocidad de desaluminización es menor.

Otro aspecto relevante a tener en cuenta, con el fin de justificar la variación en el comportamiento observado, puede ser la importante diferencia en el tamaño del cristal que presentan estos catalizadores, diferenciándose la ZSM-5(8020) del resto con un tamaño de cristal notablemente superior. Se ha descrito como los grupos silanoles terminales, en la superficie externa del cristal, pueden tener un efecto importante de incremento en la velocidad de desaluminización⁴⁶. En este sentido, la ZSM-5(8020), con un mayor tamaño de cristal (menor superficie externa/gramo de catalizador), mostraría, tal como se ha observado, una velocidad de desaluminización menor.

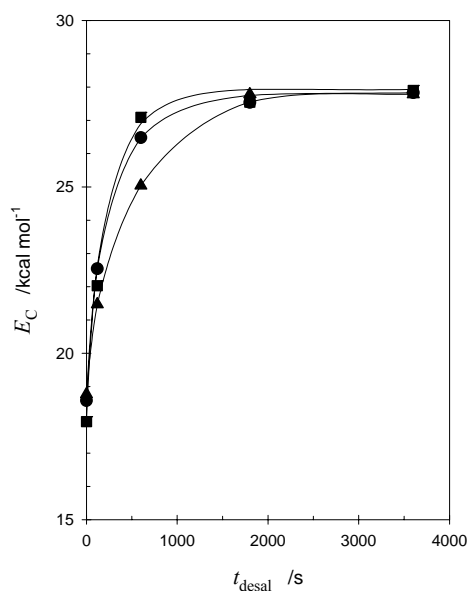


Figura 4.3.27 – Energía de activación aparente vs. t_{desal} . Efecto de la relación Si/Al
Catalizador: ZSM-5(3020) (●); ZSM-5(5020) (■); ZSM-5(8020) (▲)
Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00)

Finalmente, puede concluirse que las características de actividad de los centros de los tres catalizadores, para elevados tiempos de tratamiento con vapor, son similares. En estas circunstancias, la cantidad de aluminio de red ha descendido

notablemente y las propiedades de adsorción de los tres catalizadores se igualan. Esta afirmación puede comprobarse en los valores de acidez calculados para catalizadores que han sido sometidos a experimentos severos en presencia de agua y posteriormente regenerados (experimentos tipo c, Tabla 3.2.1). Así, en la Figura 4.3.27 se representan las energías de activación aparentes en función del tiempo de desaluminización con vapor. Estas han sido determinadas para experimentos en ausencia de vapor con el fin de evitar en este caso "enmascaramientos" por interacciones con las moléculas de agua. En ella puede observarse como, aun partiendo de valores de energías de activación algo diferentes, los valores finales a los que tienden son prácticamente idénticos para los tres catalizadores, alcanzando un valor límite aproximado de 27,8 kcal mol⁻¹.

4.3.2.1.2 Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua

Para este estudio se han realizado diversos experimentos, tanto en ausencia como en presencia de distintas proporciones de vapor de agua con el fin de determinar la actividad inicial de los diferentes catalizadores. En la Figura 4.3.28 puede observarse como afecta la relación Si/Al a dicha actividad inicial. Para cualquier proporción de vapor, el catalizador ZSM-5(3020) presenta mayor actividad que el resto. Tal como se ha descrito, este catalizador aun teniendo una acidez Brønsted total inferior a la mostrada por la ZSM-5(5020), la participación de su acidez Lewis, superior a la de los demás, debe de jugar un papel importante en la reacción de craqueo.

Asimismo, cabe destacar que, en ausencia de vapor, existe una importante diferencia de actividad inicial entre la ZSM-5(8020) y el resto de catalizadores. Este efecto podría atribuirse, en esta zeolita más desaluminizada, a una medida de actividad referenciada a la masa de catalizador, con un menor contenido de centros catalíticos por gramo de catalizador.

Por otra parte, puede observarse como una misma proporción de vapor no produce el mismo efecto de "inhabilitación" de centros (descrito en el Apartado 4.3.1.3 para la ZSM-5(3020)) para las diferentes relaciones Si/Al. Nuevamente, vuelve a observarse una clara diferencia entre la ZSM-5(8020) y el resto. Para esta zeolita la "inhabilitación" provocada por el agua es mucho menos

acusada que para el resto de zeolitas. Cabría pensar, en este sentido, que la fracción de actividad (F_1), aquella que se desactiva más rápidamente y que se encuentra en mayor medida en la zeolita de menor relación Si/Al (ZSM-5(3020)), está sometida a un mayor grado de "inhabilitación" por la presencia de agua.

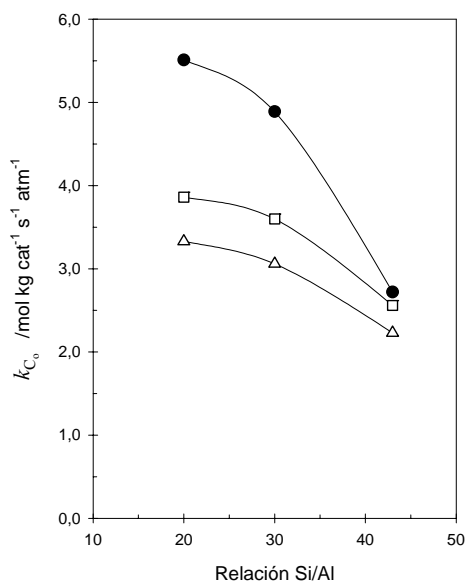


Figura 4.3.28 – Constante cinética inicial aparente vs. relación Si/Al a 923 K

Relación molar (He:HC:H₂O):(14,54:1,00:0,00) (●); (11,77:1,00:2,78) (□);
(8,99:1,00:5,55) (△)

En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que, además de lo argumentado, la zeolita ZSM-5(8020), siendo la más silíceas y por tanto la más hidrofóbica, así como aquella que presenta el tamaño de cristal mayor, podría presentar mayores dificultades de difusión del agua en el interior de su estructura, lo que redundaría también en una menor interacción del agua en esta zeolita.

4.3.2.1.3 *Estudio de la Longitud de Cadena de la Parafina Reactante*

Con el fin de llevar a cabo un estudio del efecto de la longitud de cadena de la parafina reactante, se han realizado múltiples experimentos, en presencia y ausencia de vapor de agua, utilizando como reactantes n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-decano y n-dodecano sobre catalizadores ZSM-5(3020) y ZSM-5(8020) a 923 K.

En la Figura 4.3.29 se han representado las constantes cinéticas aparentes iniciales para el craqueo catalítico y térmico en función del número de átomos de carbono (CN) de la molécula reactante.

Se puede observar, tal como se describe en la literatura, que dicha constante se incrementa con la longitud de cadena del alcano, merced a su mayor facilidad de craqueo, y justificado por algunos autores por el aumento de la entalpía de adsorción con la longitud de la cadena^{17,47,48,49}. Este postulado ha sido corroborado mediante cálculos teóricos, los cuales sugieren que la energía de activación intrínseca para el craqueo monomolecular es independiente del hidrocarburo y para el que la constante cinética aparente únicamente depende de la entalpía de adsorción^{50,51}.

En esta figura puede observarse como la constante cinética aparente inicial es distinta, como ya se ha descrito, para el n-heptano, dependiendo de la presencia o no de vapor de agua. No obstante, esta diferencia depende, a su vez, de la propia longitud de la cadena. Así, para moléculas de cadena corta como el n-pentano, más difícilmente craqueables, en las que para su craqueo participarán en mayor medida los centros ácidos más fuertes, que son los menos "entorpecidos" por la presencia de vapor, la constante acusará en menor medida la presencia de vapor. En el otro extremo, para cadenas más largas, tal como el n-dodecano, más fácilmente craqueables, la mayor parte de los centros aun "entorpecidos" por el vapor serán capaces de craquear dicha molécula, de forma que la diferencia será también menos importante.

En este sentido, para un catalizador como la ZSM-5(8020) con una mayor proporción de centros ácidos más fuertes, o una menor distribución hacia centros más débiles, por lo tanto menos "entorpecidos" relativamente, la desviación entre las dos curvas resultaría menor, tal como puede comprobarse en la Figura 4.3.29B.

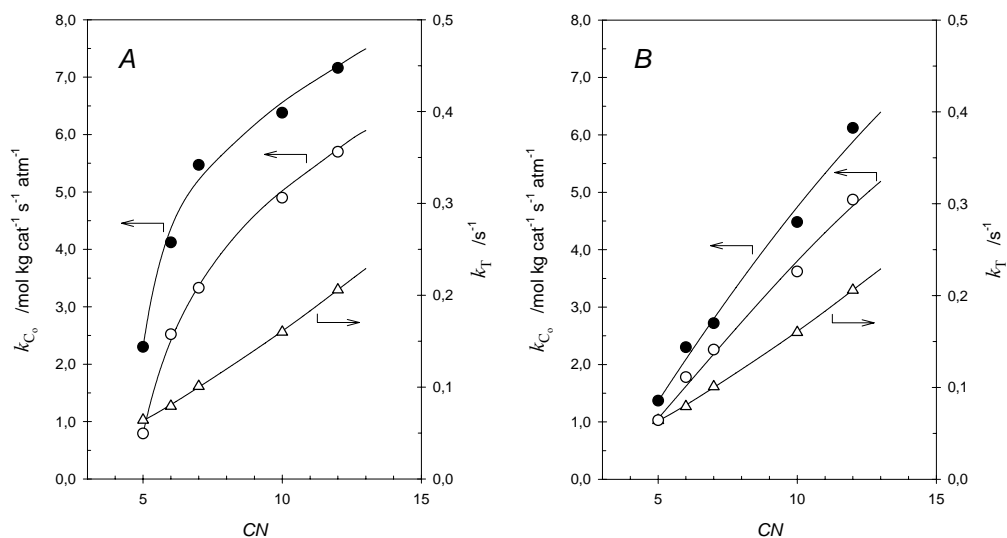


Figura 4.3.29 – Constantes cinéticas a 923 K, térmica y catalítica aparente, vs. CN
 Catalizador: ZSM-5(3020) (A); ZSM-5(8020) (B)
 Relación molar (He:HC:H₂O): 14,54:1,00:0,00 (●); 8,99:1,00:5,55 (○,△)

Finalmente, cabe resaltar que Corma y sus colaboradores⁵² han demostrado que el craqueo de n-decano resulta ser un test sensible para poder observar la presencia de centros ácidos fuertes en baja concentración. Acorde con los resultados obtenidos en este apartado, el estudio comparativo del craqueo en ausencia y presencia de vapor puede constituir en sí un procedimiento de diferenciación de fuerzas de centros. Cuanto menor diferencia exista entre ambos ensayos más evidente será la existencia de centros más fuertes, lo cual se hace más patente cuanto más corta es la longitud de la cadena del n-alcano, efecto válido para el propio n-decano.

4.3.2.2 CATALIZADOR IM-5

Esta zeolita fue sintetizada por primera vez en el Institut Français du Pétrole⁵³ (IFP) y ha sido suministrada para esta investigación por el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC. Las características de dicha zeolita han sido descritas en el Apartado 3.2.3 (Tabla 3.2.2). Atendiendo a las propiedades de este catalizador, se le considera un perfecto candidato para llevar a cabo reacciones de craqueo con el fin de incrementar la producción de olefina ligera⁵⁴, considerado este uno de los objetivos primordiales de esta tesis.

4.3.2.2.1 Estudio del Efecto de la Temperatura

En la Tabla 4.3.4 se muestran los parámetros de ajuste obtenidos para este catalizador en reacciones de craqueo en presencia de agua, a distintas temperaturas y empleando como parafina reactante n-heptano.

Tabla 4.3.4 – Parámetros cinéticos para IM-5 a diferentes temperaturas^a

Catalizador	T /K	k_{C_0} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	F_1	k_{d_1} /s ⁻¹	k_{d_2} /s ⁻¹
IM-5	773	2,43	0,142	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$
	843	4,03	0,179	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$
	923	5,92	0,329	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$
	973	7,72	0,427	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$8,27 \cdot 10^{-4}$

^a Relación molar (He:HC:H₂O): 8,99:1,00:5,55

Si se comparan los resultados obtenidos con aquellos presentados para la zeolita ZSM-5(3020) (Tabla 4.3.1) se aprecia como la zeolita IM-5 presenta mayor actividad inicial para todas las temperaturas ensayadas, mostrándose como un catalizador más activo para el craqueo. En la Figura 4.3.30 se han representado las variaciones de las constantes cinéticas aparentes iniciales para ambos catalizadores en experimentos con presencia de agua. En ella puede apreciarse como las diferencias de actividad son mayores a bajas temperaturas. La energía de activación aparente de craqueo para la IM-5 resulta ser de 8,3 kcal mol⁻¹, prácticamente constante en todo el

rango de temperaturas. Este valor resulta ser netamente inferior a los valores obtenidos para la ZSM-5(3020) (14,9 kcal mol⁻¹ para el rango de mayor temperatura y 13,7 kcal mol⁻¹ para el de menor temperatura, Apartado 4.3.1.3). Estos resultados ponen de manifiesto que, probablemente, la zeolita IM-5 no solo tenga una distribución de centros más homogénea que la zeolita ZSM-5(3020) sino que dichos centros también presentarán una mayor fuerza (mayor calor de adsorción).

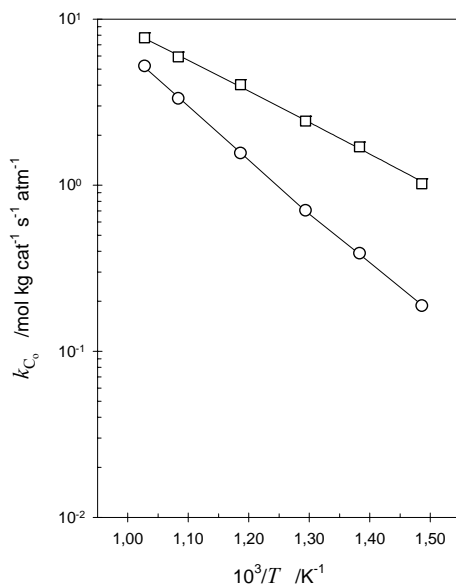


Figura 4.3.30 – Gráfico de Arrhenius. Comparativa IM-5 vs. ZSM-5(3020)

Catalizador: IM-5 (□); ZSM-5(3020) (○)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

Por otra parte, se han representado en la Figura 4.3.31 las curvas de desactivación correspondientes al modelo cinético ajustado (Tabla 4.3.4). El modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente la evolución de la actividad catalítica con el tiempo de reacción. Se pueden observar, nuevamente, efectos contrapuestos en el comportamiento; a medida que se aumenta la temperatura de reacción aumenta la actividad inicial, sin embargo también lo hace la velocidad de desactivación por desaluminización. En este catalizador este efecto se magnifica, ya que la curva de

actividad a mayor temperatura acaba cruzándose claramente, incluso, con la de menor temperatura, llegando a presentar, relativamente pronto, una menor actividad que la de menor temperatura.

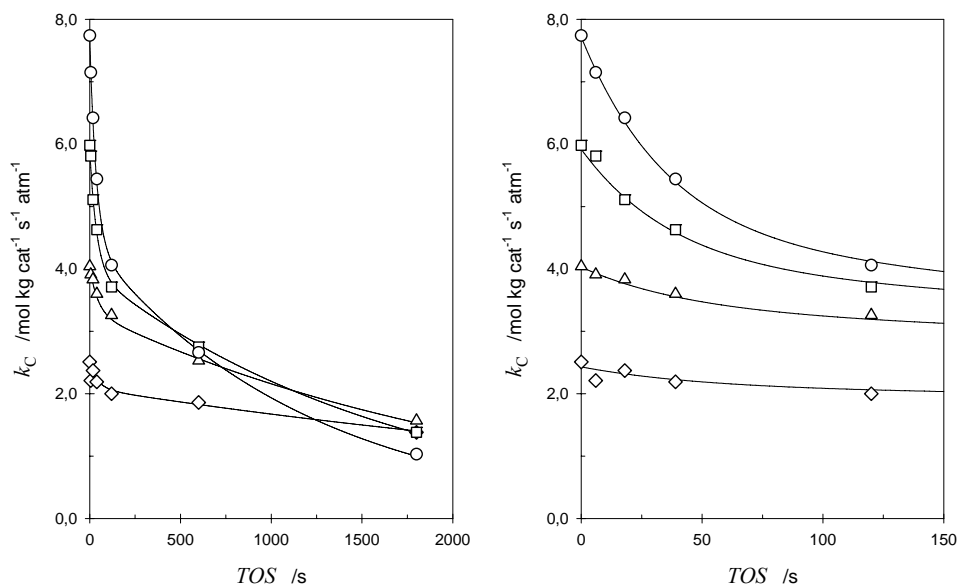


Figura 4.3.31 – Constante de velocidad catalítica aparente (k_C) vs. TOS

T / K : 773 (\diamond); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

De forma análoga al procedimiento desarrollado para la zeolita ZSM-5(3020) (Aparatado 4.3.1.5.2), una vez determinadas las constantes de desactivación a diferentes temperaturas, se puede determinar la energía de activación aparente de este proceso. Así, en la Figura 4.3.32 se presenta el gráfico de Arrhenius para la determinación de estas energías para los dos procesos de desactivación contemplados. Los valores obtenidos son de 2,6 kcal mol⁻¹ y de 9,5 kcal mol⁻¹ para los procesos de mayor (k_{d_1}) y menor (k_{d_2}) velocidad de desactivación, respectivamente. Si se comparan los valores obtenidos con los correspondiente a la zeolita ZSM-5(3020) se observa como la zeolita IM-5 presenta un valor marcadamente inferior para los

centros que se desactivan más rápidamente (k_{d_1}), dando cuenta, nuevamente, de la existencia de centros más activos (más fuertes) incluso para la reacción de su propia desaluminización.

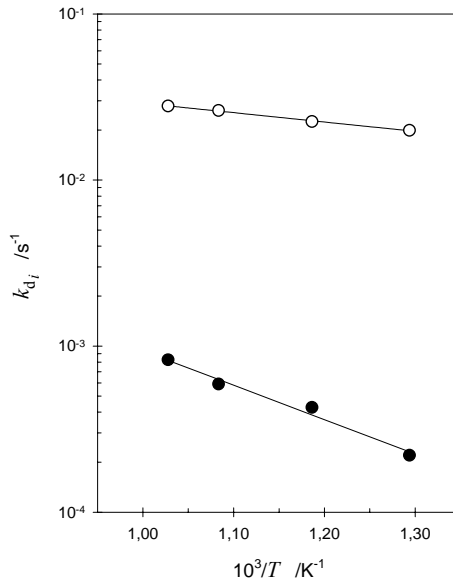


Figura 4.3.32 – Gráfico de Arrhenius para la desactivación. IM-5

Constantes cinéticas de desactivación: k_{d_1} (○); k_{d_2} (●)

En lo que hace referencia a la evolución del proceso de desactivación, la gran pérdida de actividad sufrida por este catalizador a elevada temperatura podría hacer pensar que, aunque parta de una mayor actividad inicial que la zeolita ZSM-5(3020), durante la etapa de reacción pueda llegar a tener una actividad menor. Para estudiar tal comparativa, se ha representado en la Figura 4.3.33 el comportamiento de desactivación de estos dos catalizadores para las dos mayores temperaturas de reacción ensayadas (923 K – 973 K). Puede apreciarse como, durante el tiempo de reacción experimental, no se produce en ningún instante el cruce de ambas curvas. Por lo tanto puede concluirse que, incluso en condiciones severas, la zeolita IM-5 se

muestra no solo inicialmente sino también temporalmente más activa que la zeolita ZSM-5(3020).

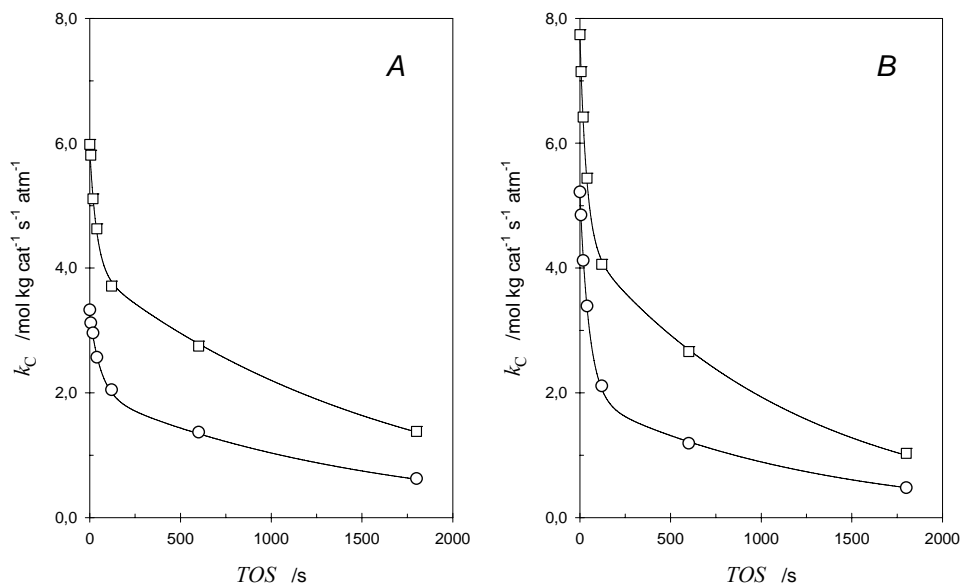


Figura 4.3.33 – Constante cinética catalítica aparente (k_C) vs. TOS

T /K: 923 (A); 973 (B)

Catalizador: IM-5 (\square); ZSM-5(3020) (\circ)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

4.3.2.2.2 Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la fracción molar de vapor de agua sobre la actividad catalítica de este catalizador, se han realizado diferentes experimentos de craqueo de n-heptano con distintas fracciones molares de vapor de agua a 923 K. En la Tabla 4.3.5 se presentan los resultados del ajuste del modelo. Asimismo, en la Figura 4.3.34 se han representado los datos experimentales junto con las curvas de ajuste.

Tabla 4.3.5 – Parámetros cinéticos para diferentes relaciones de vapor a 923 K

Catalizador	Relación molar ^a	k_{C_0} /mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	F_1	k_{d_1} /s ⁻¹	k_{d_2} /s ⁻¹
IM-5	14,54:1,00:0,00	6,23	0,182	$8,12 \cdot 10^{-2}$	$7,97 \cdot 10^{-5}$
	11,77:1,00:2,78	6,11	0,137	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$
	8,99:1,00:5,55	5,92	0,329	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$

^a Relación molar (He:HC:H₂O)

El comportamiento mostrado por este catalizador respecto a la inhibición de su actividad inicial por el agua (Tabla 4.3.5 y Figura 4.3.34) es muy similar al obtenido con la ZSM-5(8020) (Apartado 4.3.2.1.2). El agua, para ambos catalizadores, tiene un efecto reducido sobre los valores iniciales. Nuevamente, este hecho puede dar cuenta de la existencia de centros catalíticos más fuertes en este catalizador que en las zeolitas ZSM-5(3020) y ZSM-5(5020), al igual que se argumentaba para el catalizador ZSM-5(8020); así, estos centros fuertes resultan menos “inhibidos” por la presencia de agua.

Como puede observarse en la Tabla 4.3.5, la presencia de agua incrementa el valor de las constantes cinéticas de desactivación, así como el de la fracción de actividad que se desaluminiza más rápidamente. Cabe destacar, sin embargo, que el valor de esta fracción evaluado en ausencia de agua es anormalmente alto. En este sentido, debe considerarse que, tal como se discutió para la zeolita ZSM-5 en ausencia de vapor de agua, también para este catalizador, la desactivación viene producida por la deposición de coque sobre el catalizador y no por un efecto de desaluminización. Este efecto de desactivación inicial por deposición de coque, en ausencia de vapor, es más considerable para la IM-5 que para la ZSM-5(3020), tal vez como consecuencia de su mayor actividad y de su topología estructural, más permisiva para las reacciones bimoleculares conducentes a la formación de coque⁵⁴.

En la Figura 4.3.34 puede observarse como, en ausencia de agua, existe inicialmente una pérdida significativa de actividad y posteriormente dicha actividad decrece de forma mucho más paulatina. Por su parte, la presencia de agua dificulta la deposición de coque sobre el catalizador aunque, por el contrario, desactiva el catalizador por desaluminización. Con proporciones intermedias de vapor de agua, en

los primeros instantes de la reacción, el efecto positivo que contrarresta la deposición de coque predomina sobre el efecto negativo de la desaluminización, con lo que la actividad, en estas condiciones, resulta beneficiada por la presencia de agua.

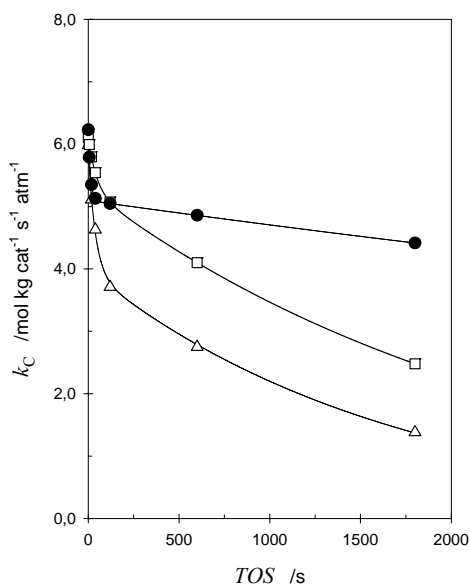


Figura 4.3.34 – Modelo de desactivación. Efecto de la fracción molar de vapor a 923 K
 Relación molar (He:HC:H₂O): (14,54:1,00:0,00) (●); (11,77:1,00:2,78) (□);
 (8,99:1,00:5,55) (△)

4.3.2.2.3 Optimización de Variables de Operación

Tal como se ha discutido para los catalizadores de tipo ZSM-5 y también, ahora, para el catalizador IM-5, las distintas variables de operación presentan efectos diversos, en ocasiones contrapuestos, sobre la actividad del catalizador. Con el fin de poder seleccionar aquellas condiciones más adecuadas, se procederá de igual forma como se ha hecho con la ZSM-5; se determinará una conversión media para el periodo de reacción considerado, optimizando, con respecto a esta, dichas variables de operación.

En la Figura 4.3.35 se ha representado esta optimización en función de la temperatura de reacción. Puede observarse como a medida que el tiempo de reacción aumenta la temperatura óptima se desplaza hacia valores inferiores, como una consecuencia directa del incremento de las velocidades de desactivación que se alcanzan al aumentar la temperatura. Asimismo, se puede apreciar como esta temperatura óptima es inferior a la correspondiente para la zeolita ZSM-5(3020) (Figura 4.3.17).

Por otra parte, en la Figura 4.3.36 se ha representado la dependencia de la conversión con el tiempo másico empleado, a distintas temperaturas. Tal como sucedía con la ZSM-5(3020), no existe, para cada temperatura, un óptimo en el tiempo másico a emplear. Sin embargo, puede observarse que, con respecto a la zeolita ZSM-5(3020) (Figura 4.3.18), la zeolita IM-5 es claramente más activa.

Finalmente, en la Figura 4.3.37 se ha reproducido el efecto de la fracción molar de vapor de agua sobre la actividad de la zeolita IM-5. Nuevamente puede desprenderse de los resultados que la presencia de agua disminuye la conversión acumulada obtenida, por lo que el empleo de agua debe quedar justificado por otros condicionantes, tanto reactivos como operacionales, y no solo por la conversión alcanzada del alimento. En cualquier caso, puede observarse como este catalizador, no solo se muestra inicialmente más activo que la zeolita ZSM-5(3020), sino que también soporta de forma más eficaz la desactivación por la presencia de agua (Figura 4.3.19).

De los resultados obtenidos puede concluirse que la zeolita IM-5 se presenta como un prometedor catalizador de craqueo, siendo más activa, inicial y temporalmente, que la zeolita ZSM-5(3020) aún en presencia de vapor de agua.

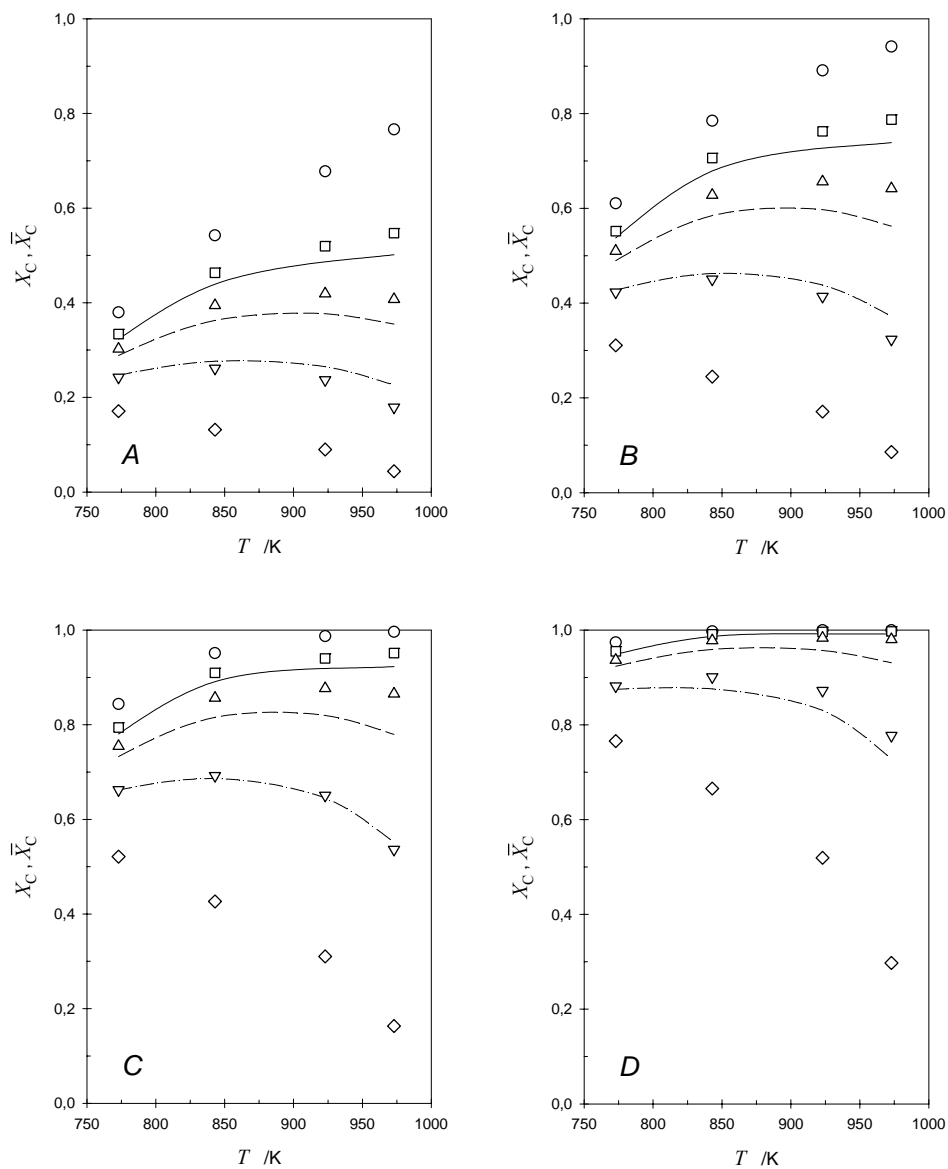


Figura 4.3.35 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. T

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,2 (A); 0,4 (B); 0,8 (C); 1,6 (D)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-·-·)

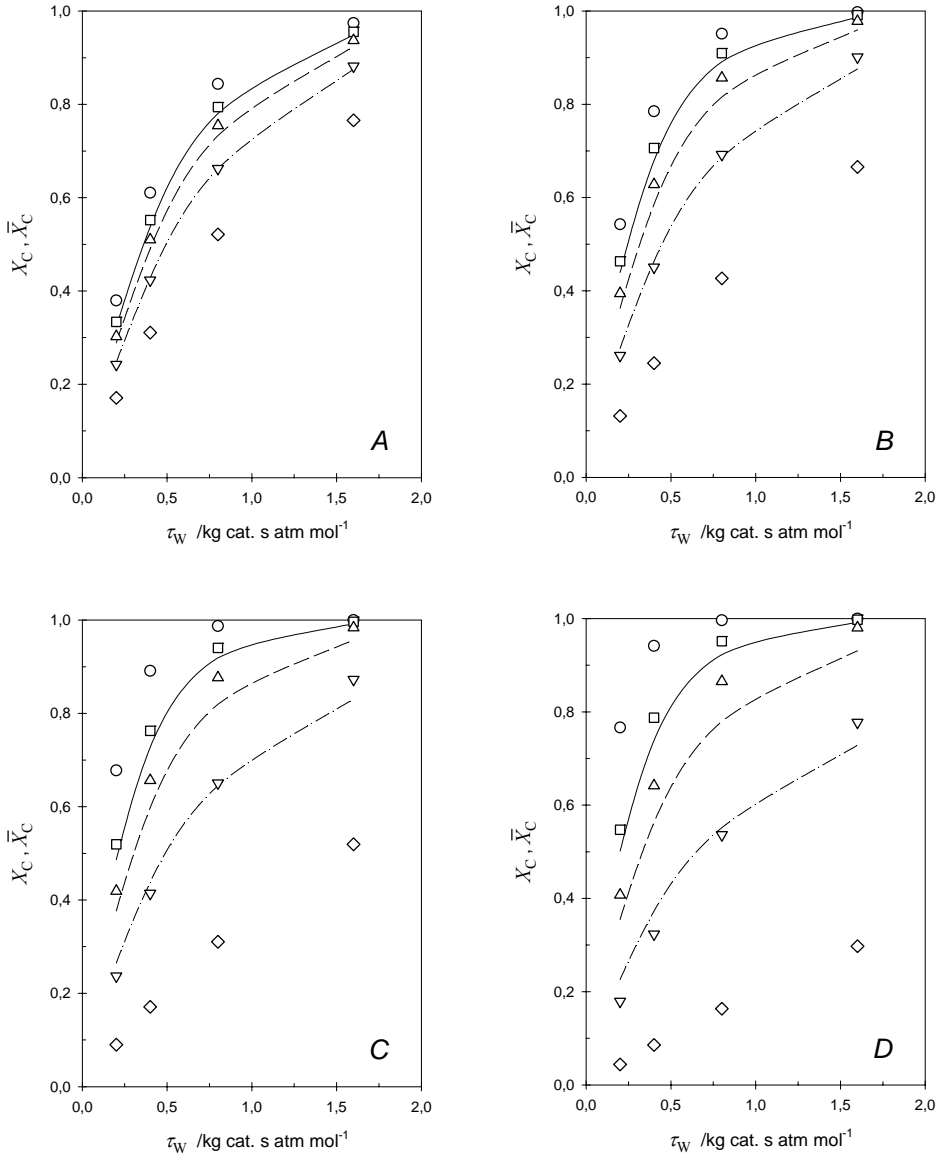


Figura 4.3.36 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. τ_W

T / K : 773 (A); 843 (B); 923 (C); 973 (D)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-.-.-)

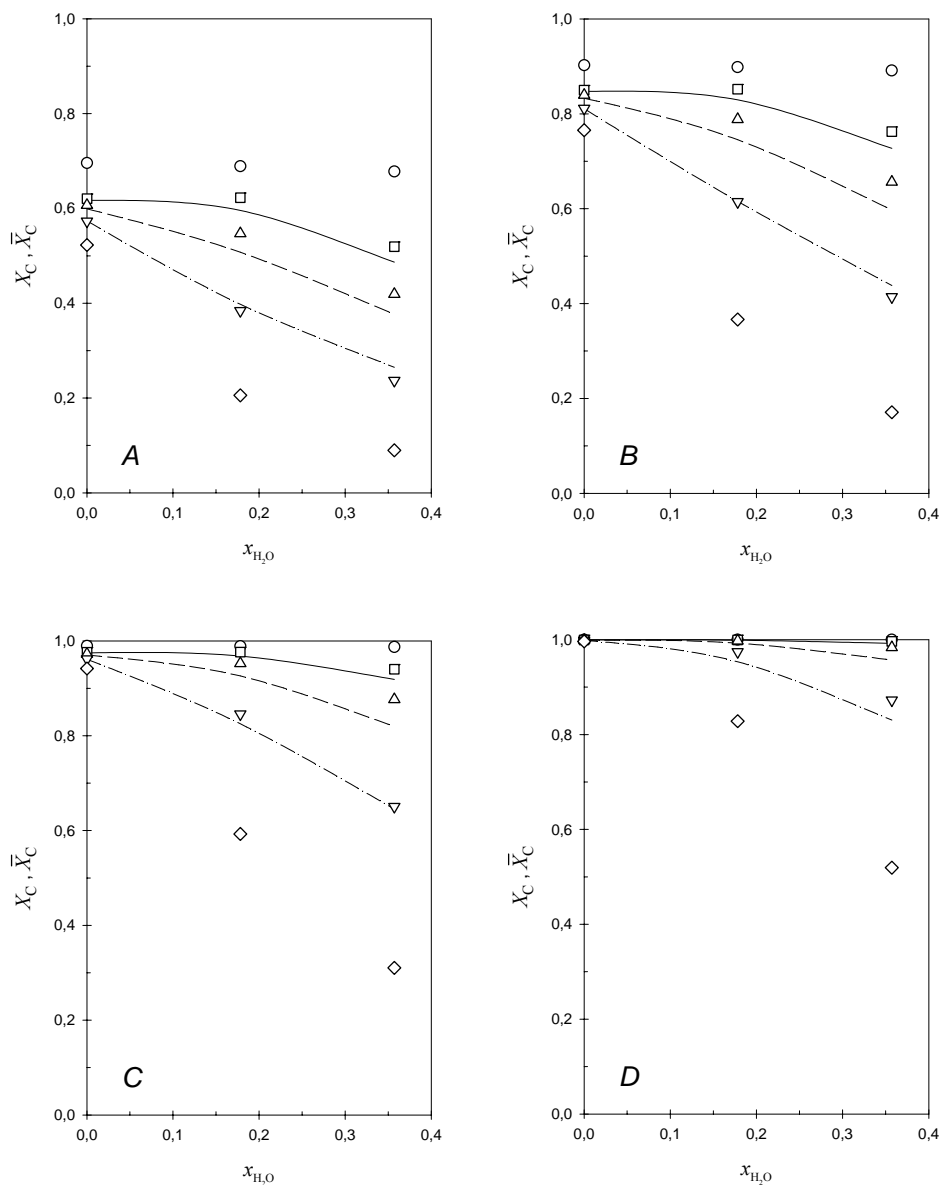


Figura 4.3.37— Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. x_{H_2O} a 923 K

τ_w /kg s atm mol⁻¹: 0,2 (A); 0,4 (B); 0,8 (C); 1,6 (D)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-.-.-)

4.3.2.3 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE PRODUCTOS

A continuación se presenta el estudio de los efectos que las nuevas variables introducidas presentan sobre el rendimiento y la selectividad. En concreto se analizará el efecto de la relación Si/Al en zeolitas de tipo ZSM-5 y la comparativa entre los dos tipos de estructuras zeolíticas empleadas en esta investigación (ZSM-5 e IM-5).

4.3.2.3.1 Estudio del Efecto de la Relación Si/Al

En las gráficas que aparecen en la Figura 4.3.38 se han representado los rendimientos de los productos más importantes obtenidos durante las reacciones de craqueo de n-heptano en presencia de vapor de agua (Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)). Estas reacciones se han llevado a cabo sobre los tres catalizadores ZSM-5 ensayados, lo que permitirá estudiar el efecto de la relación Si/Al sobre los rendimientos y productos obtenidos.

Bajo condiciones de craqueo en presencia de vapor de agua, los productos mayoritarios obtenidos son el propileno y etileno seguidos de hidrógeno, propano y etano. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, 2-butenos, n-butano, *i*-buteno y 1-butenos. Como productos minoritarios se pueden destacar el n-pentano, *i*-butano, butadienos, tolueno y benceno.

El efecto sobre los productos mayoritarios es mínimo, no apreciándose claras diferencias debido al cambio en la relación Si/Al. La zeolita ZSM-5(5020), que es la que mayor acidez Brønsted presenta, incrementa ligeramente los rendimientos a elevadas conversiones de metano y etileno, lo que puede explicarse por una mayor facilidad a recraquear los productos obtenidos. En cuanto al propileno, producto también de interés en esta investigación, no existe una clara diferenciación debido a esta relación Si/Al.

En la Figura 4.3.39 se han representado las mismas razones de interés que en apartados anteriores. Se puede observar como la olefinicidad de la corriente producto es bastante similar para las tres relaciones estudiadas. Se observa (gráficos B y C) como las reacciones de transferencia de hidrógeno además de los procesos de β -escisión se favorecen a medida que aumenta la acidez de la zeolita, observación reforzada por el incremento del rendimiento a aromáticos con dicha acidez.

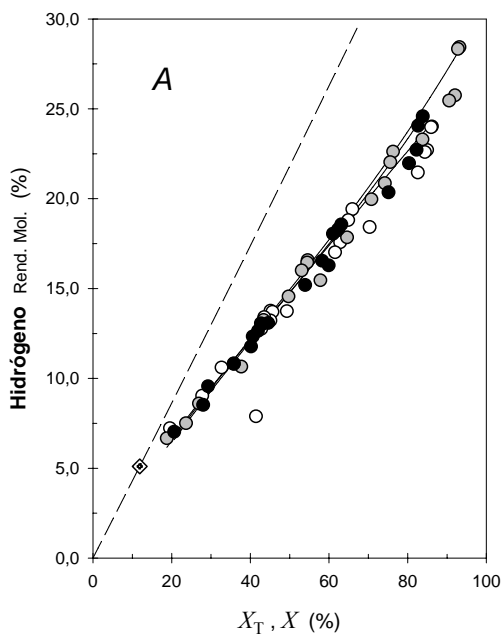


Figura 4.3.38 – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Relación Si/Al: 20 (●); 30 (○); 43 (◊)

Rendimiento en la conversión térmica (— —)

Rendimiento térmico en las condiciones de craqueo catalítico (◊)

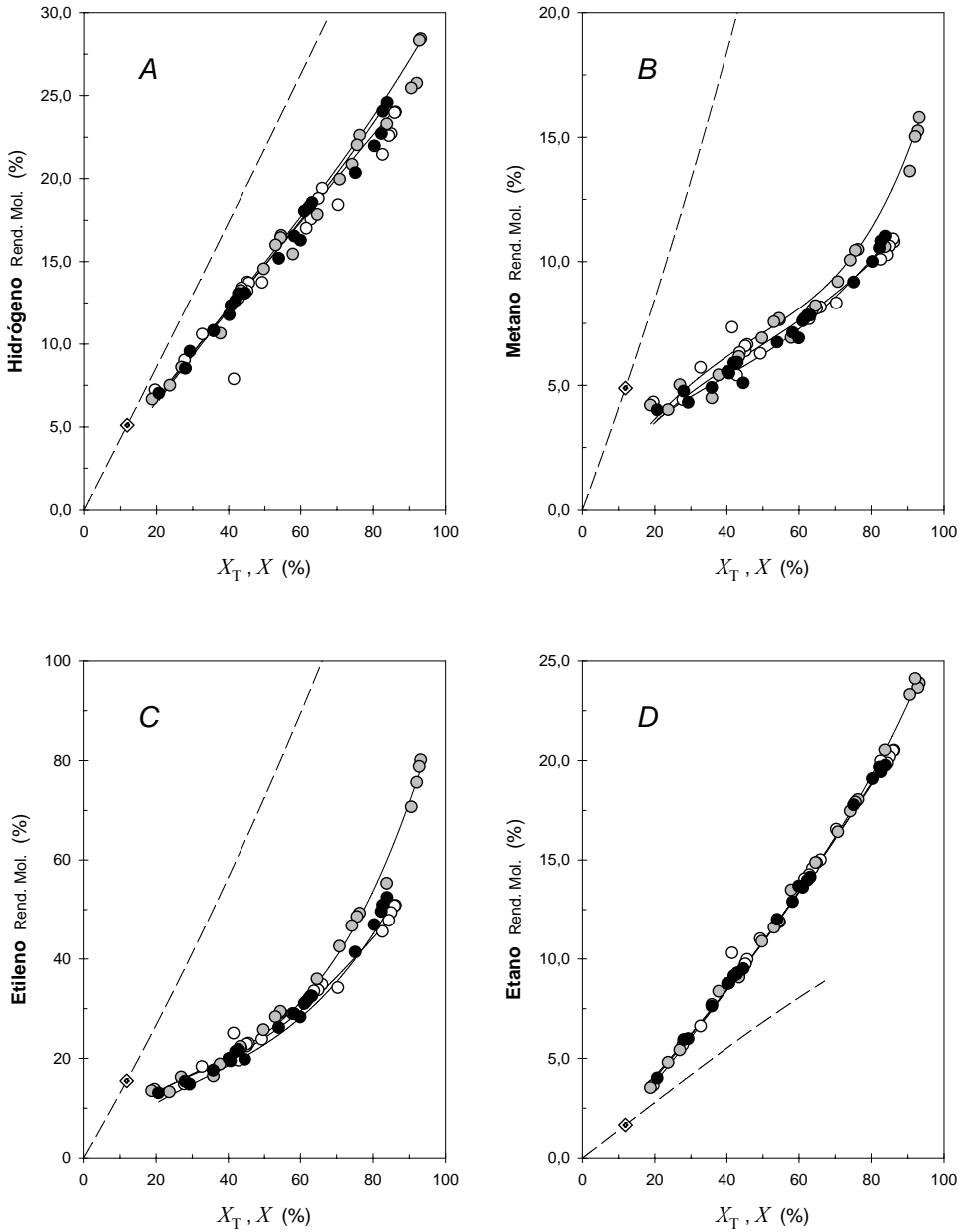


Figura 4.3.38 cont. I – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

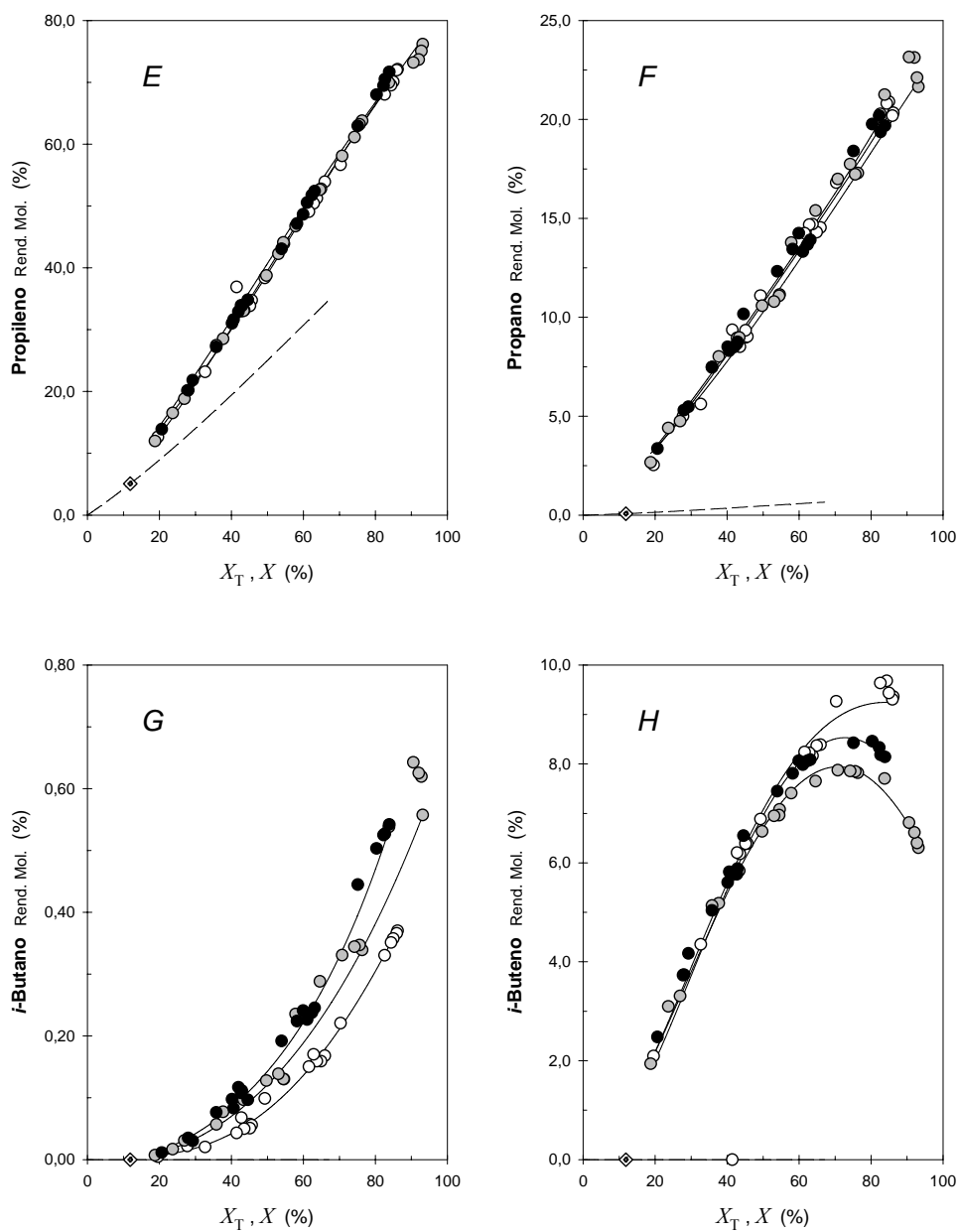


Figura 4.3.38 cont. II – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

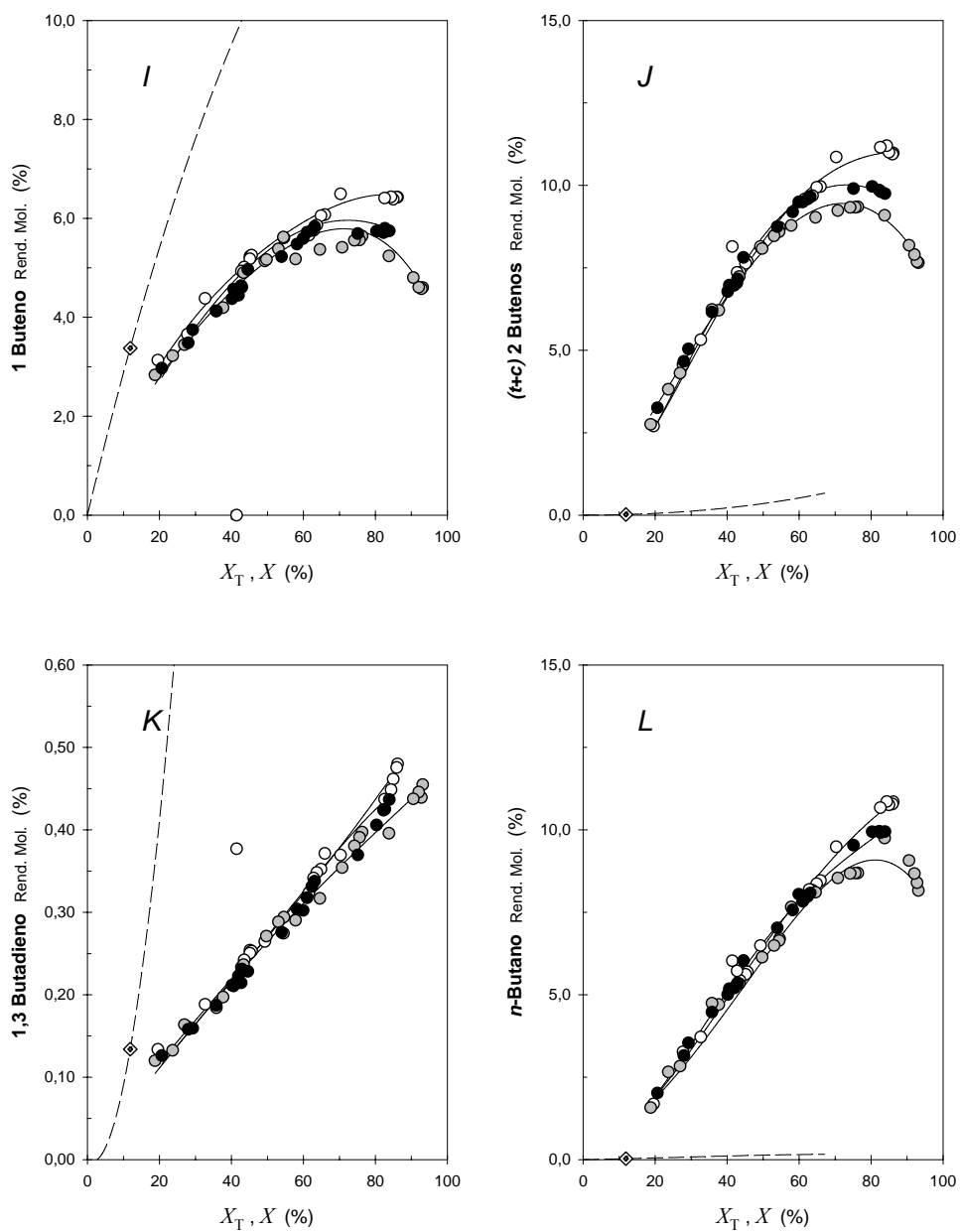


Figura 4.3.38 cont. III – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

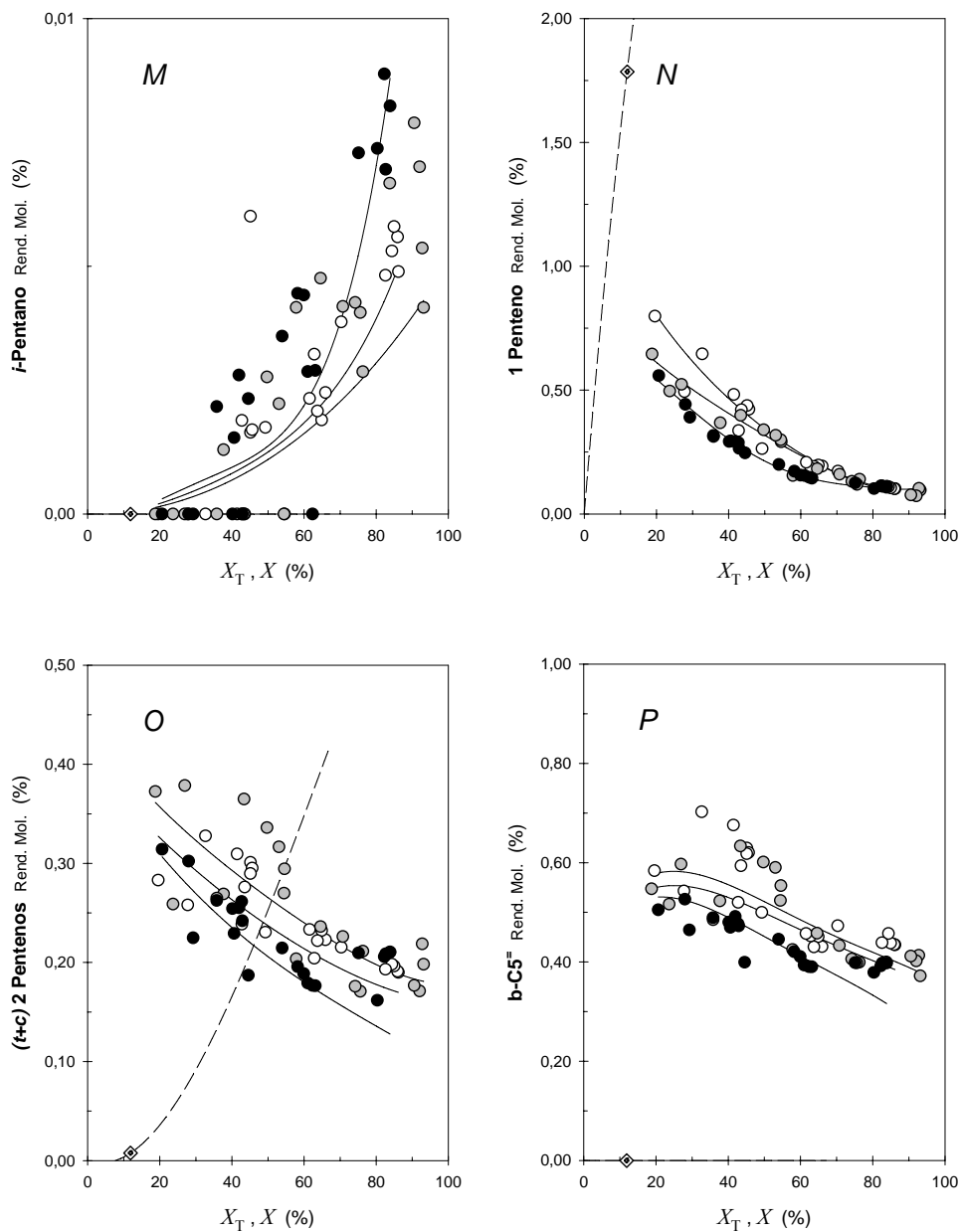


Figura 4.3.38 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

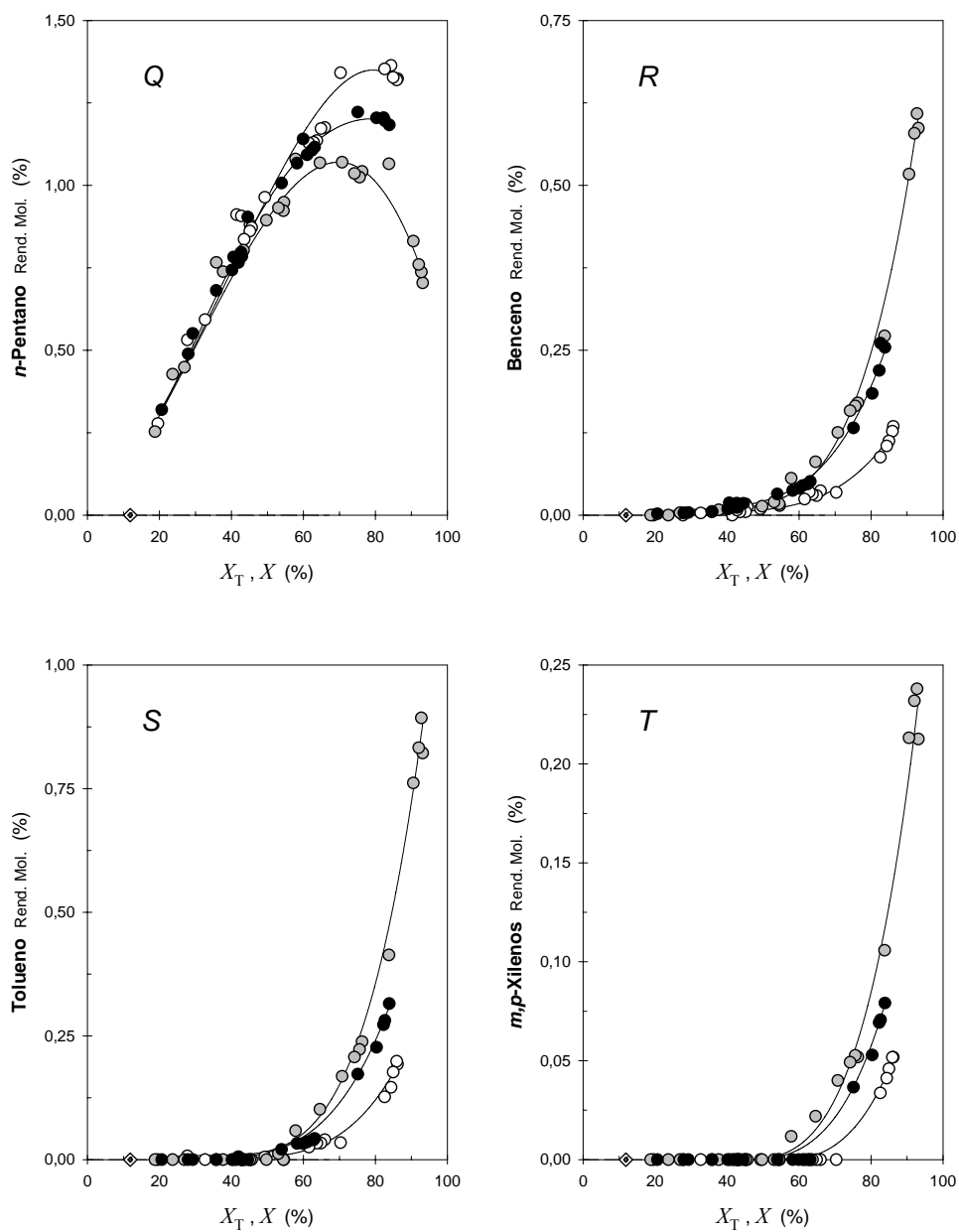


Figura 4.3.38 cont.V – Rendimientos molares. Efecto de la relación Si/Al

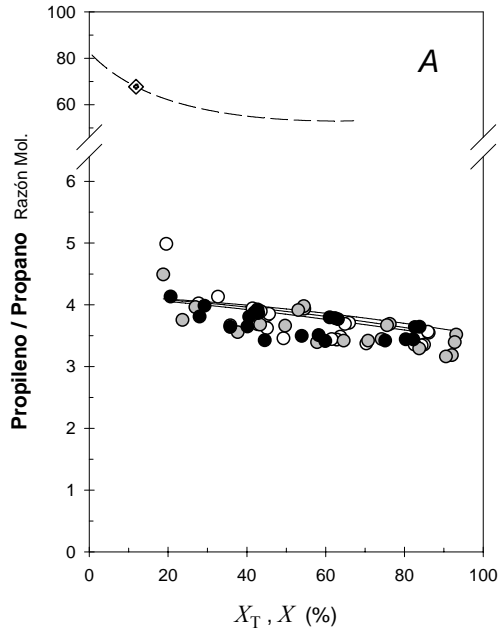


Figura 4.3.39 – Razones de interés. Efecto de la relación Si/Al

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Relación Si/Al: 20 (●); 30 (◐); 43 (○)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◊)

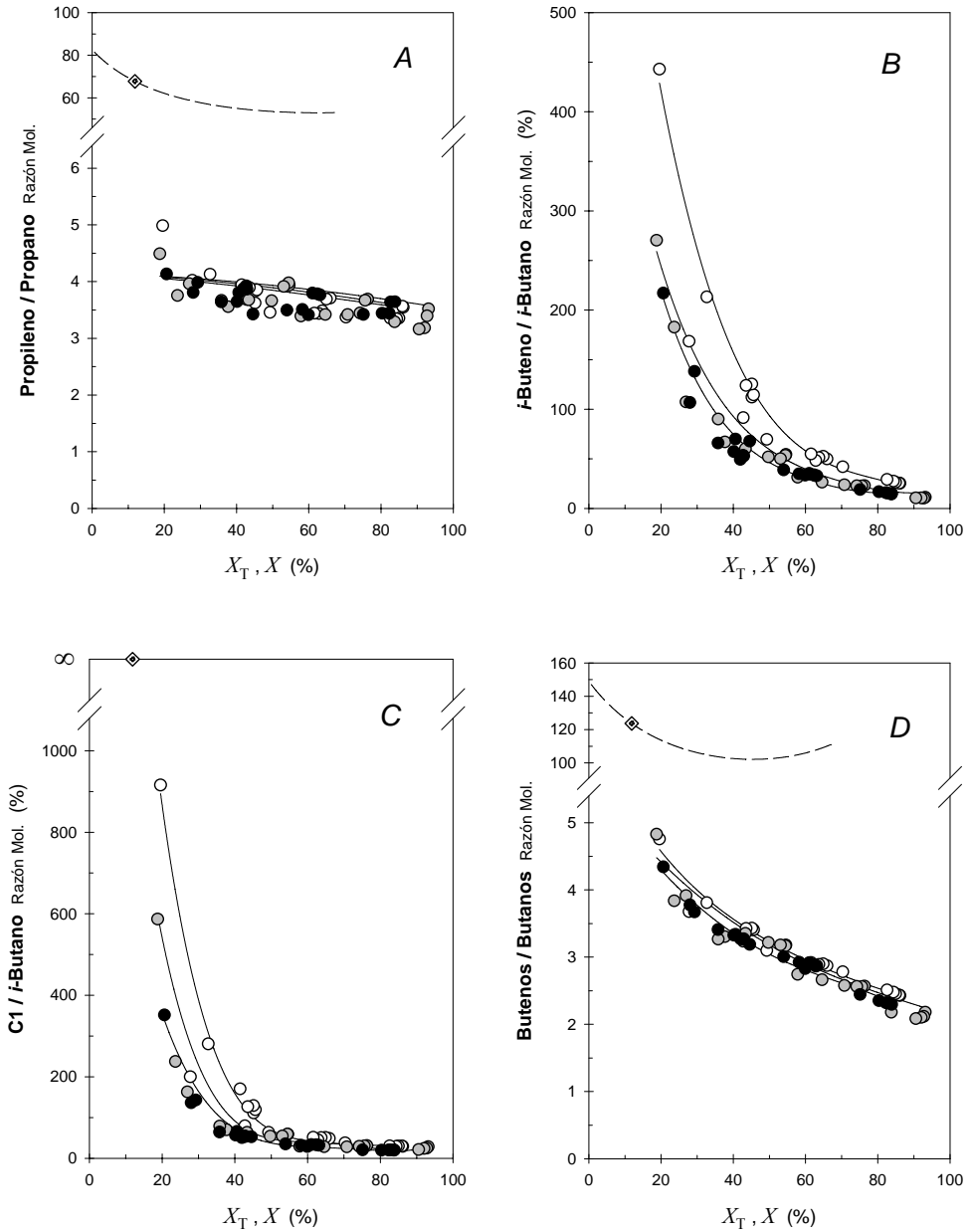


Figura 4.3.39 cont. I – Razones de interés. Efecto de la relación Si/Al

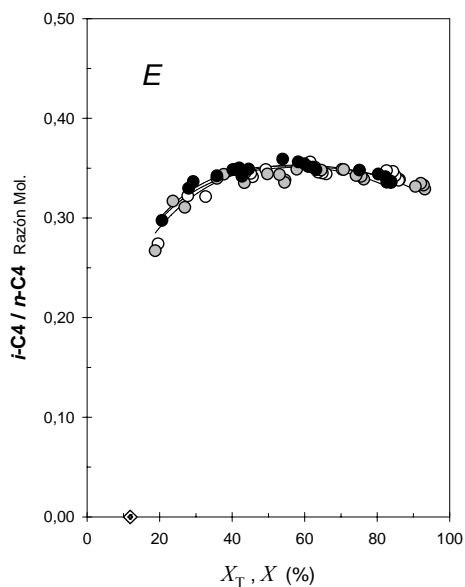


Figura 4.3.39 cont. II – Razones de interés. Efecto de la relación Si/Al

4.3.2.3.2 Estudio del Efecto del Tipo de Zeolita

En las Figuras 4.3.40 y 4.3.41 se estudia el efecto del tipo de zeolita sobre el rendimiento y las selectividades de los productos obtenidos. Respecto a los productos mayoritarios, la zeolita más ácida, la IM-5, genera mayor cantidad de etileno mientras que el propileno es independiente del tipo de estructura zeolítica. Es posible observar que tanto la producción de *i*-alcanos como la de compuestos aromáticos se encuentra favorecida en la IM-5, zeolita con una acidez mayor que la ZSM-5.

En la Figura 4.3.42 se representan diferentes razones de interés. En estas se puede apreciar como las razones *i*-buteno/*i*-butano y la C1/*i*-butano son menores para la zeolita IM-5, lo que se encuentra relacionado con una mayor transferencia de hidrógeno y mecanismos de β -escisión, relativamente, en esta zeolita con respecto a la ZSM-5(3020). Este comportamiento, llevando a cabo reacciones en ausencia de vapor de agua para el craqueo de n-decano, ya fue observado por Corma et al.⁵⁴. Sin embargo, la olefinicidad de la corriente de salida en ambas zeolitas es bastante similar.

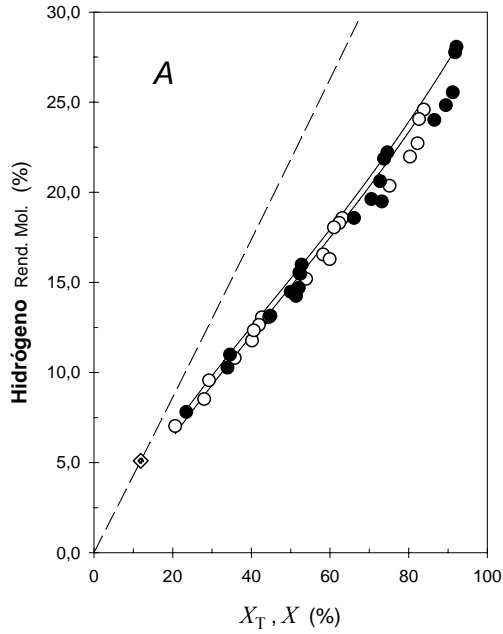


Figura 4.3.40 – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Zeolita: ZSM-5(3020) (○); IM-5 (●)

Rendimiento en la conversión térmica (— — —)

Rendimiento térmico en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

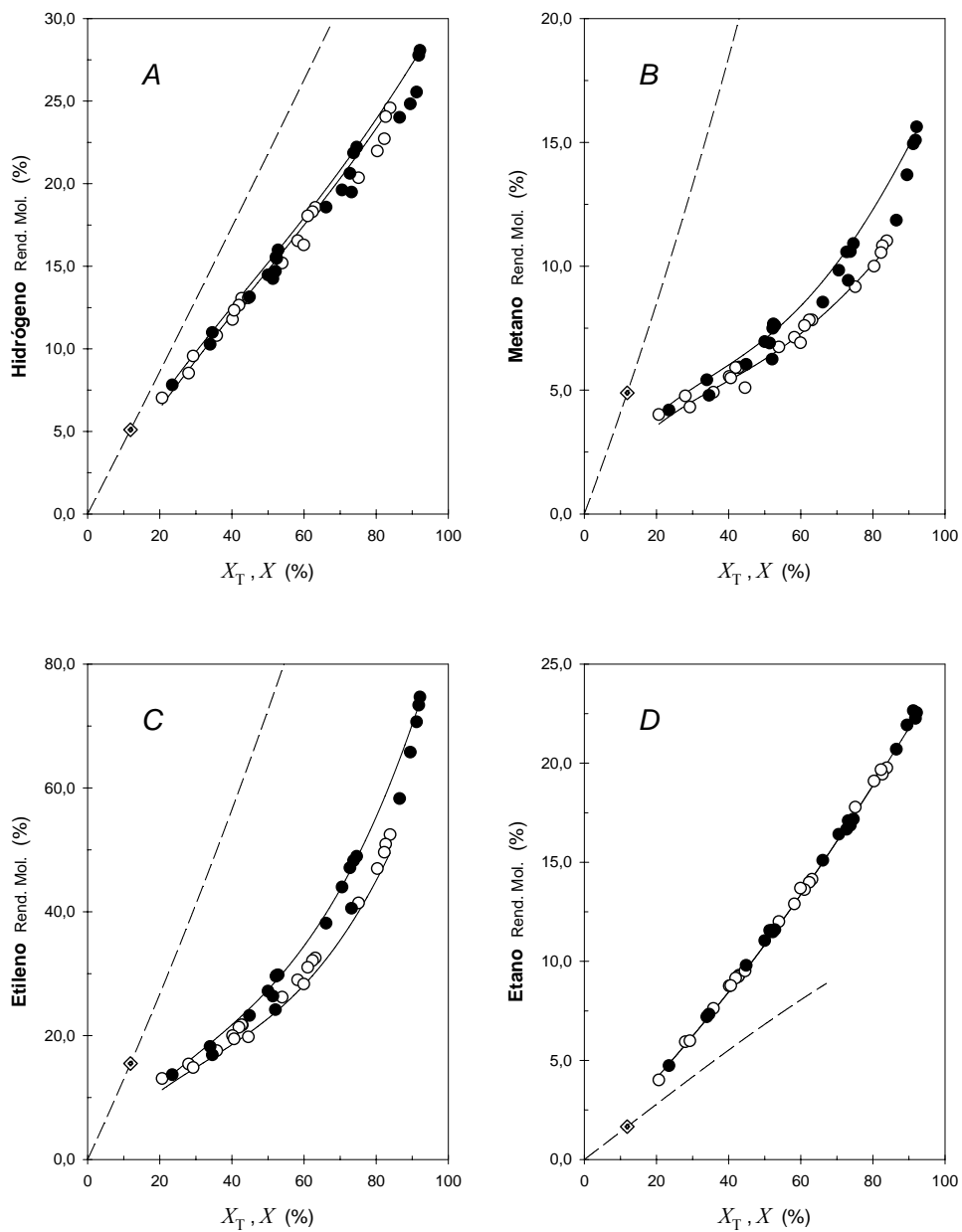


Figura 4.3.40 cont. I – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

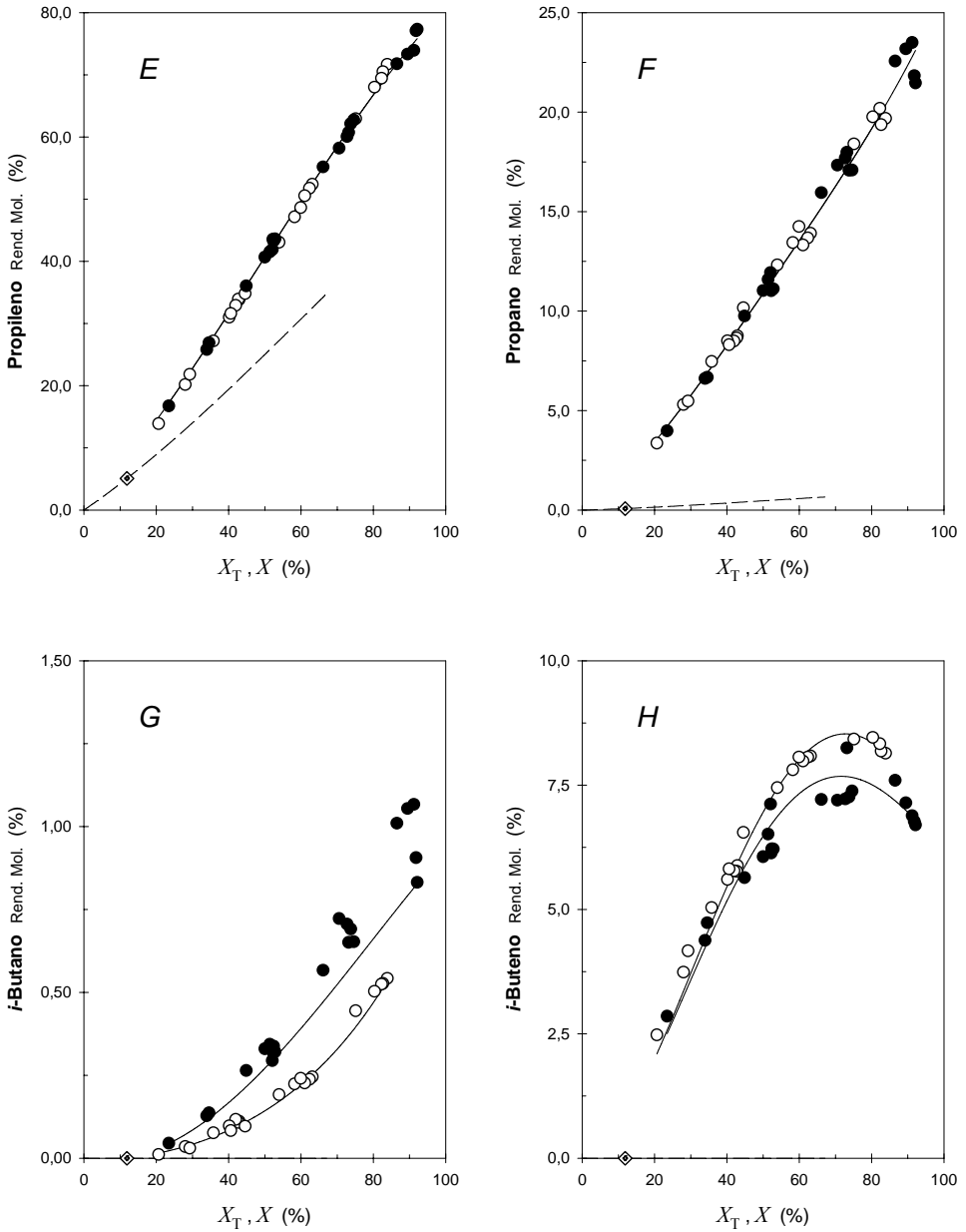


Figura 4.3.40 cont.II – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

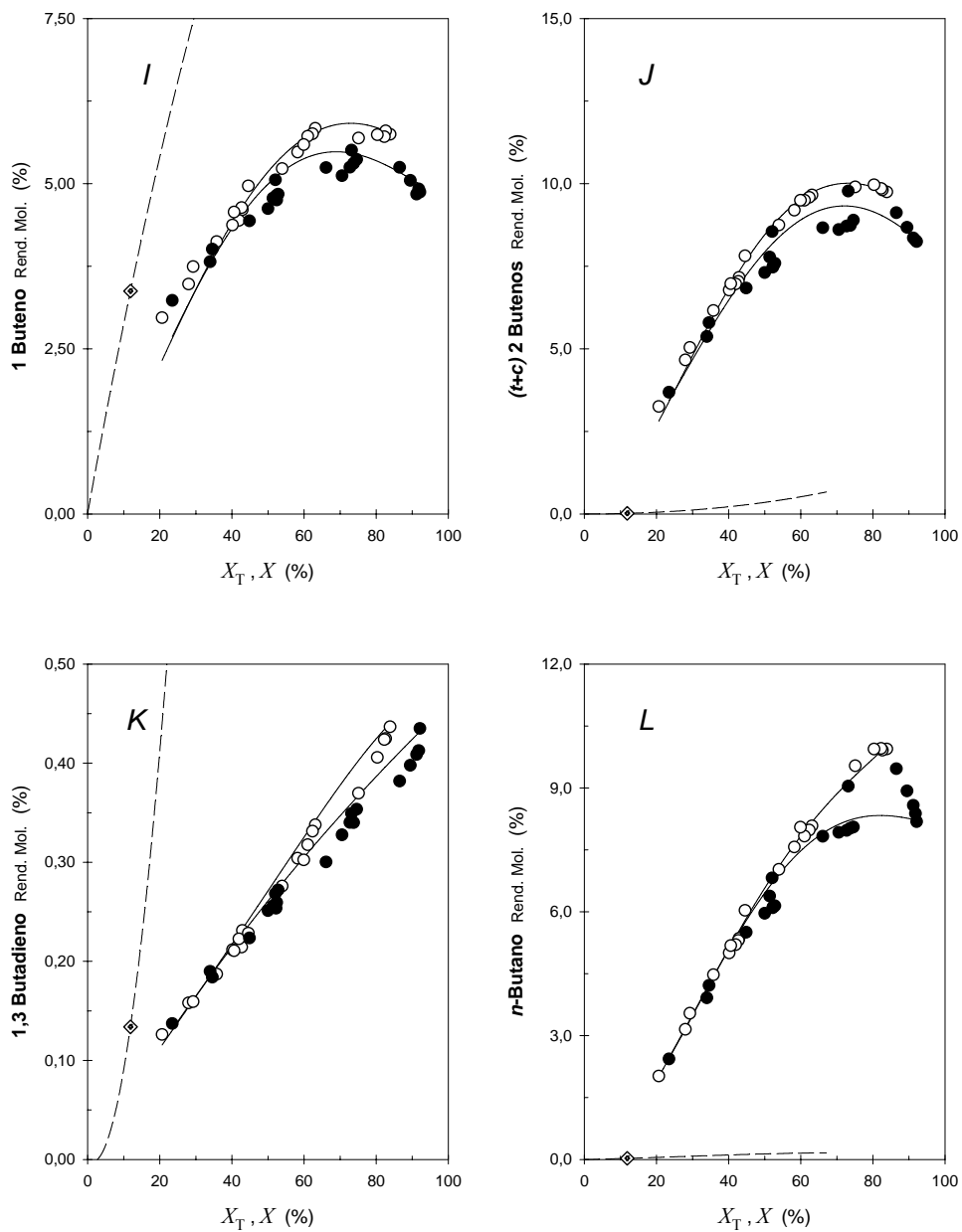


Figura 4.3.40 cont.III – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

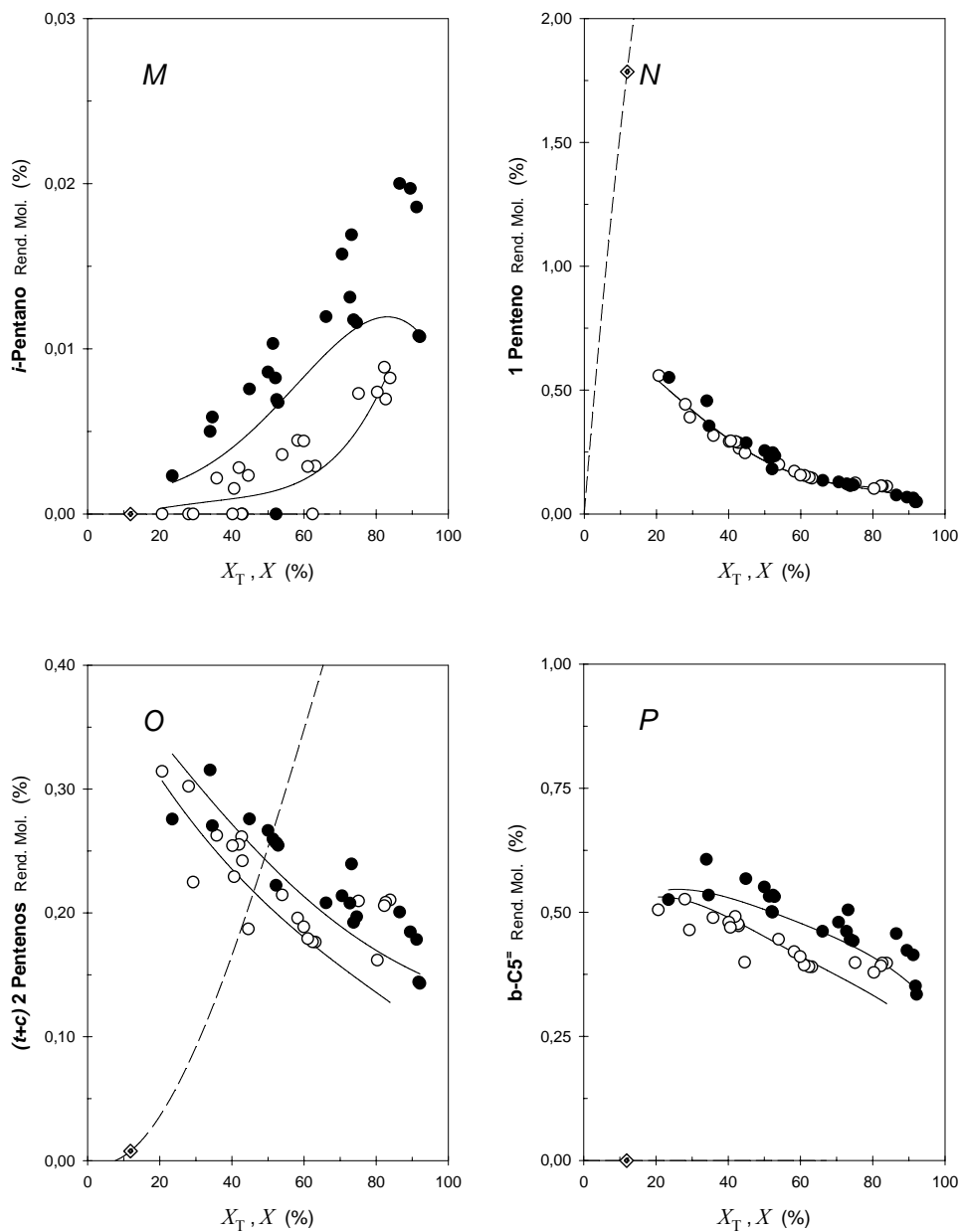


Figura 4.3.40 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

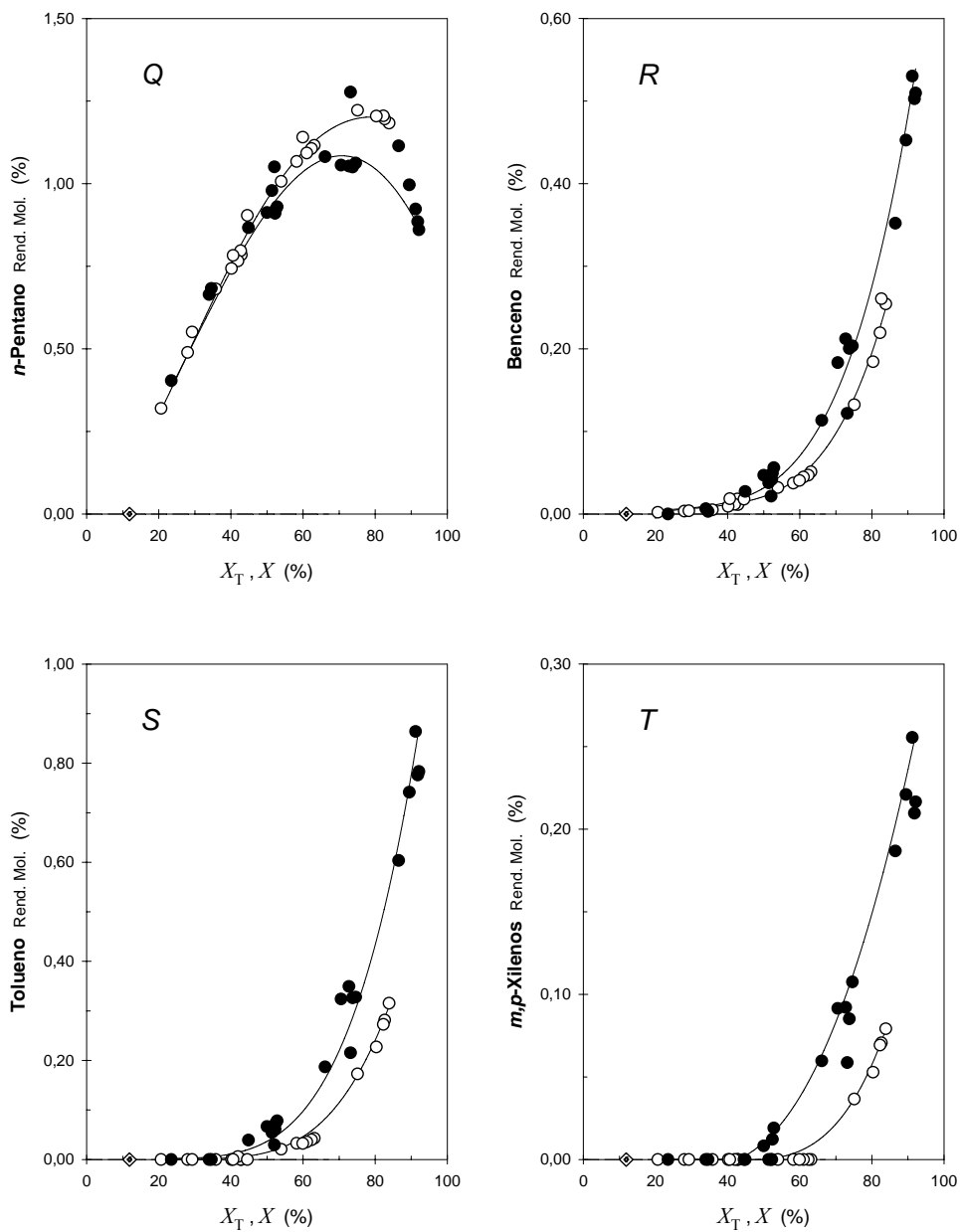


Figura 4.3.40 cont.V – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

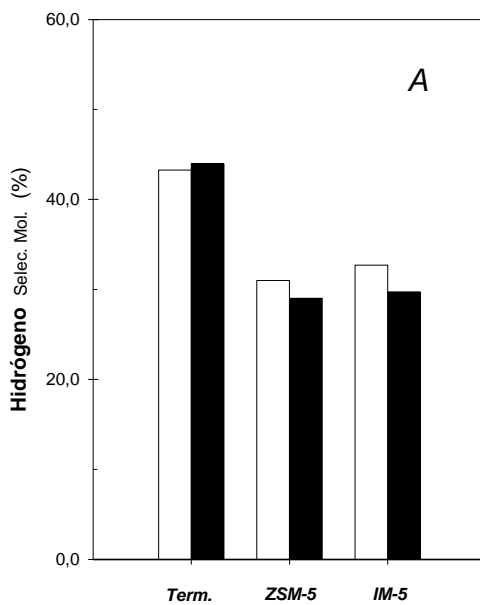


Figura 4.3.41 – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita a 923 K
Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55) // T /K: 923
 X (Grado de conversión global): 30% (□); 70% (■)

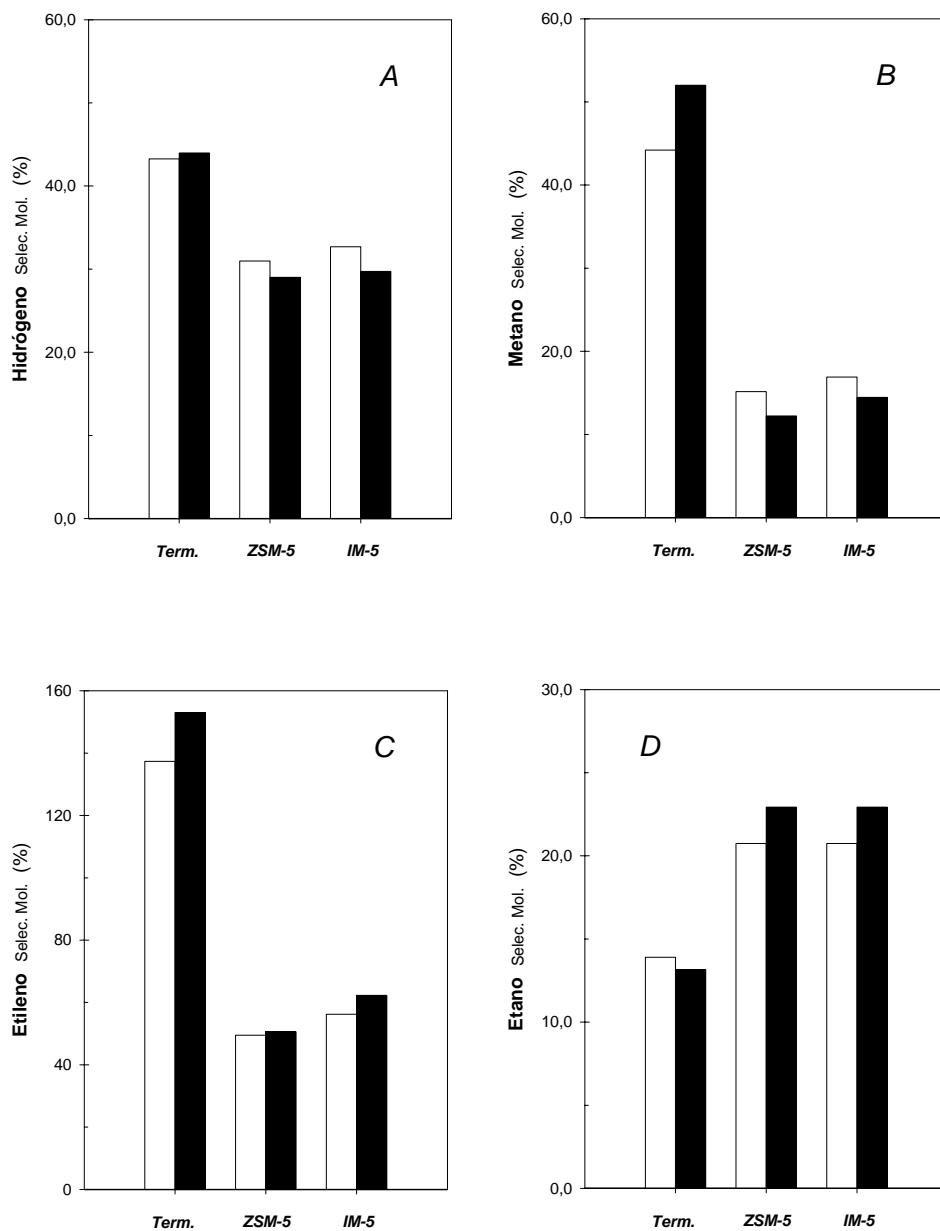


Figura 4.3.41 cont.1 – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita

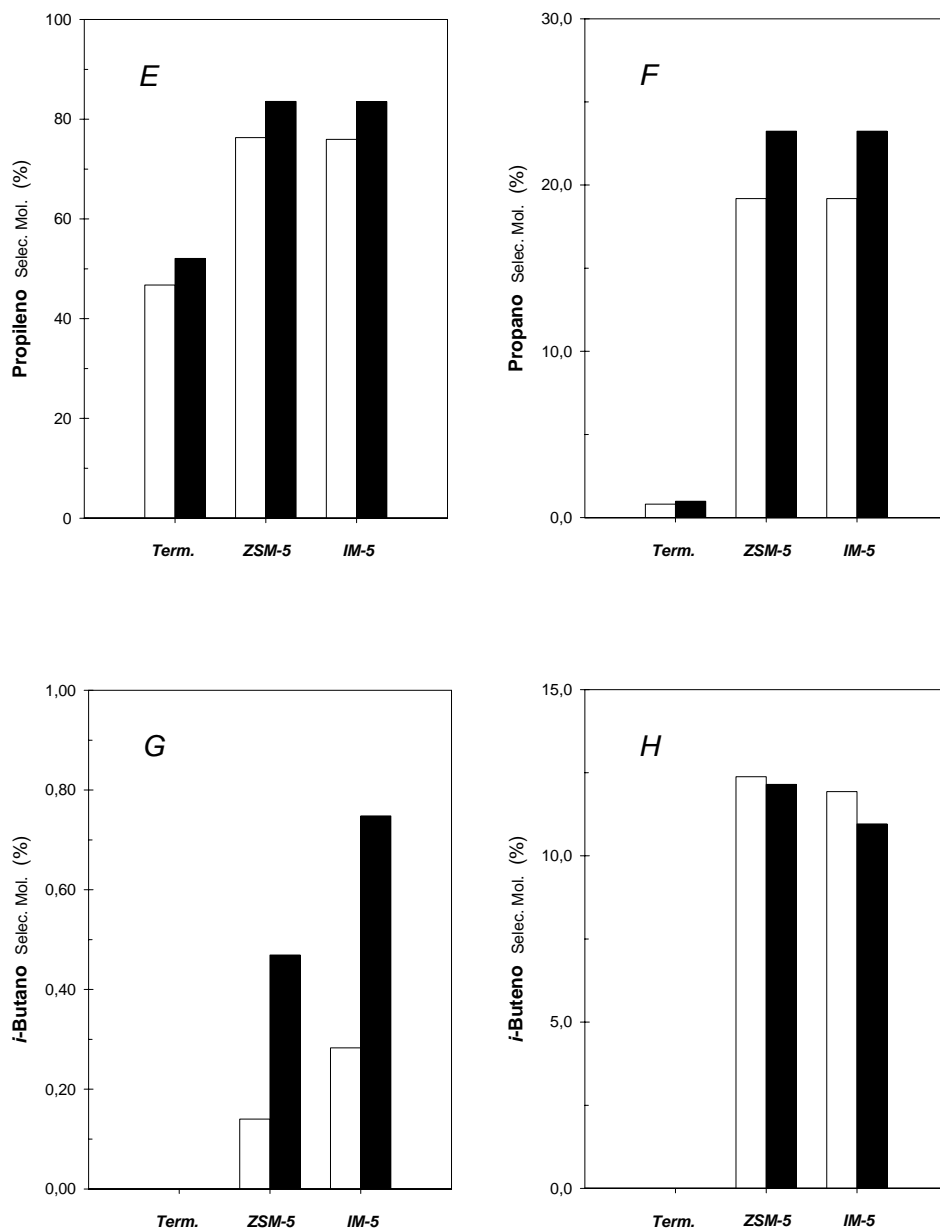


Figura 4.3.41 *cont.II* – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita

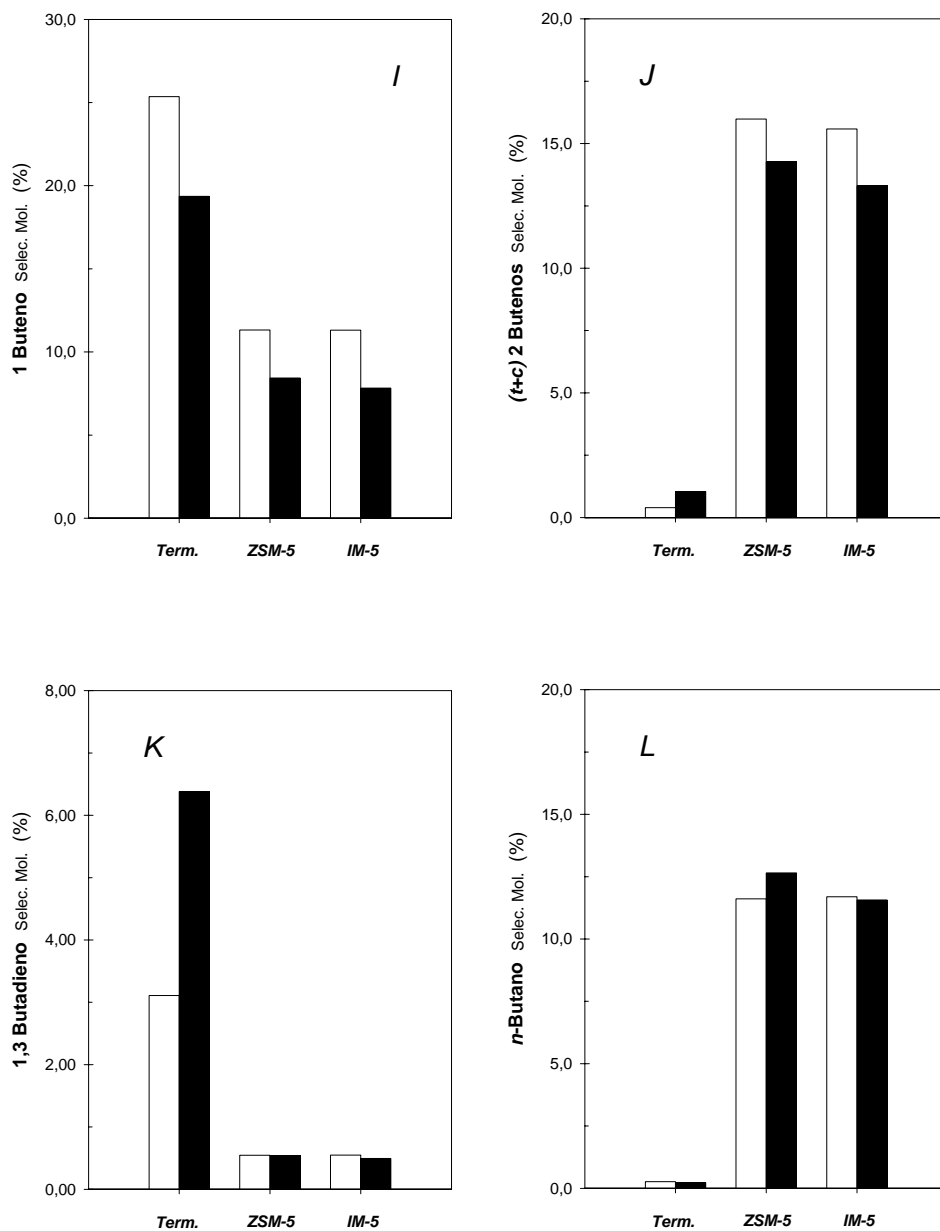


Figura 4.3.41 cont. III – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita

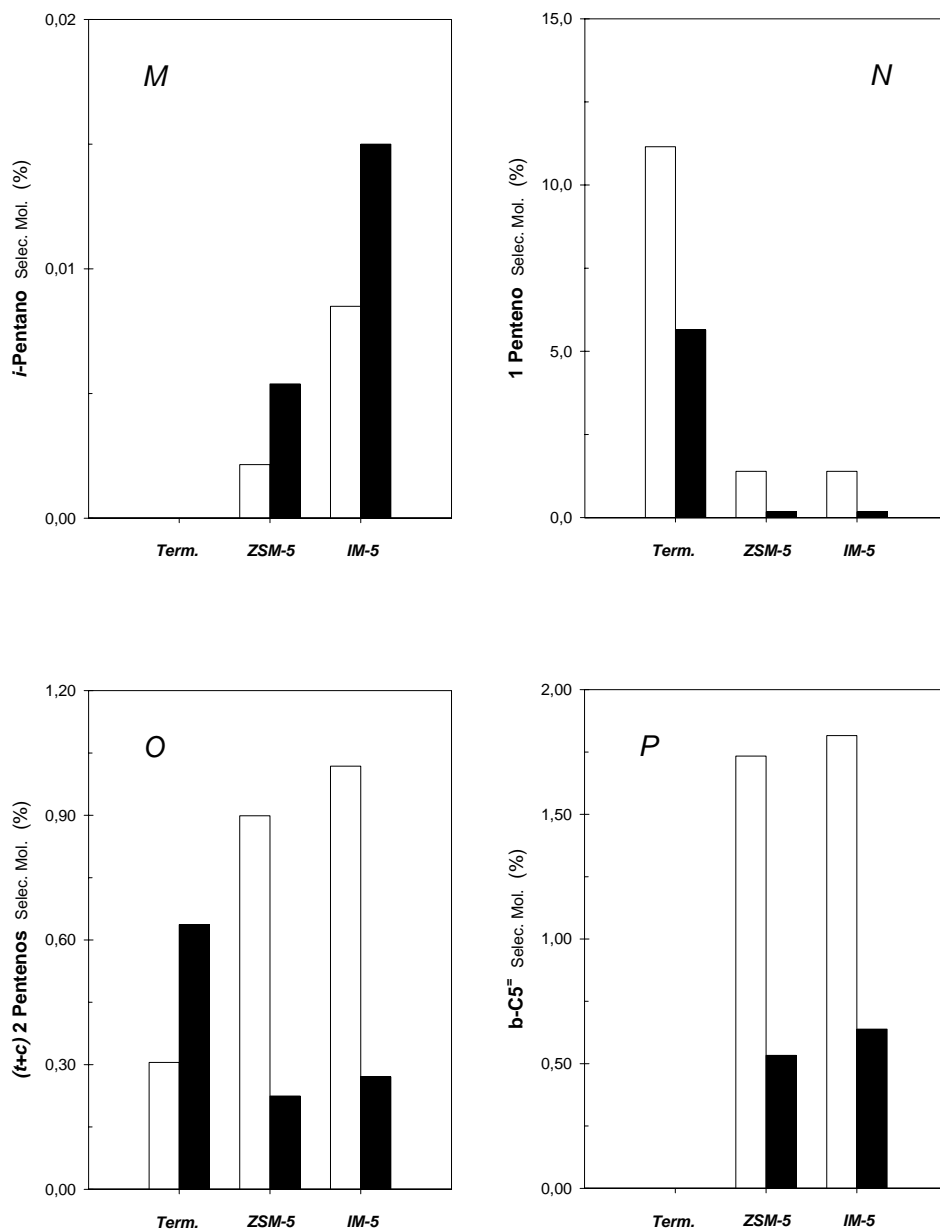


Figura 4.3.41 *cont.IV* – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita

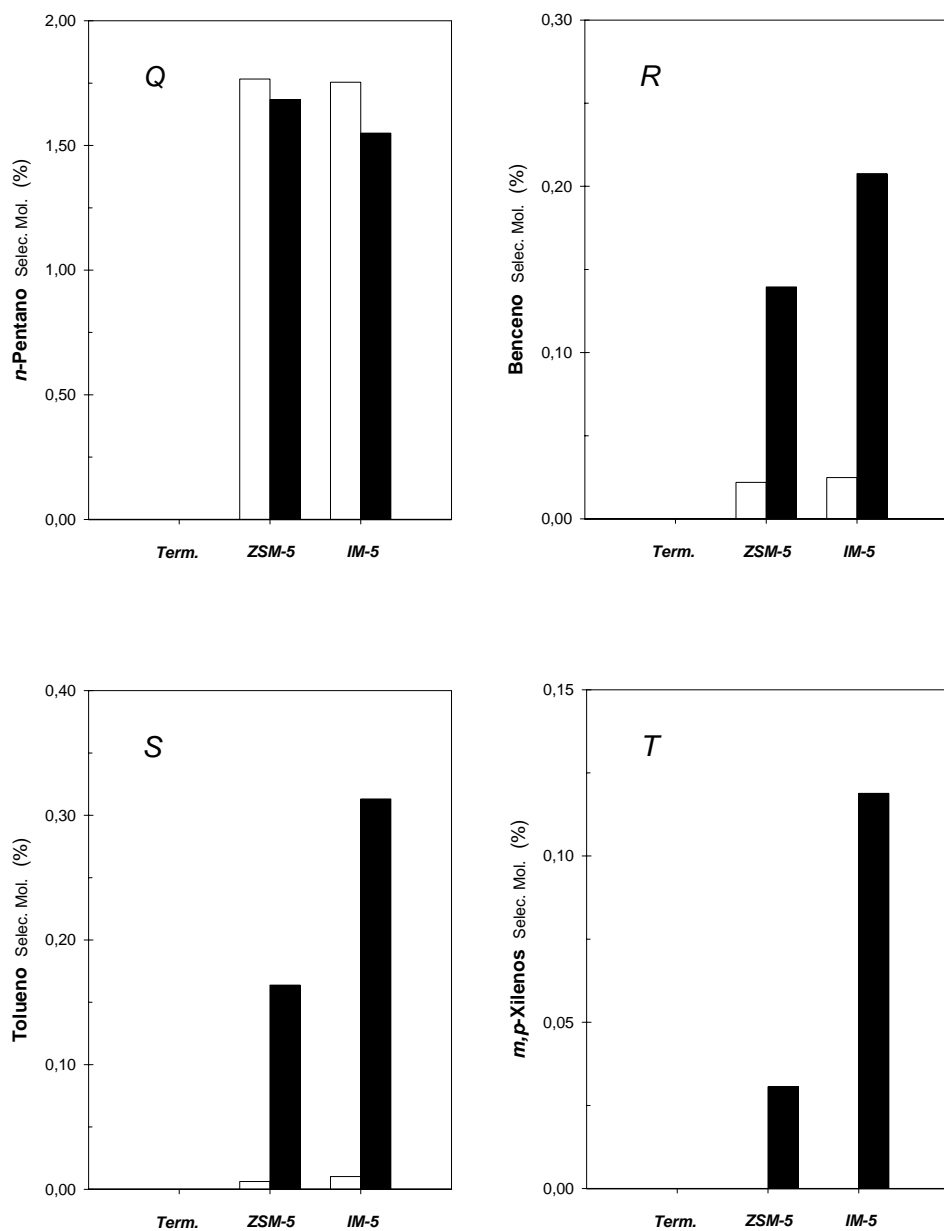


Figura 4.3.41 *cont.V* – Selectividades molares. Efecto del tipo de zeolita

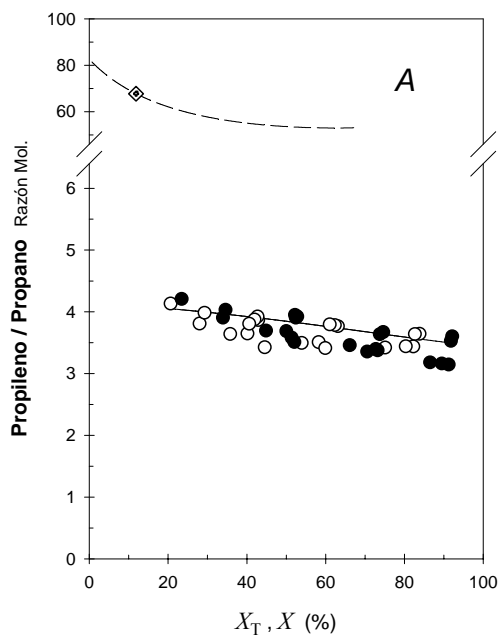


Figura 4.3.42 – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Zeolita: ZSM-5(3020) (○); IM-5 (●)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

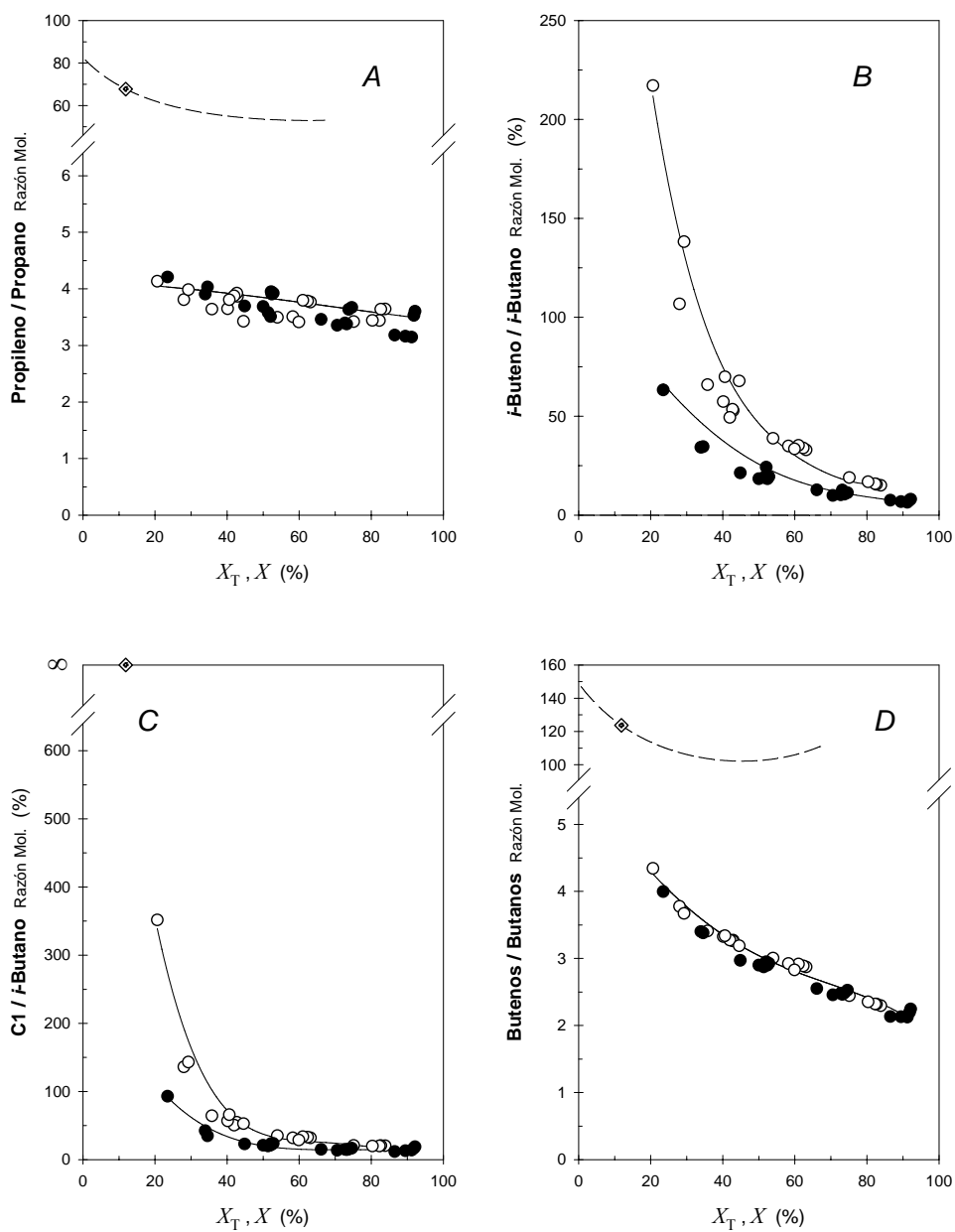


Figura 4.3.42 cont. I – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

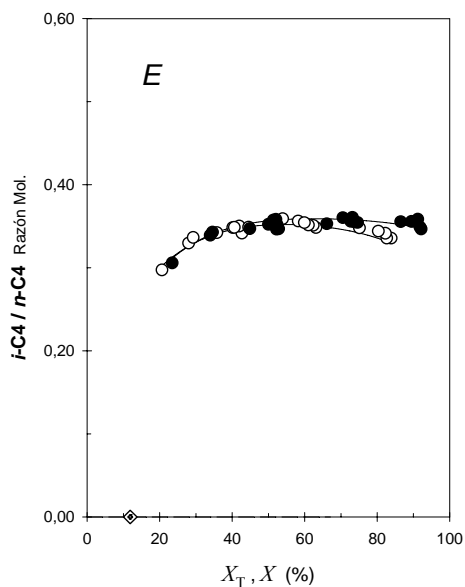


Figura 4.3.42 cont. II – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

4.3.3 ESTABILIZACIÓN DE CATALIZADORES CON FÓSFORO

La estabilización hidrotérmica de catalizadores zeolíticos ha sido un tema ampliamente tratado, ya que en muchos procesos se producen, debido a las condiciones de operación, efectos de desaluminización con la consiguiente disminución de la acidez Brønsted, responsable en gran medida de la conversión alcanzada. La prevención o disminución de este efecto de pérdida de actividad es, por lo tanto, un tema de continuo interés e investigación^{52,55,56,57,58}.

En este sentido, la incorporación de compuestos de fósforo en zeolitas, ha sido estudiada con el objeto de variar las propiedades ácidas y de textura de los catalizadores, consiguiendo modificar su selectividad de forma e incrementar la resistencia a la atrición^{55,59,60,61,62}. Asimismo, además de provocar modificaciones del aluminio extra-red, se ha observado que el tratamiento con fósforo aumenta la estabilidad de la zeolita frente a procesos de desaluminización^{52,63,64,65,66,67}, sin provocar una pérdida de cristalinidad considerable^{67,58}.

Como consecuencia de las importantes implicaciones de esta estabilización con la incorporación de fósforo, ha sido práctica común patentar rápidamente la estabilización hidrotérmica de las nuevas estructuras zeolíticas sintetizadas mediante tratamientos con fósforo^{68,69,70,71}. La primera referencia patentada acerca de la estabilización de zeolitas tipo MFI (ZSM-5) mediante compuestos de fósforo aparece en una patente de Mobil⁷², basada en los trabajos pioneros de Keating et al.^{73,74,75,76}, en la que, por medio de un tratamiento con fosfato amónico combinado o no con tratamiento con vapor, se reivindica una menor desactivación y formación de coque.

Los motivos por los que se produce dicha estabilización han sido extensamente estudiados, especialmente en la ZSM-5. Sin embargo, existe todavía una gran controversia acerca de cómo el fósforo interacciona con la zeolita y si este ocupa o no posiciones de red. Diversos autores proponen la existencia de una posible interacción del fósforo con los grupos -OH- puente, disminuyendo la acidez de la zeolita, y así su actividad catalítica además de modificar su selectividad^{74,77,78,79,80,81,82,83}.

Caro et al.⁵⁹ justifican la reducción de acidez por la desaluminización y formación de fosfato de aluminio tras el tratamiento. Sin embargo, Seo et al.⁸⁴ no observan desaluminización con el tratamiento con fósforo y atribuyen la reducción de la acidez Brønsted a la formación de aluminio octaédrico por su interacción con el fósforo. Zhuang et al.⁸⁵ proponen que el fósforo ocupa posiciones de red mientras que Corma et al.⁵² concluyen, acorde con sus estudios, que el modelo de interacción fósforo-zeolita requiere de la formación de especies catiónicas de fósforo, mediante la formación de cationes tetrahidroxifosfonios $P(OH)_4^+$ por protonación del ácido ortofosfórico. Estas especies neutralizan, de forma reversible, uno de los centros ácidos correspondientes a los aluminios pares de red, estabilizando dicho aluminio mientras que su vecino preserva su acidez, de forma similar a lo que sucede cuando los protones de las zeolitas son intercambiados con tierras raras u otros cationes^{86,87}. Con este tratamiento, bajo sus condiciones de operación, no observan una evidente desaluminización por la incorporación del fósforo. Este tipo de interacción propuesta es capaz de explicar, según estos autores, la recuperación parcial de la acidez de las muestras con fósforo, sometidas previamente a un tratamiento hidrotérmico, tras un lavado con agua. Este efecto recuperador por lavado fue también observado por Lischke et al.⁵⁶ En contraposición, Pruski et al.^{88,89} observan una disminución del aluminio de red tras el tratamiento con fósforo, aunque cabe señalar que las cantidades incorporadas de fósforo en la zeolita son mucho mayores que las típicamente empleadas por otros investigadores. Más recientemente, Xue et al.⁹⁰,

empleando intercambios de deuterio (D_2/OH) y medidas de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{31}P y ^{27}Al , muestran que la aparición de nuevos centros ácidos parece estar relacionada con la incorporación de fósforo en aquellos huecos de estructura provocados por la desaluminización, estabilizados por especies de aluminio extra-red. Para estos autores, dicha incorporación protege la desaluminización del aluminio de red residual próximo. Sin embargo, estos autores no mencionan en ningún momento el efecto recuperador de acidez por lavado observado por otros investigadores y que, en base a su modelo, en el que el fósforo ocupa posiciones de red, puede ser difícilmente explicado.

Por otra parte, durante el proceso de desaluminización con vapor de agua de zeolitas estabilizadas previamente con fósforo se ha descrito la formación de especies amorfas extra-red de aluminofosfato así como otras especies conteniendo fósforo más condensadas^{52,90}, y que para Caeiro et al.⁸², algunas de ellas deben desempeñar un importante papel en la acidez zeolítica.

En la Figura 4.3.43 aparecen los distintos modelos propuestos en la literatura de interacción fósforo-centro ácido Brønsted, para zeolitas HZSM-5 preparadas por impregnación y calcinación posterior.

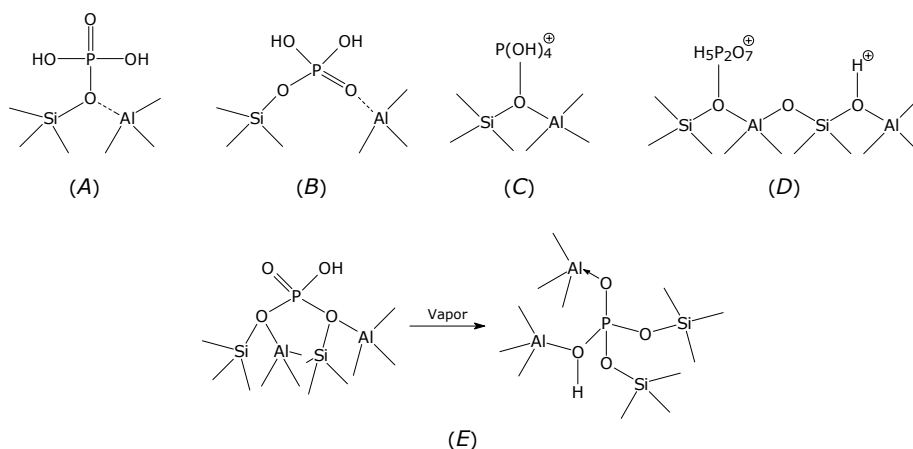


Figura 4.3.43 – Modelos propuestos de interacción fósforo-centro Brønsted

Kaeding et al.⁷³ y Vedrine et al.⁸⁰ (A); Lercher et al.⁸¹ (B); Corma et al.⁵² (C) y (D); Xue et al.⁹⁰ (E)

4.3.3.1 CATALIZADORES ZSM-5 E IM-5 ESTABILIZADOS

4.3.3.1.1 Estudio de la Actividad Inicial

En ausencia de vapor de agua, las zeolitas de la familia de la ZSM-5 estudiadas presentan una actividad inicial claramente inferior cuando se encuentran intercambiadas con un 0,5% P, tal como se muestra en la Figura 4.3.44 en comparación con la Figura 4.3.28 (Apartado 4.3.2.1.2). Esta pérdida de actividad inicial se puede relacionar directamente con la disminución de la acidez mostrada por todas las zeolitas intercambiadas en comparación con las zeolitas originales. Dicha reducción de acidez viene recogida comparativamente en las Tablas 3.2.1 y 3.2.3. En ellas se observa como la reducción de acidez depende, a su vez, de la cantidad de fósforo incorporada, aumentando dicha pérdida con el contenido en fósforo. Este comportamiento viene siendo descrito ampliamente en la literatura, tal como se ha introducido previamente.

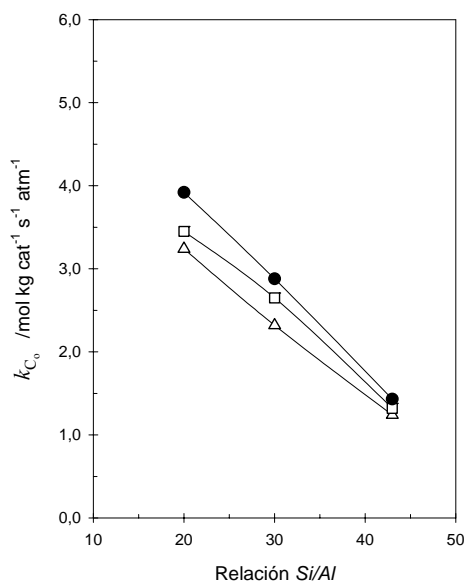


Figura 4.3.44 – Constante cinética inicial aparente vs. relación Si/Al a 923 K

Catalizadores tipo ZSM-5[0,5% P]

Relación molar (He:HC:H₂O):(14,54:1,00:0,00) (●); (11,77:1,00:2,78) (□);

(8,99:1,00:5,55) (△)

Por otra parte, en presencia de agua esta reducción de actividad, para los catalizadores intercambiados con un 0,5% P, es menos notable e incluso, para el caso del catalizador ZSM-5(3020)[0,5% P] ensayado con la mayor proporción de agua, la diferencia respecto a la zeolita original en las mismas condiciones de operación es prácticamente inexistente.

Por lo tanto, queda patente que la incorporación de fósforo en la zeolita modifica los centros catalíticos disminuyendo su actividad inicial. Los datos de acidez obtenidos para estos catalizadores (Tablas 3.2.1 y 3.2.3) muestran, del mismo modo que observan Corma et al.⁵² así como Zhao et al.⁹¹ y también Xue et al.⁹⁰, que el fósforo reduce preferentemente los centros con mayor entalpía de adsorción (aquellos que desorben piridina a mayor temperatura).

En la Figura 4.3.45 se representan, en un gráfico de Arrhenius, las constantes cinéticas aparentes de primer orden, en presencia de vapor, para las zeolitas ZSM-5(3020) e IM-5, ambas con un contenido en fósforo del 0,5%.

Puede observarse como, también estabilizada con fósforo, la IM-5 se muestra como un catalizador inicialmente más activo que la ZSM-5.

Sin embargo, se advierte que para estos altos niveles de vapor de agua y en este rango de elevadas temperaturas, comparativamente con lo que sucede en los catalizadores no estabilizados (Figura 4.3.30), estas constantes cinéticas aparentes son menores para la zeolita IM-5 e iguales, o incluso ligeramente mayores a temperaturas más bajas, para la zeolita ZSM-5(3020). En cuanto a las energías de activación aparentes, los valores obtenidos para estos catalizadores estabilizados son de 8,5 kcal mol⁻¹ y 11,3 kcal mol⁻¹ para los catalizadores IM-5[0,5% P] y ZSM-5(3020)[0,5% P] respectivamente. Mientras que para los catalizadores no estabilizados (Apartado 4.3.2.2.1), el catalizador IM-5 mostraba prácticamente el mismo valor (8,3 kcal mol⁻¹) y el catalizador ZSM-5(3020) presentaba un valor levemente superior (14,9 kcal mol⁻¹).

Acorde con esto podría pensarse que siendo la IM-5 más "homogénea", tal como se ha descrito en el Apartado 4.3.2.2, la modificación sobre los centros provocada por el fósforo no cambia excesivamente su energía de activación, dado que afectaría a todos por igual. Por el contrario, siendo la ZSM-5(3020) más "heterogénea", el fósforo modificaría su energía de activación en mayor medida (en el

mismo sentido que lo hace el agua), por lo que disminuiría su energía de activación en el rango de elevadas temperaturas.

Sin embargo, dado que la presencia de fósforo no modifica sustancialmente las energías de activación aparentes, se podría inferir que esta "inactivación" inicial de centros, debida a la participación del fósforo, no se hace significativamente sobre centros de un determinado tipo, a diferencia de lo que sucede con la "inhabilitación" de centros por parte del agua (Figura 4.3.5).

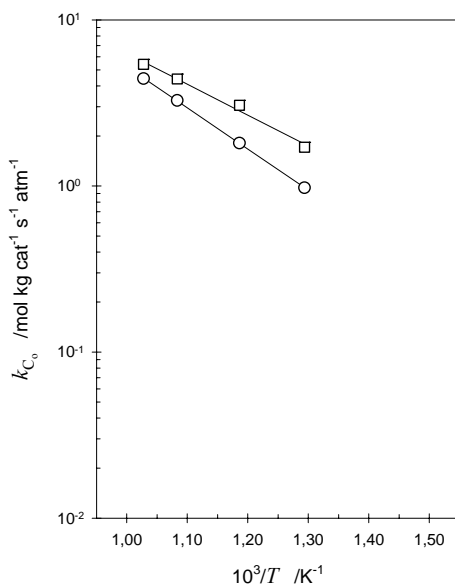


Figura 4.3.45 – Gráfico de Arrhenius. Comparativa IM-5 vs. ZSM-5(3020)

Catalizador: IM-5[0,5% P] (□); ZSM-5(3020)[0,5% P] (○)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00;5,55)

A la vista del conjunto de resultados obtenidos, podría concluirse que el efecto que el fósforo presenta sobre la actividad catalítica es relativamente complejo. Aunque ha quedado claro anteriormente que en catalizadores no estabilizados con fósforo la presencia de agua, en un rango de temperaturas elevadas, disminuye sistemáticamente la actividad catalítica "inhabilitando" preponderantemente los

centros más débiles, y en consecuencia haciendo disminuir la energía de activación aparente (Apartado 4.3.1.3), en el caso de los catalizadores estabilizados con el fósforo parecen surgir efectos sinérgicos entre el agua y el fósforo.

4.3.3.1.2 *Estudio de la Desactivación*

En la Figura 4.3.46 se han representado las constantes cinéticas aparentes del craqueo catalítico, en presencia de vapor de agua, para las zeolitas ZSM-5(3020) e IM-5, ambas con un contenido en fósforo de 0,5%. Puede observarse, comparándolo con los resultados obtenidos sin la estabilización con fósforo (Figura 4.3.14 para la zeolita ZSM-5(3020) y Figura 4.3.31 para la zeolita IM-5), que la caída de actividad en función del tiempo de reacción es ahora más lenta. Este efecto de estabilización es tanto más notable cuanto mayor es la temperatura de operación. Este hecho permitirá por lo tanto, como se mostrará posteriormente, maximizar la conversión catalítica media en valores de temperatura superiores a los propuestos en ausencia de estabilización.

4.3.3.2 OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN

4.3.3.2.1 *Estudio del Efecto del Contenido en Fósforo*

Los apartados anteriores se han centrado en la actividad inicial del catalizador con el fin de no enmascarar los resultados con los efectos propios de la desactivación por el agua en función del tiempo. Con ello, se ha podido interpretar el papel desempeñado por el fósforo en los instantes iniciales. Sin embargo, resulta de interés práctico estudiar la evolución del catalizador en condiciones de operación y determinar los óptimos de las variables implicadas.

En este sentido, aparecen en la Figura 4.3.47 los valores instantáneos de conversión catalítica X_C y acumulados de conversión catalítica $\overline{X_C}$, en presencia de vapor de agua y en función del contenido en fósforo para las cuatro zeolitas ensayadas. Las representaciones aparecen parametrizadas para diferentes tiempos de operación.

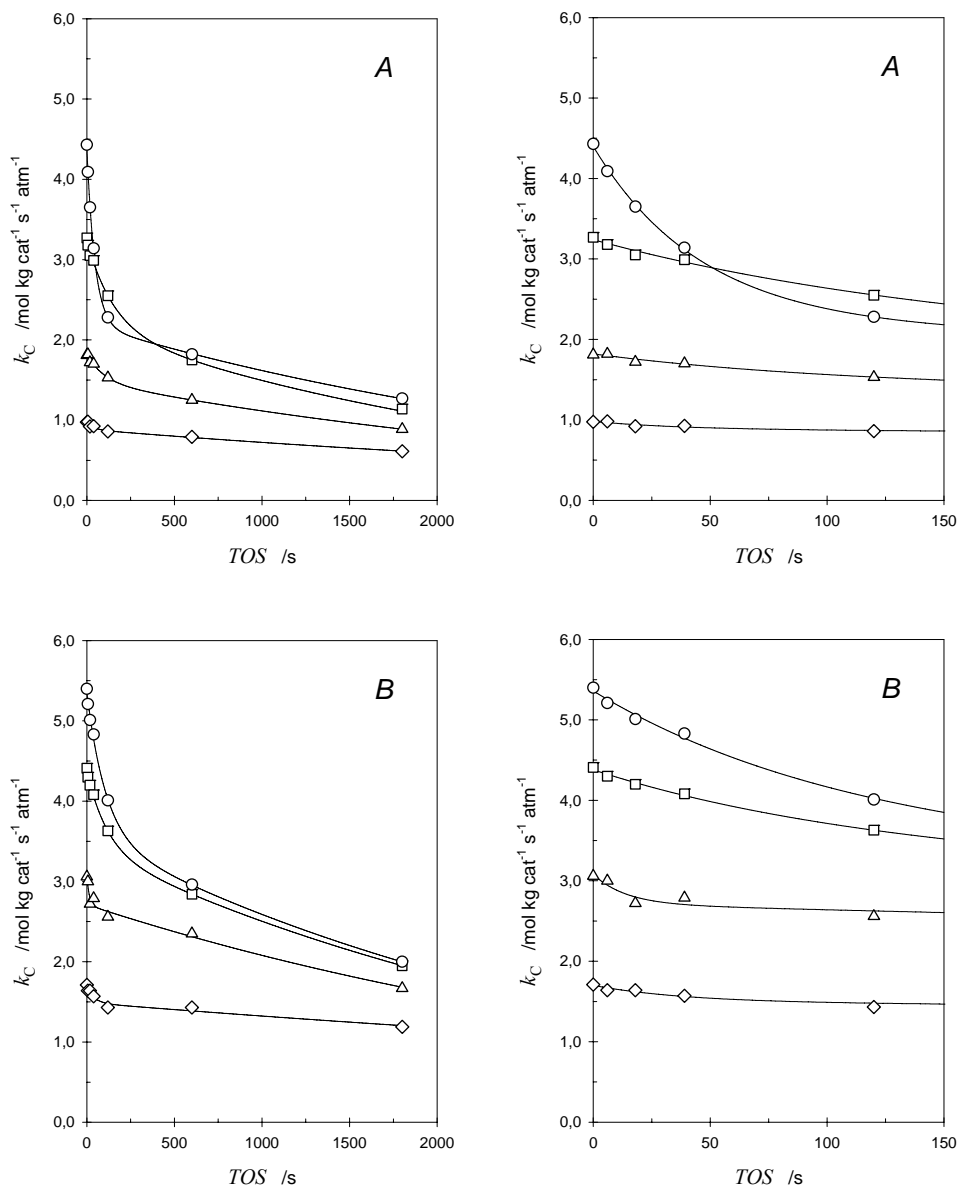


Figura 4.3.46 – Constantes cinéticas catalíticas aparentes (k_C) vs. TOS

Catalizador: ZSM-5(3020)[0,5% P] (A); IM-5[0,5% P] (B)

T /K: 773 (\diamond); 843 (\triangle); 923 (\square); 973 (\circ)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00;5,55)

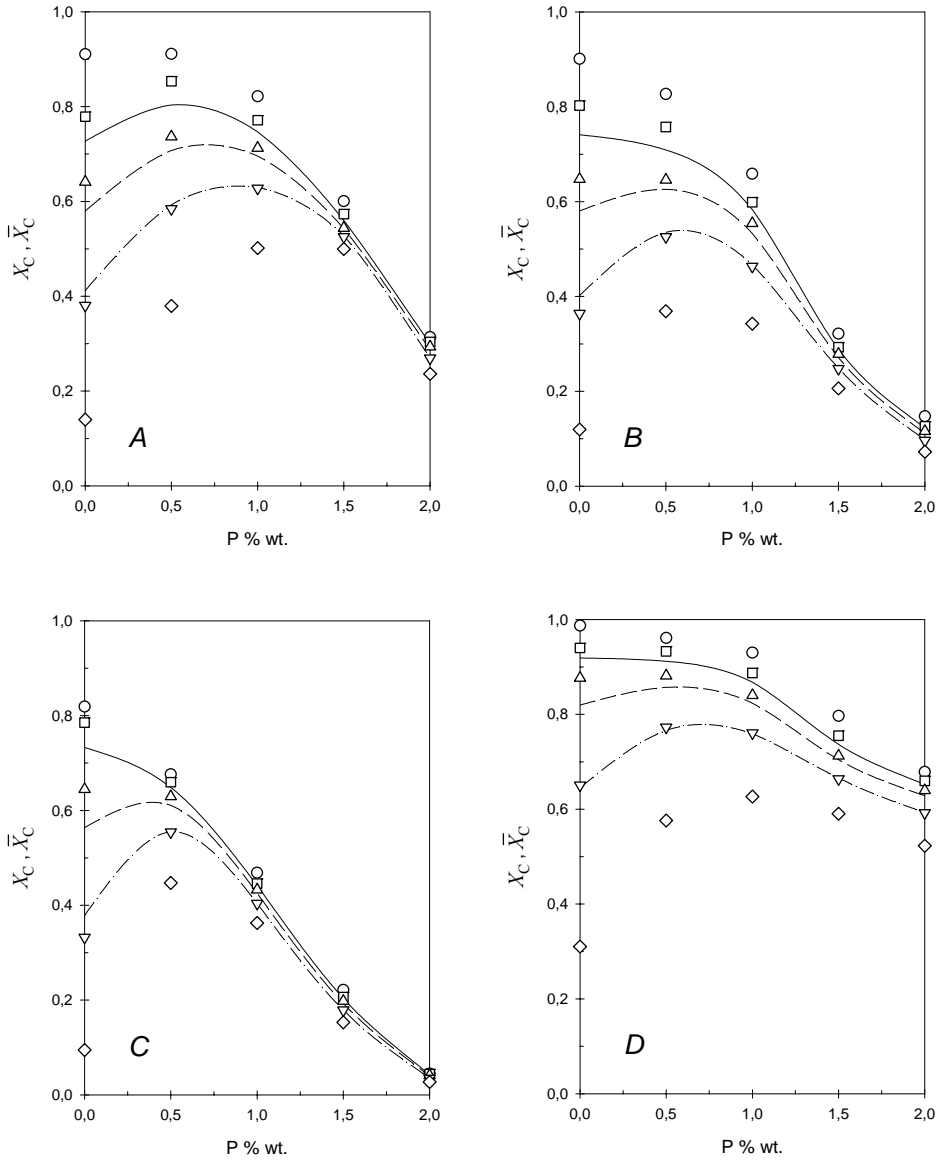


Figura 4.3.47 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. P % a 923 K
 Catalizador: ZSM-5(3020) (A); ZSM-5(5020) (B); ZSM-5(8020) (C); IM-5 (D)
 Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)
 X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)
 \bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (— · —)

Puede observarse como la zeolita ZSM-5(3020) es la única que presenta a *TOS* cero un grado de conversión instantáneo similar al obtenido para un contenido de 0,5% P, mientras que para contenidos mayores en fósforo y para el resto de los catalizadores, el comportamiento es monotónicamente decreciente, debido, en principio, a la mayor pérdida inicial de acidez mostrada con el aumento del contenido en fósforo^{52,82}.

Sin embargo, y dado el efecto estabilizador que la presencia de fósforo conlleva, a medida que crece el tiempo de reacción aparecen máximos en la conversión instantánea que, como es lógico, también quedan reflejados en las conversiones acumuladas.

Una posible interpretación de los resultados obtenidos puede ser la siguiente: el fósforo presente en la zeolita, y que ha provocado una desactivación del catalizador reflejada en la disminución de la actividad inicial, cobra ahora un papel crucial; el fósforo, en forma de compuestos sobre la superficie, actúa como un tampón de aluminio frente a la desaluminización y pérdida de cristalinidad provocada por el vapor. De esta forma, estos compuestos consiguen frenar el rápido proceso de desactivación en catalizadores no estabilizados. Así, lo que inicialmente provocaba un efecto contraproducente, se convierte con el tiempo de reacción en un efecto netamente beneficioso.

Se observa en dichas figuras que la máxima conversión acumulada para tiempos de reacción próximos a 1800 segundos se consigue con contenidos en fósforo próximos al 0,5%. Sin embargo, para tiempos más elevados el máximo se desplaza hacia mayores contenidos, especialmente para aquellos catalizadores más ricos en aluminio, tales como la ZSM-5(3020) y la IM-5. Este hecho concuerda con las interpretaciones anteriores. Si se introduce un gran contenido en fósforo relativo en un catalizador muy rico en aluminio, el efecto estabilizador será notable durante más tiempo. Sin embargo, utilizar mucho fósforo en un catalizador con poco aluminio inhabilitaría mayoritariamente todo el aluminio, o por el contrario, utilizar poco fósforo en un catalizador con mucho aluminio provocaría una falta de efecto estabilizador. En este sentido, Corma et al.⁵² encuentran un óptimo en el contenido en fósforo dependiente de la cantidad de aluminio en la zeolita.

4.3.3.2.2 Estudio del Efecto de la Temperatura

Se ha visto previamente como la caída de actividad en presencia de vapor de las zeolitas estabilizadas con fósforo es más lenta (Figura 4.3.46), y soporta temperaturas más altas de reacción en comparación con las zeolitas sin estabilizar (Figuras 4.3.14 y 4.3.31).

En la Figura 4.3.48 se representan, en función de la temperatura y del tiempo de reacción, para la ZSM-5(3020)[0,5% P] y la IM-5[0,5% P] los grados de conversión catalítica instantáneos (X_C) y acumulados (\bar{X}_C) en presencia de vapor.

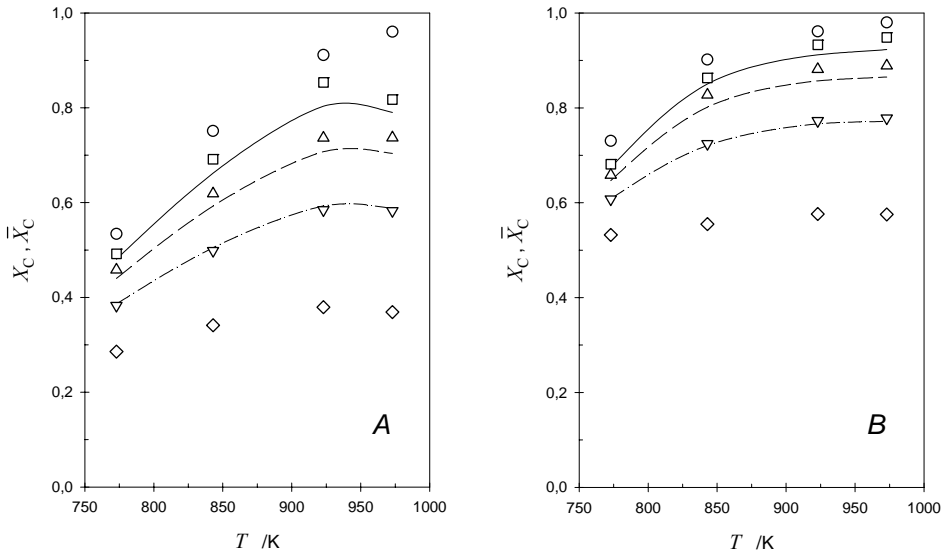


Figura 4.3.48 – Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C) vs. T

Catalizador: ZSM-5(3020)[0,5% P] (A); IM-5[0,5% P] (B)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-·-·)

Previamente, se ha observado como en los catalizadores sin estabilizar el grado de conversión acumulado presentaba, para un tiempo próximo a 1800 segundos, un valor máximo en torno a los 923 K para ambos catalizadores, Figura 4.3.17 para la

ZSM-5(3020) y Figura 4.3.35 para la IM-5. Con el objeto de maximizar la conversión en un tiempo de ciclo de operación determinado, este máximo se desplazaba hacia temperaturas más bajas a medida que crecía dicho tiempo de ciclo.

Por el contrario, en la Figura 4.3.48 se puede observar, en el intervalo de temperaturas estudiado, la práctica desaparición de dicho máximo. Este hecho posibilita, trabajando con zeolitas estabilizadas, operar a temperaturas más elevadas obteniendo mayores conversiones, incluso a tiempos de ciclo de reacción elevados.

4.3.3.2.3 Estudio del Efecto de la Fracción Molar de Vapor de Agua

En la Figura 4.3.49 se representan, en función de la fracción molar de agua y del tiempo de reacción para la ZSM-5(3020)[0,5% P] y la IM-5[0,5% P], los grados de conversión catalítica instantáneos y acumulados, X_C y \bar{X}_C respectivamente.

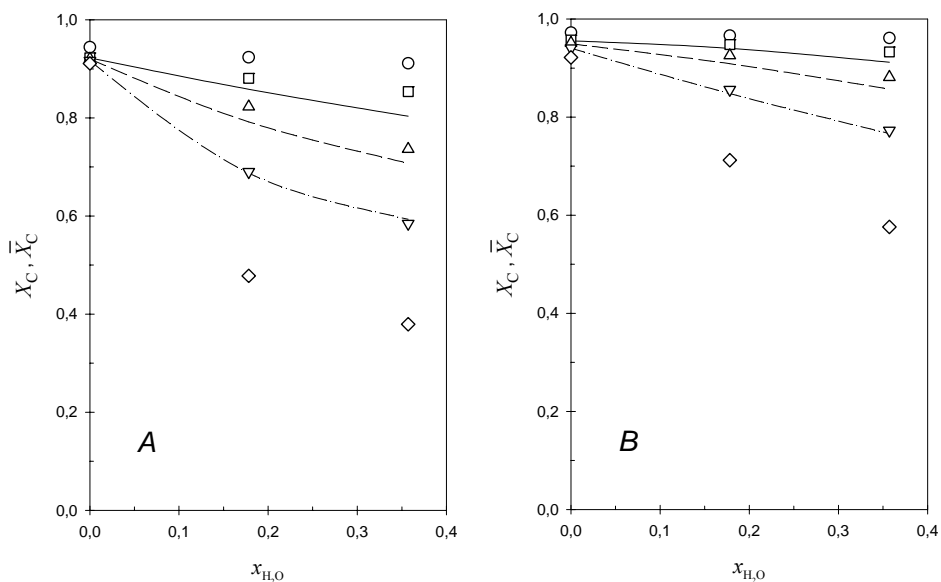


Figura 4.3.49 Conversión catalítica, instantánea (X_C) y media (\bar{X}_C), vs. x_{H_2O} a 923 K
Catalizador: ZSM-5(3020)[0,5% P] (A); IM-5[0,5% P] (B)

Relación molar (He:HC:H₂O): (8,99:1,00:5,55)

X_C ; TOS /s: 0 (○); 120 (□); 600 (△); 1800 (▽); 3600 (◇)

\bar{X}_C ; TOS /s: 600 (—); 1800 (---); 3600 (-·-·)

Anteriormente se ha mostrado como con catalizadores sin estabilizar, el grado de conversión acumulado decrece monótonicamente y de forma más acusada cuanto mayor es la proporción de vapor, Figura 4.3.19 para la ZSM-5(3020) y Figura 4.3.37 para la IM-5. Por lo tanto, se debía llegar a un compromiso marcado por las exigencias de vapor y el tiempo del ciclo de reacción, a una temperatura dada, si se deseaba mantener un cierto nivel de conversión media.

Para las zeolitas estabilizadas, es posible trabajar con mayores proporciones de vapor y/o con mayores tiempos de reacción obteniendo mayores conversiones.

4.3.3.3 RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES

4.3.3.3.1 *Estudio del Efecto del Contenido en Fósforo*

En la Figura 4.3.50 se han representado los rendimientos molares de los productos más importantes obtenidos durante el craqueo de n-heptano, en presencia de vapor de agua (Relación He:HC:H₂O: (8,99:1,00:5,55)) sobre ZSM-5(3020) intercambiada con diferentes cantidades de fósforo.

Bajo dichas condiciones de craqueo, los productos mayoritarios obtenidos siguen siendo el propileno y el etileno seguidos de hidrógeno, propano y etano. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, 2-butenos, n-butano, *i*-buteno y 1-butenos.

El efecto sobre los productos mayoritarios es mínimo, no observándose diferencias significativas con la modificación del contenido en fósforo intercambiado. Un comportamiento similar, principalmente en el rendimiento a etileno, es observado por Ke et al.⁶⁷ durante el craqueo de n-octano a 923 K. Las diferencias relativas más destacables son el aumento en el rendimiento de *i*-butano y compuestos aromáticos en la zeolita libre de fósforo, no observándose variaciones apreciables, en estos compuestos, para las zeolitas con distintas cantidades de fósforo. Este hecho está en concordancia con otros estudios mostrados en la literatura, en los que se proclama una menor participación de reacciones de β -escisión e inhibición de reacciones de transferencia de hidrógeno, con la consiguiente disminución en la producción de precursores de coque, en catalizadores intercambiados con fósforo^{52,58,91,92}.

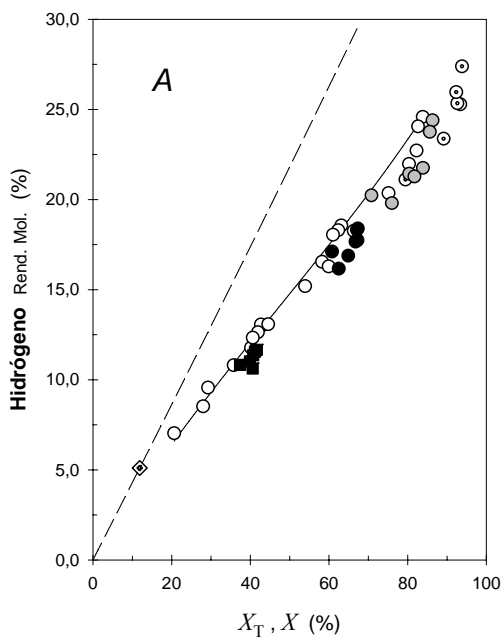


Figura 4.3.50 – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Contenido en P: 0% (○); 0,5% (◊); 1,0% (◐); 1,5% (●); 2,0% (■)

Rendimiento en la conversión térmica (— — —)

Rendimiento térmico en las condiciones de craqueo catalítico (◊)

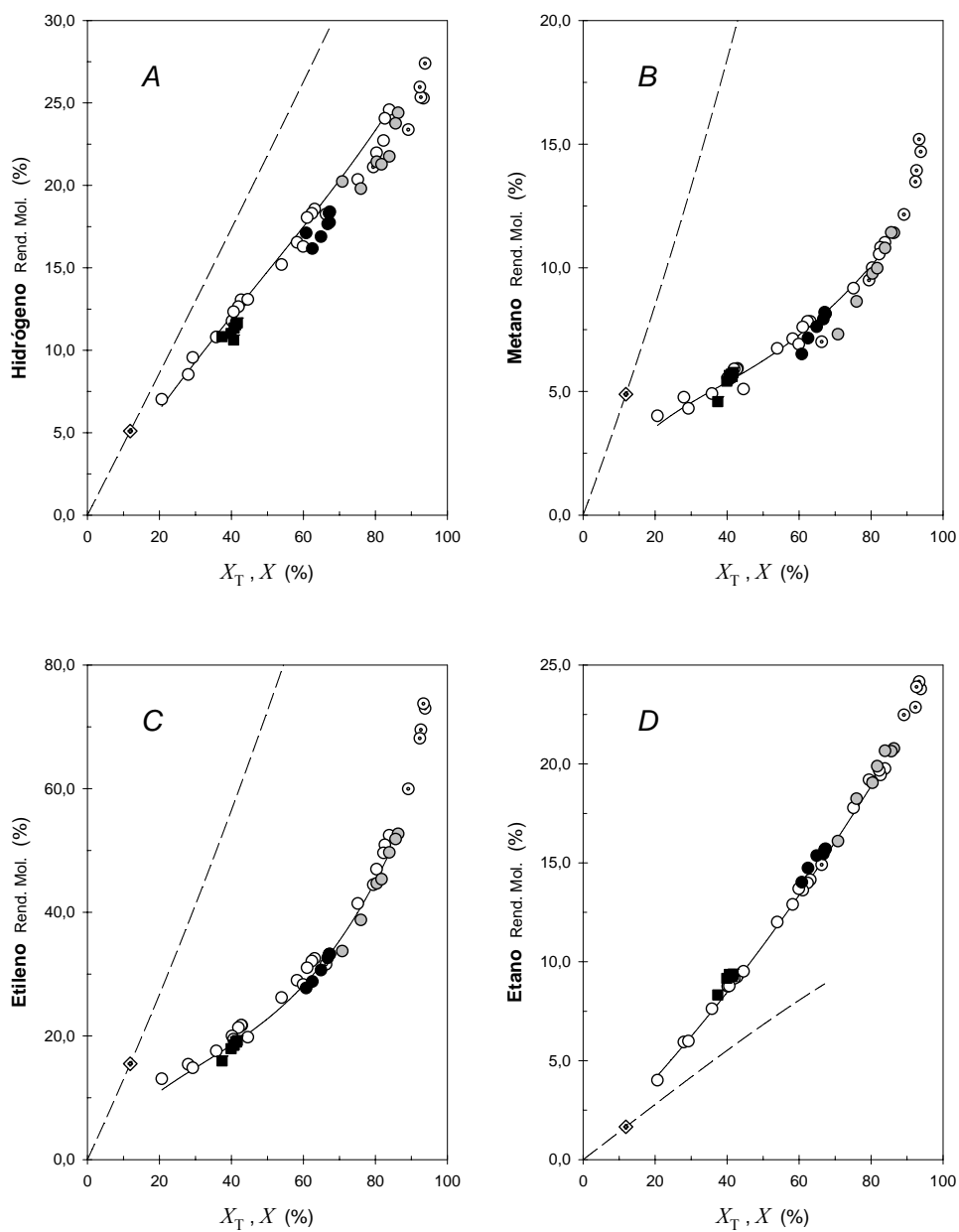


Figura 4.3.50 cont. I – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

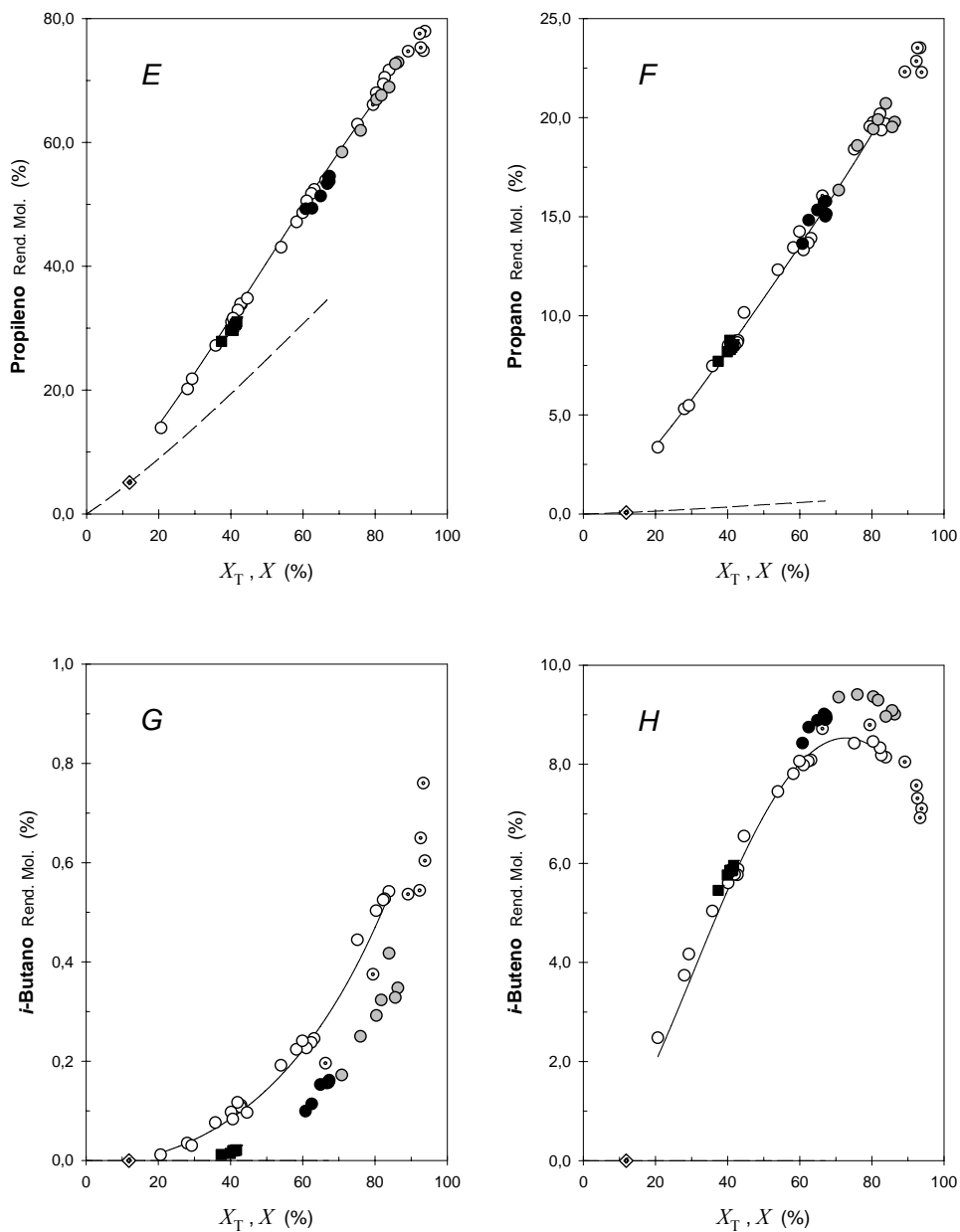


Figura 4.3.50 cont. II – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

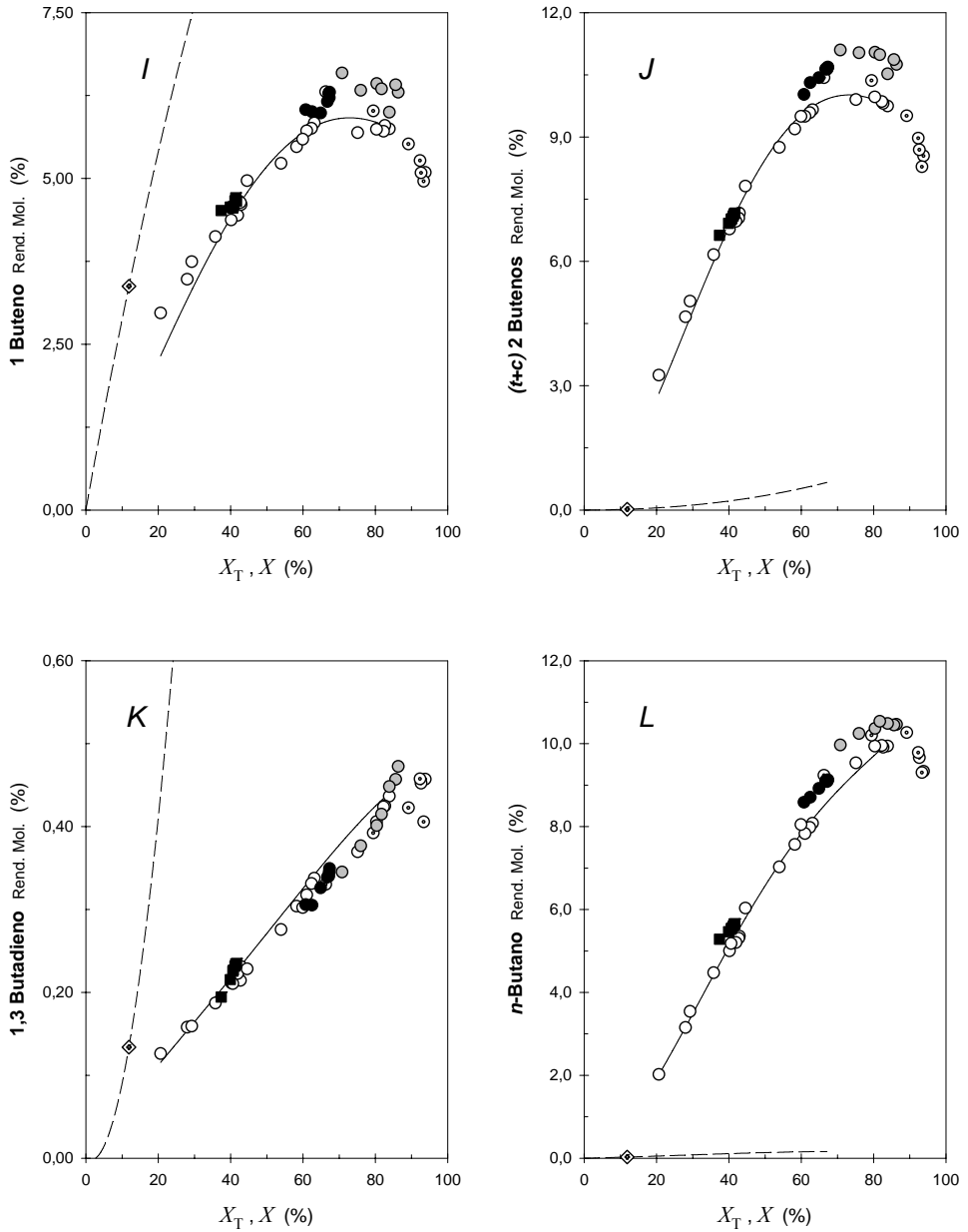


Figura 4.3.50 cont. III – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

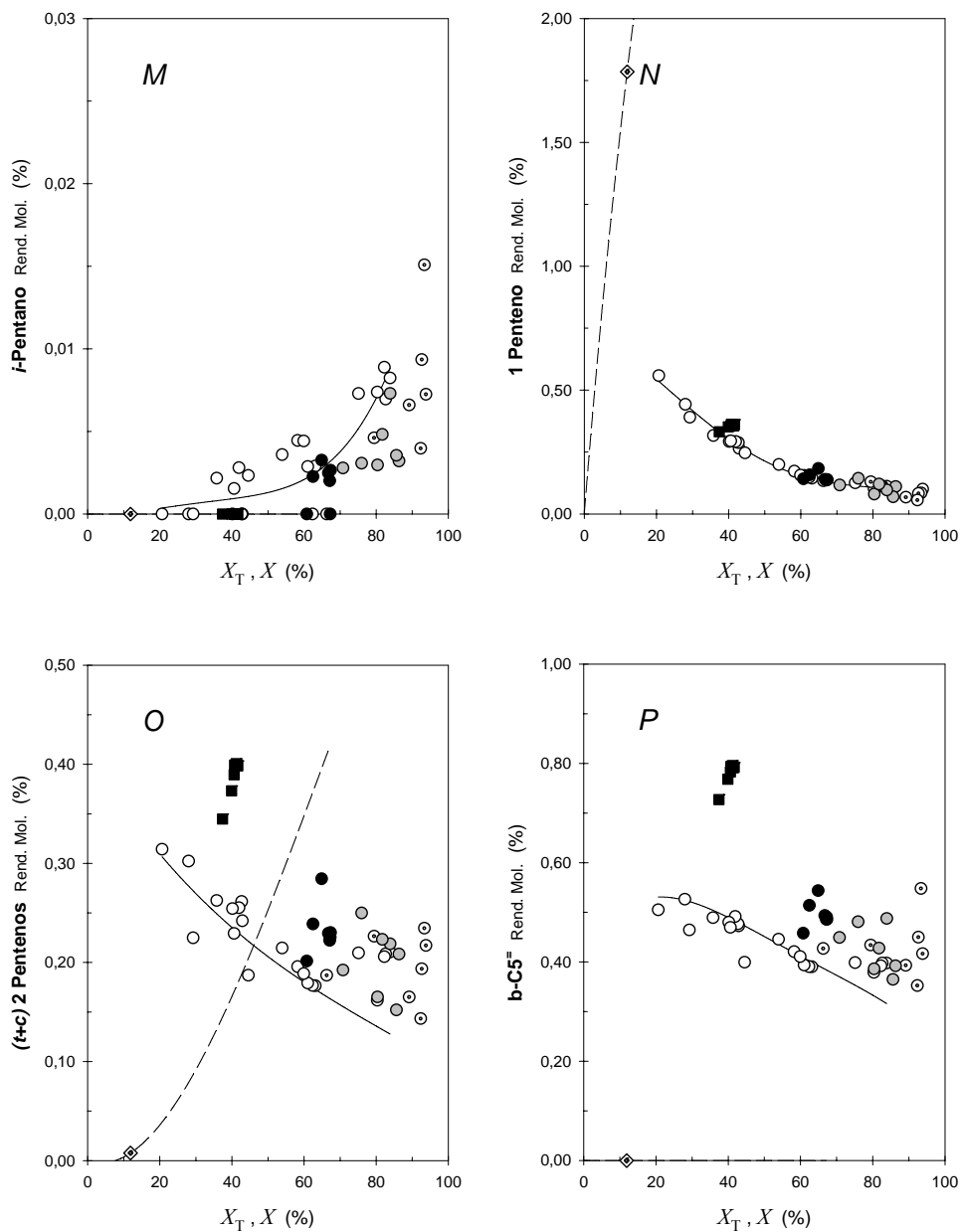


Figura 4.3.50 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

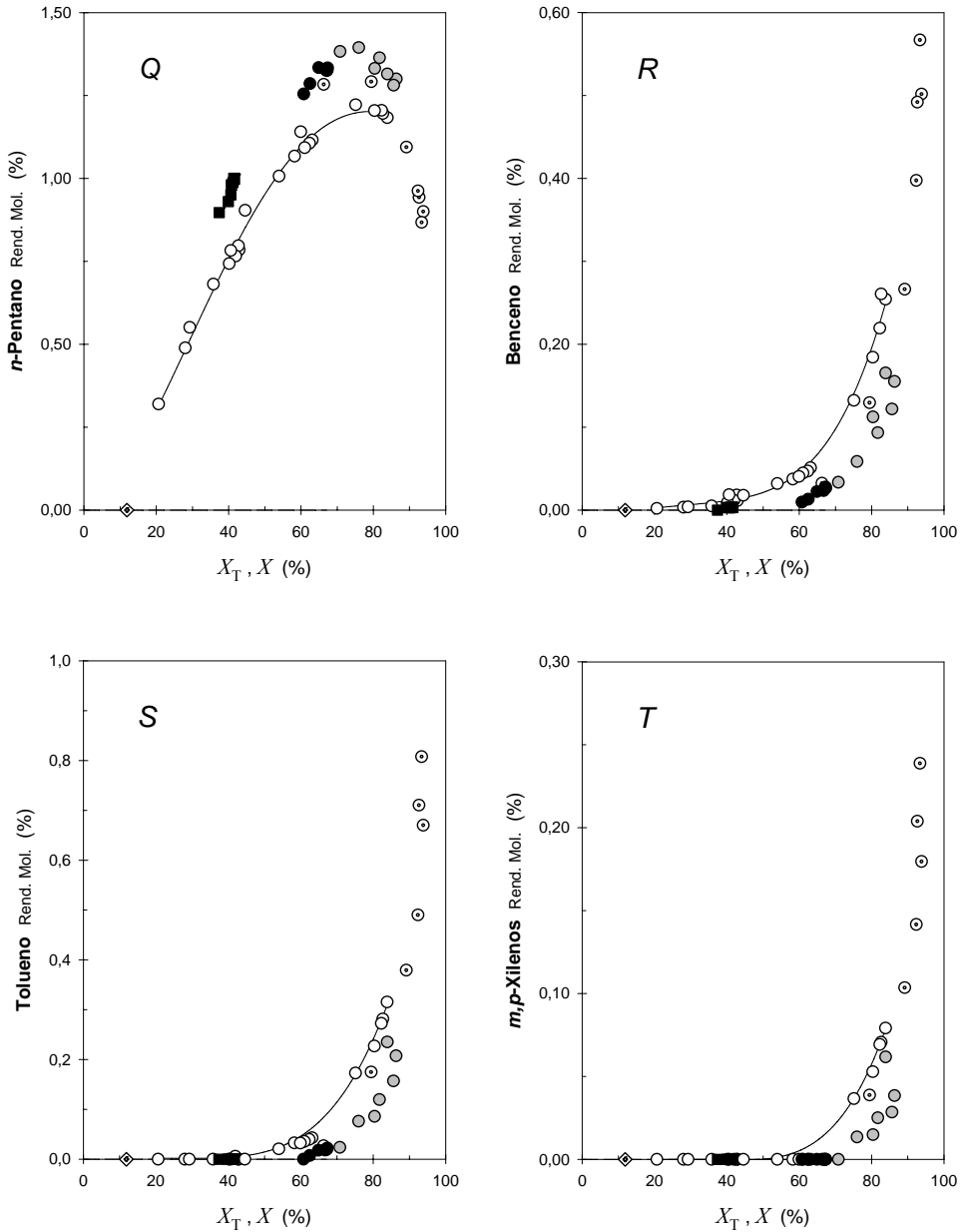


Figura 4.3.50 cont.V – Rendimientos molares. Efecto del contenido en fósforo

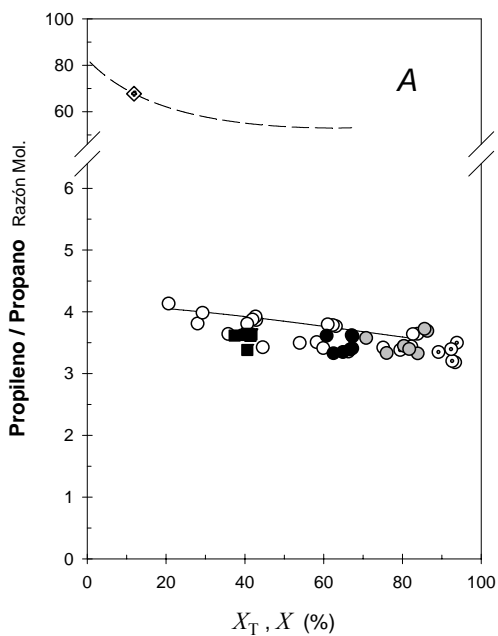


Figura 4.3.51 – Razones de interés. Efecto del contenido en fósforo

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Contenido en P: 0% (○); 0,5% (◐); 1,0% (◑); 1,5% (●); 2,0% (■)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◊)

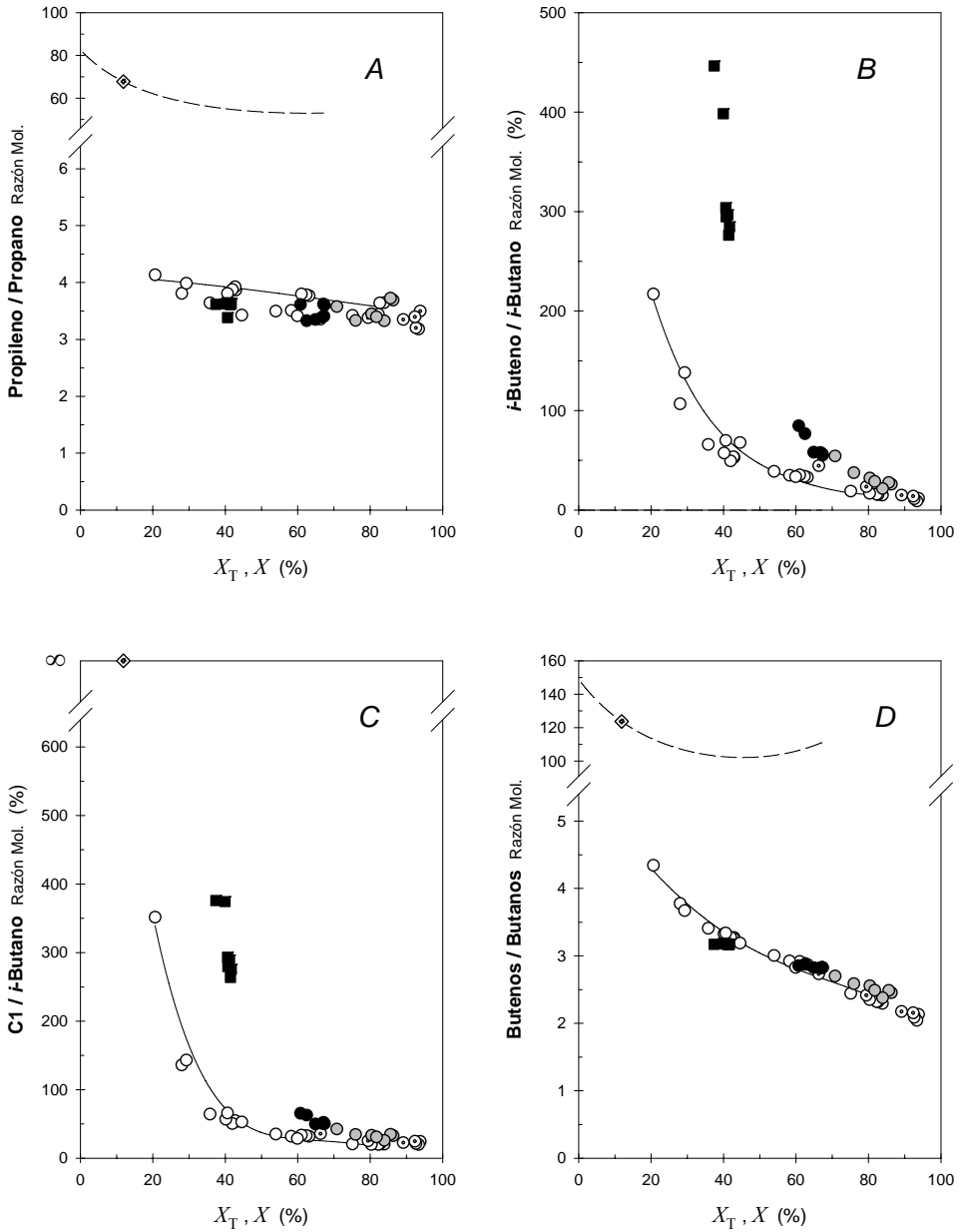


Figura 4.3.51 *cont. I* – Razones de interés. Efecto del contenido en fósforo

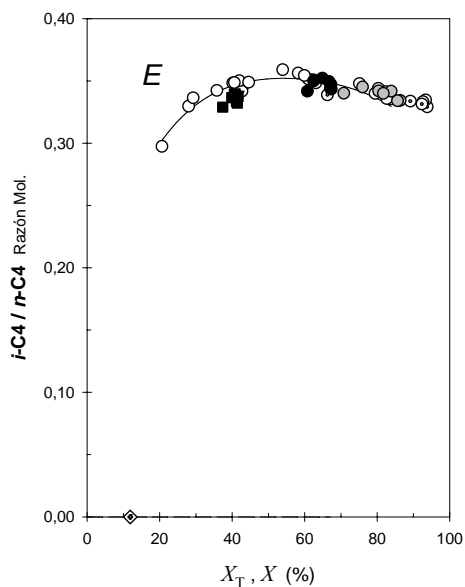


Figura 4.3.51 cont.II – Razones de interés. Efecto del contenido en fósforo

En la Figura 4.3.51 se representan diversas razones de interés. Se aprecia en esta figura como tanto la razón *i*-buteno/*i*-butano como la C1/*i*-butano aumentan con la presencia de fósforo en el catalizador, lo que indica una menor participación de reacciones de transferencia de hidrógeno así como un mayor predominio de las reacciones de protólisis frente a las de β -escisión con este tipo de zeolitas intercambiadas, no apreciándose diferencias significativas para los distintos contenidos en fósforo. La evolución de estas razones corrobora las conclusiones obtenidas con el estudio de los rendimientos molares previamente presentadas.

4.3.3.3.2 Estudio del Efecto del Tipo de Zeolita

En la Figura 4.3.52 se representan, de forma análoga al punto anterior, los rendimientos molares de los productos más importantes obtenidos en reacciones de craqueo de *n*-heptano, en presencia de vapor de agua (Relación He:HC:H₂O: (8,99:1,00:5,55)), para las distintas zeolitas ensayadas en esta investigación, todas

ellas intercambiadas con un contenido en fósforo del 0,5%. El objetivo de este estudio es doble: se pretende estudiar tanto el efecto de la relación Si/Al como del tipo de estructura zeolítica sobre los rendimientos y productos obtenidos.

En estas condiciones de operación la relación de productos, así como su importancia relativa, es muy similar a la obtenida en el estudio previo: propileno y etileno como productos mayoritarios seguido de hidrógeno, propano y etano.

En este caso, para los diferentes catalizadores estabilizados, no se aprecian diferencias importantes en los rendimientos a los productos mayoritarios y en concreto ni para el etileno ni para el propileno, como productos destacados en esta investigación. Este hecho contrasta respecto a los resultados obtenidos con el empleo de estos catalizadores no estabilizados (Apartado 4.3.2.3.2), en los que se apreciaba que la zeolita IM-5 era capaz de incrementar ligeramente el rendimiento a metano y etileno en relación al obtenido por la ZSM-5(3020). Tal vez la incorporación de fósforo en estas zeolitas, que modifica las propiedades ácidas suavizando los catalizadores al quitarles centros muy fuertes, provocaría que estas zeolitas se comportaran de forma similar.

No obstante es posible apreciar un aumento relativo en el rendimiento del *i*-butano y compuestos aromáticos con el empleo del catalizador IM-5 estabilizado. Este resultado pone de manifiesto la mayor capacidad de este catalizador para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno, hecho ya descrito anteriormente cuando se comparaba la zeolita ZSM-5(3020) con la IM-5 no intercambiadas con fósforo (Apartado 4.3.2.3.2).

Esta afirmación queda reforzada con las representaciones mostradas en la Figura 4.3.53 (Gráficos B y C), en los que se muestra como las relaciones *i*-buteno/*i*-butano y C1/*i*-butano son ligeramente inferiores para este catalizador (IM-5), indicando una mayor contribución relativa de mecanismos de transferencia de hidrógeno y de procesos de β -escisión. Así mismo, se puede apreciar en estas gráficas como la zeolita de tipo ZSM-5 más desaluminizada (ZSM-5(8020)) muestra los mayores valores para estas relaciones, predominando relativamente, para este catalizador, los mecanismos de craqueo protolíticos, acorde con los resultados descritos por Corma et al.⁵²

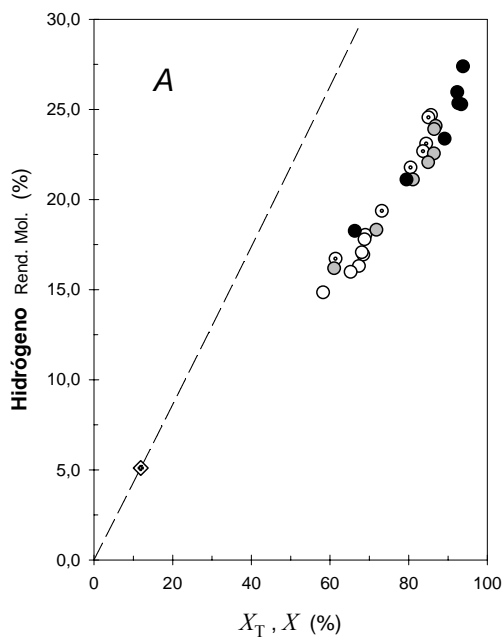


Figura 4.3.52 – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Zeolita: ZSM-5(8020)[0,5% P] (○); ZSM-5(5020)[0,5% P] (⊙);

ZSM-5(3020)[0,5% P] (●); IM-5[0,5% P] (⊖)

Rendimiento en la conversión térmica (— — —)

Rendimiento térmico en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

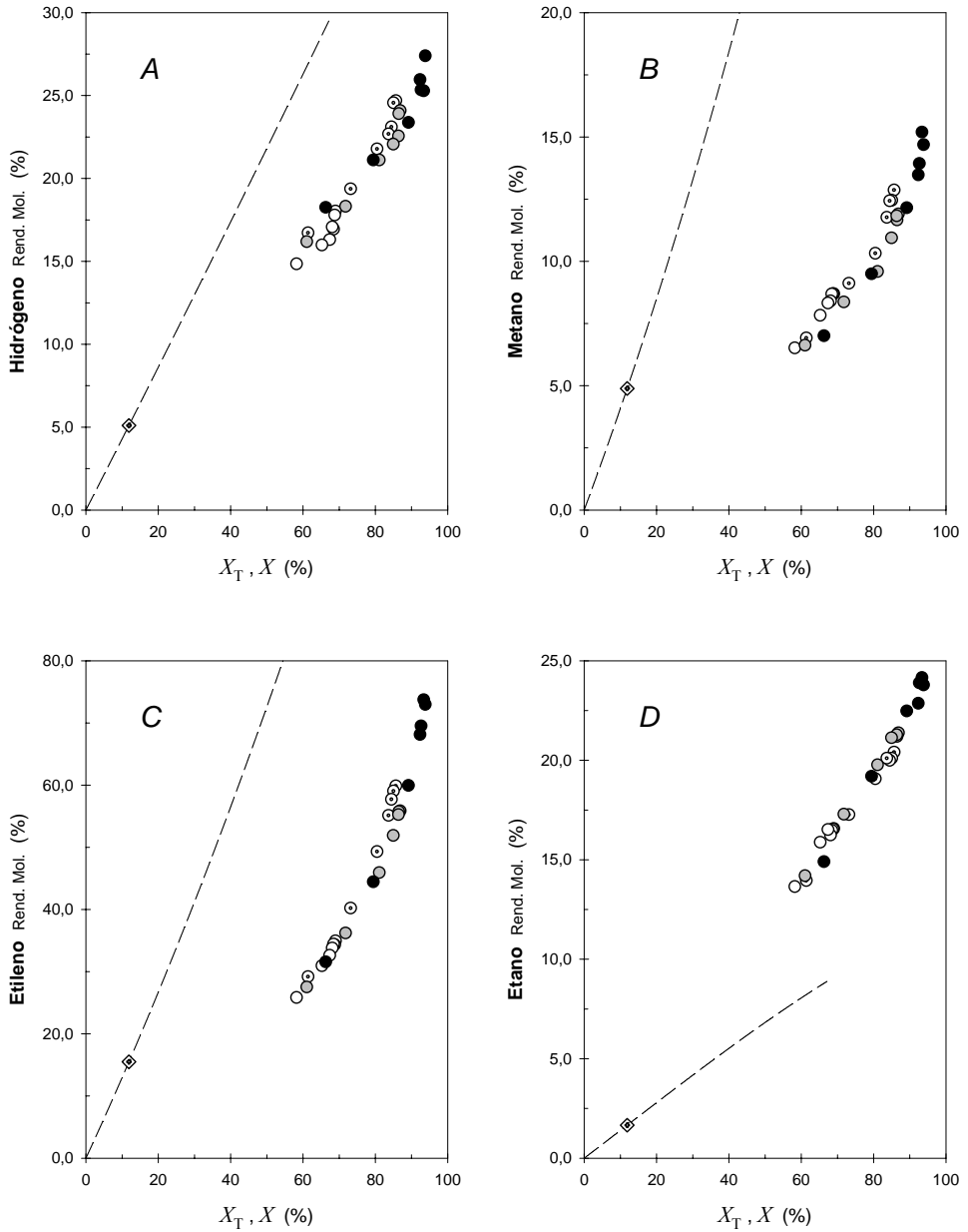


Figura 4.3.52 cont.1 – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

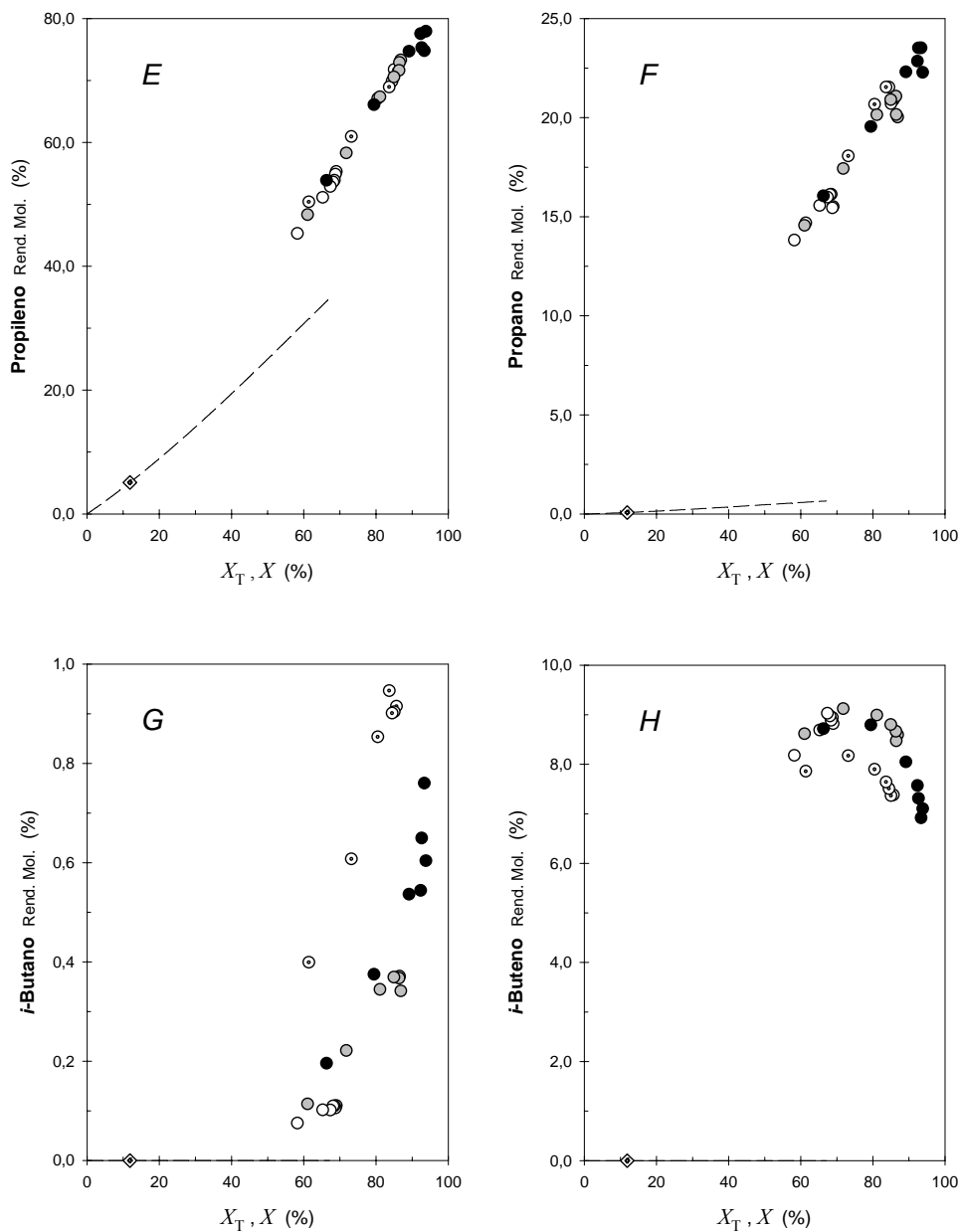


Figura 4.3.52 cont. II – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

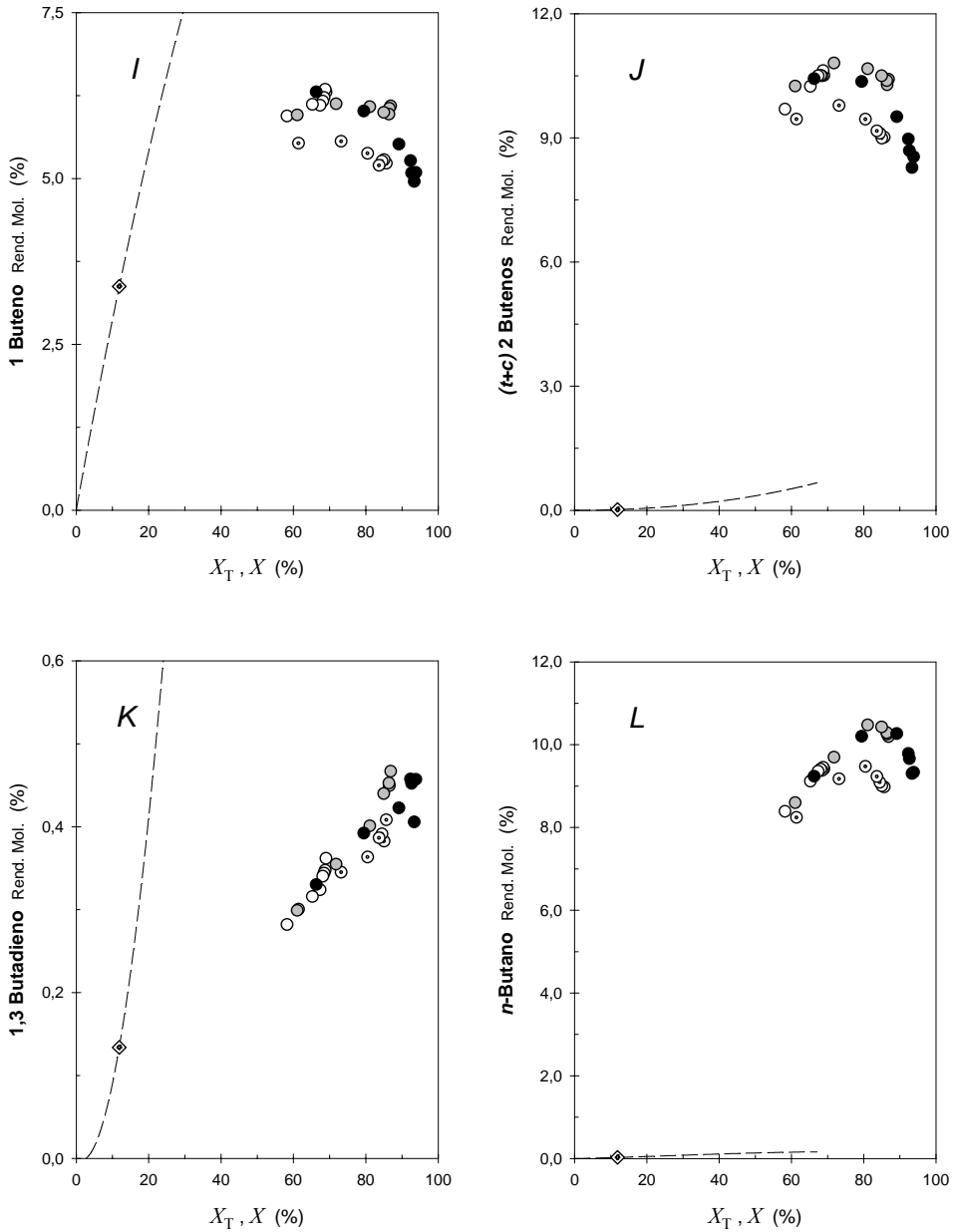


Figura 4.3.52 cont. III – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

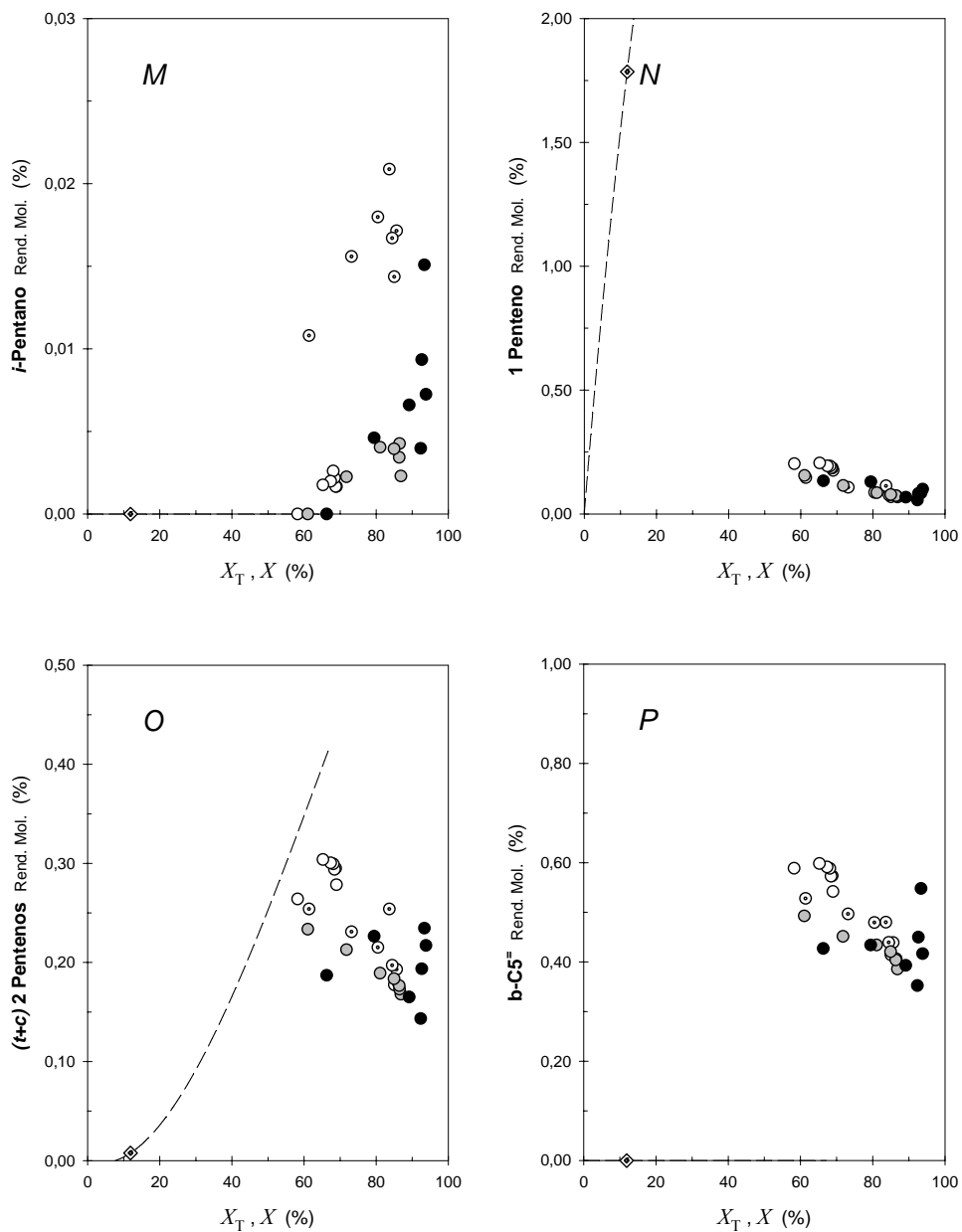


Figura 4.3.52 cont.IV – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

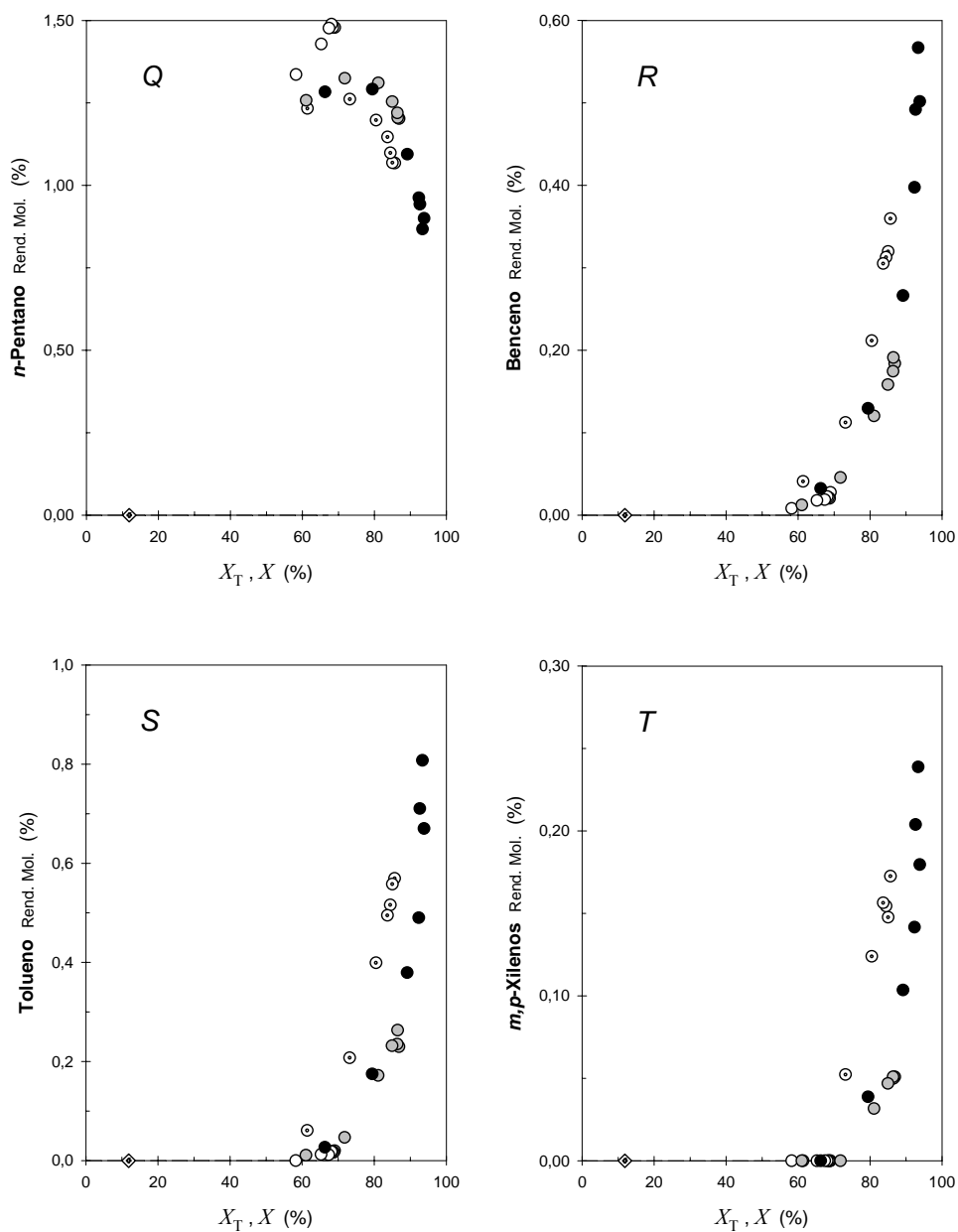


Figura 4.3.52 cont.V – Rendimientos molares. Efecto del tipo de zeolita

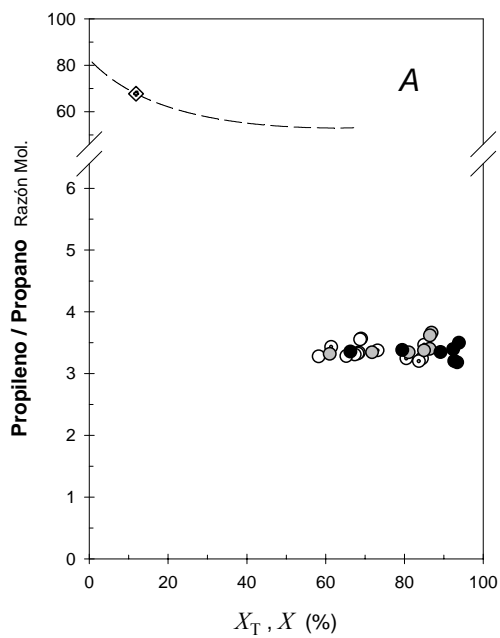


Figura 4.3.53 – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

X : Grado de conversión global

X_T : Grado de conversión térmico

Zeolita: ZSM-5(8020)[0,5% P] (○); ZSM-5(5020)[0,5% P] (◐);

ZSM-5(3020)[0,5% P] (●); IM-5[0,5% P] (◑)

Razón en la conversión térmica (---)

Razones térmicas en las condiciones de craqueo catalítico (◇)

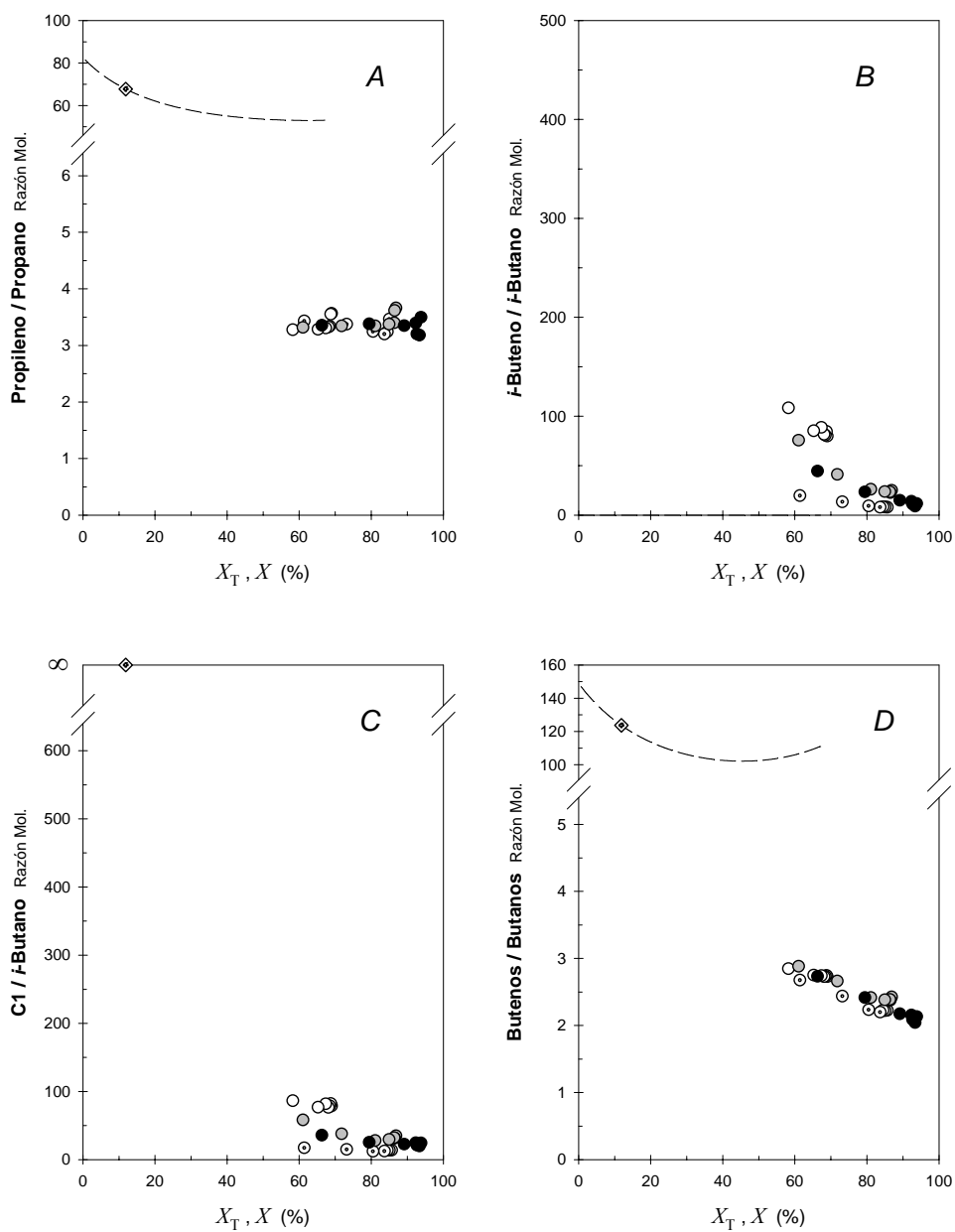


Figura 4.3.53 cont. I – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

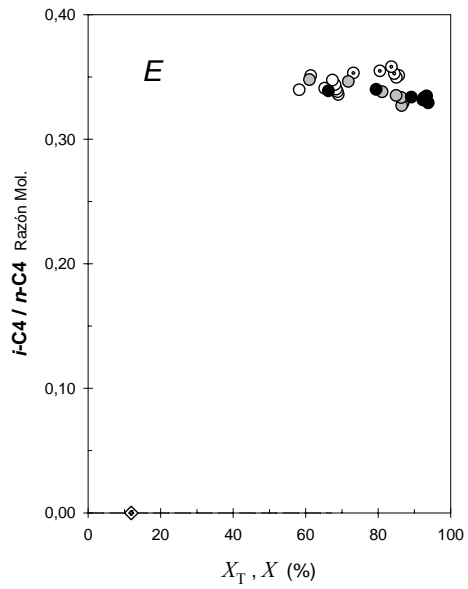


Figura 4.3.53 *cont. II* – Razones de interés. Efecto del tipo de zeolita

4.3.4 CONCLUSIONES

A partir del estudio de craqueo catalítico en presencia de vapor de agua presentado anteriormente se pueden remarcar las siguientes conclusiones:

- 1 El empleo de vapor de agua durante la etapa de reacción conlleva una disminución de la conversión global en función del tiempo de reacción, aproximándose su valor asintóticamente al de la conversión térmica alcanzada para esas condiciones de operación.
- 2 La caída de la conversión observada depende de la temperatura de reacción, produciéndose una mayor pérdida de actividad conforme aumenta dicha temperatura.
- 3 Los procesos de desaluminización que tienen lugar durante la etapa de reacción, como consecuencia del empleo de vapor de agua, son los principales responsables de la pérdida de actividad observada, favorecidos a elevadas temperaturas.
- 4 Es importante en sistemas reactivos que presentan desactivaciones rápidas, como en este caso de estudio, disponer de datos a tiempos muy cortos de reacción, sin trabajar con valores acumulados, para no desvirtuar el valor de los parámetros cinéticos del proceso durante las etapas iniciales del mismo.
- 5 La presencia de agua reduce los valores de la constante cinética aparente inicial, fundamentalmente en el rango de temperaturas elevado, disminuyendo así las energías de activación aparentes obtenidas.
- 6 El efecto observado por la presencia de agua no puede ser explicado satisfactoriamente por un efecto de saturación de la superficie catalítica por parte del agua. El modelo competitivo conduciría a un comportamiento inverso al experimental obtenido.
- 7 El agua provocaría la "inhabilitación" mayoritaria de aquellos centros con entalpías de adsorción más bajas (centros más "débiles").

- 8 La presencia de vapor no solo provoca una disminución de actividad irreversible, debido a la desaluminización de la zeolita, sino que también produce una pérdida de actividad reversible, efecto que se atenúa con el tiempo de tratamiento con vapor hasta hacerse prácticamente inapreciable.
- 9 A medida que el catalizador se encuentra más desaluminizado, la energía de activación aparente de craqueo va aumentando hasta alcanzar un valor constante de 27,8 kcal mol⁻¹ y 19,3 kcal mol⁻¹ (catalizador ZSM-5(3020)) para reacciones en ausencia y presencia de agua, respectivamente.
- 10 Durante el proceso de desaluminización (pérdida de centros), los centros con mayores entalpías de adsorción son los que más rápidamente desaparecen o se transforman en otros con entalpías menores.
- 11 La energía de activación aparente en presencia de agua es siempre inferior a aquella en ausencia de esta, aumentando la diferencia con la desaluminización hasta alcanzar un valor constante.
- 12 La desaluminización progresiva de la zeolita original genera una familia de catalizadores similares, los cuales muestran una dependencia lineal entre el factor pre-exponencial y la energía de activación aparentes del proceso de craqueo, dándose un efecto de compensación; y para el que las temperaturas isocinéticas en ausencia y presencia de agua son de 1199 K y 1633 K respectivamente (catalizador ZSM-5(3020))
- 13 Se necesita, para poder describir la tendencia experimental de desactivación mostrada, una ecuación cinética que de cuenta de dos velocidades diferenciadas de pérdida de actividad. La Ec. (4.232) es capaz de modelar el comportamiento experimental observado.

$$k_C = k_{C_0} \phi = k_{C_0} \left[F_1 \exp(-k_{d_1} t) + (1 - F_1) \exp(-k_{d_2} t) \right] \quad (4.232)$$

- 14 Los parámetros de desactivación catalítica aumentan sistemáticamente con la temperatura del proceso, para la que la desactivación es más rápida.

- 15 Las energías de activación para el proceso de desaluminización son de $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los procesos de mayor y menor velocidad de desactivación respectivamente (catalizador ZSM-5(3020)).
- 16 Cuanto mayor es la proporción de vapor de agua mayores valores de los parámetros de desactivación se obtienen, así como una menor actividad inicial.
- 17 El grado de conversión catalítico medio presenta un máximo en función de la temperatura del proceso para un tiempo de reacción fijado. A medida que aumenta dicho tiempo de reacción el máximo se desplaza hacia valores inferiores de temperatura.
- 18 Para cualquier valor de temperatura, en los límites de las condiciones de operación de esta investigación, la conversión media alcanzada aumenta de forma progresiva con el tiempo másico, sin presentar ningún máximo para cualquier tiempo de operación seleccionado.
- 19 La conversión media acumulada decrece monótonicamente en la medida en que se incrementa la cantidad de vapor empleada para un tiempo de reacción dado. El empleo de agua solo podrá estar justificada por la mejora de otros factores operacionales o de selectividad.
- 20 Bajo condiciones de craqueo y en presencia de vapor de agua, los productos mayoritarios obtenidos son el propileno y etileno seguidos de hidrógeno, propano y etano. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, 2-butenos, n-butano, *i*-buteno y 1-butenos. Como productos minoritarios se pueden destacar el n-pentano, *i*-butano, butadienos, tolueno y benceno.
- 21 El aumento de la temperatura provoca una menor proporción relativa de reacciones de transferencia de hidrógeno y de procesos de craqueo por β -escisión, favoreciéndose el proceso protolítico e incrementándose la olefinicidad.
- 22 La presencia de distintas cantidades de agua en un experimento de craqueo no tiene un efecto significativo, en las condiciones de operación de esta investigación, sobre los rendimientos de los principales productos.

- 23 El rendimiento a los productos mayoritarios, etileno y propileno, no presentan diferencias significativas por el empleo o no de agua durante la etapa de reacción.
- 24 En presencia de agua se favorece el craqueo protolítico frente a la β -escisión, además de disminuir la contribución relativa de las reacciones de transferencia de hidrógeno.
- 25 Tanto la actividad inicial de craqueo catalítico en presencia de vapor de agua como la fracción inicial que se desactiva a mayor velocidad, así como su constante de desactivación, disminuyen conforme aumenta la relación Si/Al en zeolitas de tipo ZSM-5.
- 26 Las distintas especies que generan acidez Lewis deben tomar parte activa en las etapas de craqueo, incrementando la actividad de la reacción. Estas especies pueden verse afectadas por la presencia de agua de una forma más intensa que el aluminio de red, dando lugar a mayores velocidades de desactivación.
- 27 Las características de actividad de los centros activos de los catalizadores tipo ZSM-5 para elevados tiempos de tratamiento con vapor de agua son similares. Se obtiene un mismo valor de energía de activación aparente para estos catalizadores, tratados de forma prolongada con vapor, de 27,8 kcal mol⁻¹.
- 28 Una misma proporción de vapor no produce el mismo efecto de "inhabilitación" de centros para las diferentes relaciones Si/Al. Esta "inhabilitación" se hace menos patente con el aumento de la relación Si/Al.
- 29 La constante cinética aparente de craqueo inicial se incrementa con la longitud de la cadena del alcano reaccionante, tanto en ausencia como en presencia de agua.
- 30 El estudio comparativo del craqueo en ausencia y presencia de vapor puede constituir en sí un procedimiento de diferenciación de fuerzas de centros. Cuanto menor diferencia exista entre ambos ensayos más homogénea aparece la distribución de fuerzas.

- 31 La zeolita IM-5 presenta mayor actividad inicial que el resto de zeolitas de tipo ZSM-5, mostrándose como un catalizador más activo para el craqueo. Las diferencias de actividad se acrecientan a bajas temperaturas.
- 32 La energía de activación aparente de craqueo en presencia de vapor de agua para la IM-5 resulta ser de $8,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, prácticamente constante para todo el rango de temperaturas ensayado. Esta zeolita aparece con una distribución de centros más homogénea además de presentar un calor de adsorción mayor que la ZSM-5(3020).
- 33 Las energías de activación para el proceso de desaluminización de la IM-5 son de $2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los procesos de mayor y menor velocidad de desactivación respectivamente.
- 34 La deposición de coque en el catalizador IM-5 es, en términos relativos, superior que la que se produce en catalizadores de tipo ZSM-5.
- 35 La temperatura a la que se alcanza un máximo en la conversión media, para un tiempo total de reacción dado, es inferior para la IM-5 que para la ZSM-5(3020).
- 36 La olefinicidad de la corriente producto no depende sensiblemente de la relación Si/Al. Las reacciones de transferencia de hidrógeno así como los procesos de β -escisión se ven favorecidos a medida que aumenta la acidez de la zeolita, observación reforzada por el incremento del rendimiento a compuestos aromáticos.
- 37 La zeolita IM-5 es capaz de desarrollar, en términos relativos, una mayor transferencia de hidrógeno y mecanismos de β -escisión que la zeolita de tipo ZSM-5.
- 38 La incorporación de fósforo provoca una disminución en la actividad inicial de los catalizadores relacionada directamente con la pérdida de acidez de los mismos. Esta disminución es menos notable en reacciones de craqueo en presencia de vapor de agua.

- 39 Las energías de activación aparentes para los catalizadores IM-5[0,5% P] y ZSM-5(3020)[0,5% P] son de 8,5 kcal mol⁻¹ y 11,3 kcal mol⁻¹ respectivamente.
- 40 La caída de actividad en función del tiempo de reacción en experimentos de craqueo en presencia de vapor de agua es más lenta con catalizadores intercambiados con fósforo.
- 41 El contenido de fósforo óptimo depende del tiempo total de operación, siendo para un tiempo de 1800 segundos próximo al 0,5%. Para tiempos más elevados este contenido se desplaza hacia mayores valores, especialmente en catalizadores ricos en aluminio.
- 42 Con zeolitas estabilizadas con fósforo es posible trabajar con mayores proporciones de vapor y/o con mayores tiempos de reacción obteniendo conversiones más elevadas.
- 43 El efecto del contenido en fósforo sobre el rendimiento de los productos mayoritarios es mínimo, no observándose diferencias significativas con la modificación del contenido intercambiado.
- 44 Se observa una menor participación de reacciones de transferencia de hidrógeno así como un mayor predominio de las reacciones de protólisis frente a las de β -escisión con zeolitas intercambiadas con fósforo; sin embargo no se aprecian diferencias significativas para los distintos contenidos intercambiados.
- 45 Para los diferentes tipos de catalizadores estabilizados no se aprecian diferencias relevantes en los rendimientos a los productos mayoritarios, concretamente ni para el etileno ni para el propileno, como principales productos de esta investigación.
- 46 Incluso intercambiado con fósforo, el catalizador IM-5 presenta una mayor capacidad para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno que los catalizadores de tipo ZSM-5 estabilizados.

4.3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *J. Catal.* **145**, 58 (1994)
- ² Lago, R.M.; Haag, W.O.; Mikovsky, R.J.; Olson, D.H.; Hellring, S.D.; Schmitt, K.D.; Kerr, G.T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 677 (1986)
- ³ Luk'yanov, D.B. *Zeolites* **11**, 325 (1991)
- ⁴ Loeffler, E.; Lohse, U.; Peuker, Ch.; Oehlmann, G.; Kustov, L.M.; Tholobenko, V.L.; Kazansky, V.B. *Zeolites* **10**, 266 (1990)
- ⁵ Zholobenko, V.L.; Kustov, L.M.; Kazansky, V.B. *Zeolite* **10**, 304 (1990)
- ⁶ Masuda, T.; Fujikata, Y.; Mukai, S.R.; Hashimoto, K. *Appl. Catal. A: Gen.* **172**, 73 (1998)
- ⁷ Corma, A.; Bermúdez, O.; Martínez, C.; Ortega, F.J. *Appl. Catal. A: General* **230**, 111 (2002)
- ⁸ Corma, A.; Marie, O.; Ortega, F.J. *J. Catal.* **222**, 338 (2004)
- ⁹ Courty, P.; Marcilly, C. in: Poncelet, G.; Grange, P.; Jacobs, P.A. (Eds.) «*Preparation of Catalysts III*» vol. 16, Elsevier, Amsterdam (1982)
- ¹⁰ Zhao, Y.; Wojciechowski, B.W. *J. Catal.* **144**, 377 (1993)
- ¹¹ Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W. *J. Catal.* **163**, 365 (1996)
- ¹² Satterfield, C.N., «*Heterogeneous Catalysis in Practice*», McGraw-Hill, Inc. (1980)
- ¹³ Galwey, A.K. *Adv. Catal.* **26**, 247 (1977)
- ¹⁴ Bond, G.C. «*Catalysis by Metals*», Academic Press, New York (1962)
- ¹⁵ Corma, A.; Llopis, F.; Montón, J.B.; Weller, S. *J. Catal.* **142**, 97 (1993)
- ¹⁶ Haag, W.O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1375 (1994)
- ¹⁷ van Bokhoven, J.A.; Williams, B.A.; Ji, W.; Koningsberger, D.C.; Kung, H.H.; Miller, J.T. *J. Catal.* **224**, 50 (2004)
- ¹⁸ Ramachandran, C.E.; Williams, B.A.; van Bokhoven, J.A.; Miller, J.T. *J. Catal.* **233**, 100 (2005)
- ¹⁹ Cheung, T.-F.; Jentoft, F.C.; d'Itri, J.L.; Gates, B.C. *Chem. Eng. Sci.* **52**, 4607 (1997)
- ²⁰ Masuda, T.; Fujikata, Y.; Mukai, S.R.; Hashimoto, K. *Appl. Catal. A: Gen.* **172**, 73 (1998)
- ²¹ Ray, G.J.; Meyers, B.L.; Marshall, C.L. *Zeolites* **7**, 307 (1987)
- ²² Wang, Q.L.; Giannetto, G.; Torrealba, M.; Perot, G.; Kappenstein, C.; Guisnet, M. *J. Catal.* **130**, 459 (1991)
- ²³ Scherzer, J. *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* **248**, 157 (1984)
- ²⁴ Corma, A.; Fornes, V.; Martinez, A.; Melo, F.V.; Pallota, O. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **37**, 495 (1988)
- ²⁵ Weekman, V.W.Jr. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **7**, 90 (1968)

- ²⁶ John, T.M.; Pachovsky, R.A.; Wojciechowski, B.W. *Advan. Chem. Ser.* **133**, 422 (1974)
- ²⁷ Herington, E.F.G.; Rideal, E.K. *Proc. R. Soc. London, A.* **184**, 434 (1945)
- ²⁸ Fuentes, G.A.; Boegel, J.V.; Gates, B.C. *J. Catal.* **78**, 436 (1982)
- ²⁹ Forzatti, P.; Buzzi-Ferraris, G. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**, 67 (1982)
- ³⁰ Evans, J.W.; Trim, D.L.; Wainwright, M.S. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 242 (1983)
- ³¹ Hickis, R.F.; Bell, A.T. *J. Catal.* **90**, 205 (1984)
- ³² Barbier, J. *Appl. Catal.* **13**, 245 (1985)
- ³³ Sudhakar, Ch.; Vannice, M.A. *J. Catal.* **95**, 227 (1985)
- ³⁴ Borona, A.; Garetto, T.F.; Monzón, A.; Apesteguía, C.R. *J. Catal.* **146**, 69 (1994)
- ³⁵ Corella, J.; Adanez, J. Monzón, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 375 (1988)
- ³⁶ Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **9**, 79 (1974)
- ³⁷ Szepe, S.; Levenspiel, O. *Proc. 4th Eur. Symp. Chem. React. Engng.*, 265, Brussels (1968)
- ³⁸ Freude, D.; Frohlich, T.; Pfeifer, H.; Scheler, G. *Zeolites* **3**, 171 (1983)
- ³⁹ Engelhardt, G.; Lohse, U.; Patzelova, V.; Magi, M.; Lippmaa, E. *Zeolites* **3**, 323 (1983)
- ⁴⁰ Salman, N.; Rüscher, C.H.; Buhl, J.-Chr.; Lutz, W.; Toufar, H.; Stöcker, M. *Micro. Meso. Mater.* **90**, 339 (2006)
- ⁴¹ Sano, T.; Yamashita, N.; Iwami, Y.; Takeda, K.; Kawakami, Y. *Zeolites* **16**, 258 (1996)
- ⁴² Sano, T.; Ikeya, H.; Kasuno, T.; Wang, Z.B.; Kawakami, Y.; Soga, K. *Zeolites* **19**, 80 (1997)
- ⁴³ Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V. *Appl. Catal. A: General* **117**, 29 (1994)
- ⁴⁴ Haag, W.O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1375 (1994)
- ⁴⁵ Sano, T.; Suzuki, K.; Shoji, H.; Ikai, S.; Okabe, K.; Murakami, T.; Shin, S.; Hagiwara, H.; Takaya, H. *Chem. Lett.* **7**, 1421 (1987)
- ⁴⁶ Sano, T.; Ikeya, H.; Kasuno, T.; Wang, Z.B.; Kawakami, Y.; Soga, K. *Zeolites* **19**, 80 (1997)
- ⁴⁷ Narbeshuber, T.F.; Vinek, H.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **157**, 388 (1995)
- ⁴⁸ Haag, W.O.; Witkamp, J.; Karge, H.G.; Hölderich, W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1375 (1994)
- ⁴⁹ Wei, J. *Chem. Eng. Sci.* **51(11)**, 2995 (1996)
- ⁵⁰ Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3327 (2000)
- ⁵¹ Frash, M.V.; van Saten, R.A. *Top. Catal.* **9**, 191 (1999)
- ⁵² Blasco T.; Corma, A.; Martínez-Triguero, J. *J. Catal.* **237**, 267 (2006)
- ⁵³ Benazzi, E.; Guth, J.-L.; Rouleau, L. *WO Patent* 9817581 (1998)

-
- ⁵⁴ Corma, A.; Martínez-Triguero, J.; Valencia, S.; Benazzi, E.; Lacombe, S. *J. Catal.* **206**, 125 (2002)
- ⁵⁵ Caro, J.; Bülow, M.; Derewinski, M.; Hunger, M.; Kärger, J.; Kürschner, U.; Pfeifer, H.; Storek, W.; Zibrowius, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **52**, 295 (1989)
- ⁵⁶ Lischke, G.; Eckelt, R.; Jerschke, H.G.; Schreier, E.; Storek, W.; Zibrowius, B.; Öhlman, G. *J. Catal.* **132**, 229 (1991)
- ⁵⁷ Roberie, T.G.; Terbot, J.F. *US Patent* 5194412 (1991)
- ⁵⁸ Jiang, G.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Zhou, X.; Duan, A.; Xu, C.; Gao, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **340**, 176 (2008)
- ⁵⁹ Caro, J.; Bülow, M.; Derewinski, M.; Haber, J.; Hunger, M.; Kärger, J.; Kürschner, U.; Pfeifer, H.; Storek, W.; Zibrowius, B. *J. Catal.* **124**, 367 (1990)
- ⁶⁰ Öhlman, G.; Jerschke, H.G.; Lischke, G.; Eckelt, R.; Parltitz, B.; Schreier, E.; Zibrowius, B.; Löffler, E. *Stud. Surf. Sci.* **65**, 1 (1991)
- ⁶¹ Reschetilowski, W.; Einicke, W. D.; Meier, B.; Brunner, E.; Ernst, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69**, 119 (1991)
- ⁶² Chitnis, G.K.; Herbst, J.A. *US Patent* 5110776 (1992)
- ⁶³ Absil, R.P.L.; Herbst, J.A. *US Patent* 5231064 (1991)
- ⁶⁴ Demmel, E.J. *US Patent* 5288739 (1993)
- ⁶⁵ Kolodziejcki, W.; Fornes, V.; Corma, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2**, 121 (1993)
- ⁶⁶ Corma, A.; Fornes, V.; Kolodziejcki, W.; Martinez-Triguero, L.J. *J. Catal.* **145**, 27 (1994)
- ⁶⁷ Ke, M.; Wang, X.; Zhang, F. *Chinese J. Chem. Eng.* **11**, 671 (2003)
- ⁶⁸ Degnan, T.F.Jr.; Fung, S.L.A.; Hatzikos, G.H.; Kennedy, G.J.; Kowalski, J.A. *WO Patent* 9521021 (1995)
- ⁶⁹ Absil, R.P.L.; Kowalski, J.A.; Herbst, J.A.; Rubin, M.K. *EP* 523829 (1993)
- ⁷⁰ Corma, A.; Benazzi, E.; Cauffriez, H.; Díaz, M.J.; Grande, M.S.; Camblor, M.A.; Mabilon, G. *EP* 855369 (1998)
- ⁷¹ Corma, A.; Seguí, V.; Castella Pergher, S. *WO Patent* 9717290 (1997)
- ⁷² Young, L.B. *US Patent* 4356338 (1982)
- ⁷³ Kaeding, W.W.; Butter, S.A. *J. Catal.* **61**, 155 (1980)
- ⁷⁴ Kaeding, W.W.; Chu, C.; Young, L.B.; Weinstein B.; Butter, S.A. *J. Catal.* **67**, 159 (1981)
- ⁷⁵ Kaeding, W.W.; Chu, C.; Young, L.B., Butter, S.A. *J. Catal.* **69**, 392 (1981)
- ⁷⁶ Young, L.B.; Butter, S.A.; Kaeding, W.W. *J. Catal.* **76**, 418 (1982)
- ⁷⁷ Chen, N.Y.; Kaeding, W.W.; Dwyer, F.G. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6783 (1979)
- ⁷⁸ Derewinski, M.; Haber, J.; Ptaszynski, J.; Shiralkar, V.P.; Dzwigaj, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **18**, 209 (1984)
- ⁷⁹ Jentys, J.; Rimplmayr, G.; Lercher, J.A. *Appl. Catal.* **53**, 299 (1989)

-
- ⁸⁰ Vedrine, J.C.; Auroux, A.; Dejaifve, P.; Ducarme, V.; Hoser, H.; Zhou, S. *J. Catal.* **73**, 147 (1982)
- ⁸¹ Vinek, H.; Rumpfmayr, G.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **115**, 291 (1989)
- ⁸² Caeiro, G.; Magnoux, P.; Lopes, J.M.; Ramôa Ribeiro, F.; Menezes, S.M.C.; Costa, A.F.; Cerqueira, H.S. *Appl. Catal. A: Gen.* **314**, 160 (2006)
- ⁸³ Lü, R.; Cao, Z.; Liu, X. *J. Natur. Gas Chem.* **17**, 142 (2008)
- ⁸⁴ Seo, G.; Ryoo, R. *J. Catal.* **124**, 224 (1990)
- ⁸⁵ Zhuang, J.; Ma, D.; Yang, G.; Yan, Z.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Xie, P.; Liu, Z. *J. Catal.* **228**, 234 (2004)
- ⁸⁶ Armor, J.N.; Farris, T.S. *Appl. Catal. B* **4**, L11 (1994)
- ⁸⁷ Lappas, A.A.; Triantafillidis, C.S.; Tsagrasouli, Z.A.; Tsiatouras, V.A.; Vassalos, I.A.; Evmiridis, N.P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **142A**, 807 (2002)
- ⁸⁸ Cabral de Menezes, S.M.; Lam, Y.L.; Damodaran, K.; Pruski, M. *Micro. Meso. Mater.* **95**, 286 (2006)
- ⁸⁹ Damodaran, K.; Wiench, J.W.; Cabral de Menezes, S.M.; Lam, Y.L.; Trebosc, J.; Amoureux, J-P.; Pruski, M. *Micro. Meso. Mater.* **95**, 296 (2006)
- ⁹⁰ Xue, N.; Chen, X.; Nie, L.; Guo, X.; Ding, W.; Chen, Y.; Gu, M.; Xie, Z. *J. Catal.* **248**, 20 (2007)
- ⁹¹ Zhao, G.; Teng, J.; Xie, Z.; Jin, W.; Yang, W.; Chen, Q.; Tang, Y. *J. Catal.* **248**, 29 (2007)
- ⁹² Jiang, G.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Zhou, X.; Duann, A.; Xu, C.; Gao, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **340**, 176 (2008)

5 CONCLUSIONES GENERALES

5 CONCLUSIONES GENERALES

Como resultado final del estudio presentado sobre el craqueo térmico y catalítico de diferentes alcanos sobre zeolitas de tipo ZSM-5 e IM-5, en presencia y ausencia de vapor de agua, se recopilan las siguientes conclusiones generales:

- 1 Para las condiciones de operación con las que se ha trabajado, el modelo cinético de pseudo-primer orden propuesto para el craqueo térmico queda justificado, ajustándose adecuadamente a los resultados experimentales obtenidos, y definido por la Ec. (4.19)

$$-\left[(1+\varepsilon) \ln(1-X_T) + \varepsilon X_T\right] = k_T \tau_V \quad (4.19)$$

- 2 Tanto el helio como el vapor de agua actúan, ambos, como meros diluyentes y pueden ser intercambiados sin afectar a las conversiones térmicas finales obtenidas.
- 3 Para las condiciones de operación típicas de esta investigación, el efecto de auto-inhibición por la pirólisis de n-parafinas sugerido por Murata y Saito, lo que dificultaría la determinación de las constantes cinéticas de craqueo térmico, no ha sido observado.
- 4 El valor de la energía de activación del proceso de craqueo térmico de n-heptano (E_T) obtenida es de 56,4 kcal mol⁻¹, estando dentro del intervalo de valores existentes en la literatura.
- 5 Los hidrocarburos de cadena larga craquean más fácilmente que los de cadena corta, por lo que requerirán menores temperaturas o tiempos espaciales para alcanzar el mismo grado de conversión térmica.
- 6 Como productos mayoritarios durante el craqueo térmico aparecen etileno, metano, propileno e hidrogeno; en menor proporción aparecen 1-buteno, etano, 1-penteno, 1-hexeno y 1,3-Butadieno; y como productos minoritarios

propano, 2-butenos, 2-pentenos, n-butano, propadieno, pentadienos, hexadienos, 2-butino y propino.

- 7 El rendimiento de estos productos depende de la conversión térmica alcanzada, si bien, no se encuentran influidos ni por la temperatura ni por la proporción de vapor de agua ni por el tiempo espacial τ_v empleados para alcanzar dicho nivel de conversión.
- 8 En un proceso de craqueo catalítico representado por un mecanismo de pseudo-primer orden, en el cual la contribución del craqueo térmico no es despreciable, la disposición en la que se produce el craqueo térmico dentro de la zona de reacción no afecta al grado de conversión global obtenido a la salida del reactor.
- 9 La Ec. (4.33) modela el comportamiento global del reactor en el cual se dan conjuntamente procesos de craqueo térmico y catalítico, representados ambos por cinéticas de pseudo-primer orden.

$$-\left[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)\right] = k_T \tau_v + k_C \tau_w \quad (4.33)$$

- 10 La conversión debida exclusivamente al proceso catalítico, sin el enmascaramiento provocado por el craqueo térmico, puede determinarse a partir de la Ec. (4.34), una vez estimado el valor de la constante cinética k_C mediante la Ec. (4.33).

$$-\left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)\right] = k_C \tau_w \quad (4.34)$$

- 11 El coeficiente de expansión volumétrico permanece aproximadamente constante a una temperatura de reacción dada, aumentando su valor conforme aumenta la temperatura, siendo el tipo de estructura lo que determina su valor.
- 12 La variación del coeficiente de expansión volumétrico con la conversión, o tiempo másico, es pequeña, pero se aprecian dos tendencias diferentes. A temperaturas inferiores a 773 K disminuye por la proliferación de reacciones de

condensación, mientras que a mayores temperaturas aumenta, debido a las reacciones de recraqueo.

- 13 El efecto de enmascaramiento producido por el craqueo térmico se acentúa a elevadas temperaturas de reacción y tiempos máxicos relativamente pequeños, ya que en este caso, toda la conversión térmica debe ser asumida por una pequeña cantidad de catalizador.
- 14 Para las condiciones de operación con las que se ha trabajado, el modelo cinético de pseudo-primero orden propuesto no es capaz de simular el comportamiento experimental observado. En función de los datos experimentales es necesario contemplar un proceso de craqueo bimolecular.
- 15 La Ec. (4.95) se corresponde con el desarrollo del modelo dual propuesto, el cual tienen en cuenta tanto procesos de craqueo monomoleculares como los bimoleculares, además de tener en cuenta la posible alimentación conjunta de olefina ligera.

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)} \ln(1-X_C) - \frac{\left(\frac{B}{M}\right)^2 (1-\varepsilon R)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)^2 \left[1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)\right]} \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M}R} \right) X_C \right] \right] \quad (4.95)$$

- 16 El modelo cinético propuesto mediante la Ec. (4.95) describe perfectamente el comportamiento observado para ambos catalizadores, siempre y cuando se tenga en cuenta la existencia de dos procesos de craqueo monomolecular diferenciados.

$$M = M_1 + M_2 = k'_{m_1} + k'_{m_2} \quad (4.107)$$

- 17 Los valores de las energías de activación aparentes para los procesos monomoleculares de craqueo sobre la zeolita ZSM-5(3020), E'_{m_1} y E'_{m_2} ,

presentan un valor de $23,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $10,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente. El proceso bimolecular presenta una energía de activación aparente, E'_b , de $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

- 18 El proceso de desaluminización llevado a cabo sobre la zeolita ZSM-5(3020) para obtener la ZSM-5(3020D) implica un aumento de todas las energías de activación aparentes determinadas en el modelo dual empleado.
- 19 La disposición del craqueo térmico de forma general, y teniendo en cuenta el modelo cinético desarrollado mediante la Ec. (4.95), afecta al resultado final debido a la obtención de expresiones globales diferentes en función de dicha disposición.
- 20 Bajo las condiciones experimentales y el dispositivo experimental empleados en esta investigación, dicho efecto es despreciable.
- 21 El modelo cinético introducido a través de la Ec. (4.95) es capaz de simular perfectamente la adición conjunta de olefina ligera en la corriente alimento, lo que confirma la validez del modelo dual propuesto.
- 22 A partir de las Ecs. (4.141) y (4.142) es posible estimar la contribución de ambos mecanismos, monomolecular y bimolecular, a la conversión global obtenida.

$$\frac{X_m}{X_C} = \frac{\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C + \frac{B}{M} (1 - \varepsilon R) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) X_C}{\left(1 + \frac{B}{M} R \right)} \right]}{X_C \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (4.141)$$

$$\frac{X_b}{X_C} = \frac{X_C - X_m}{X_C} = 1 - \frac{X_m}{X_C} \quad (4.142)$$

- 23 La contribución del mecanismo bimolecular a la conversión catalítica total aumenta conforme se disminuye la temperatura de reacción.

- 24 Bajo las condiciones de operación y dispositivo experimental empleados en esta investigación, se puede concluir que el error cometido en la determinación de los parámetros cinéticos sin considerar el coeficiente de expansión volumétrico es mínimo, con lo que las ecuaciones del modelo se simplifican de manera considerable y facilitan en gran medida su análisis.
- 25 A partir de los parámetros cinéticos estimados en este trabajo, únicamente empleando condiciones de alto vacío ($<10^{-6}$ atm) y a temperaturas relativamente altas sería posible observar experimentalmente la heterogeneidad del catalizador a través de la evolución del calor isostérico frente al grado de recubrimiento del catalizador.
- 26 Mediante la determinación del calor diferencial de adsorción, metodología también empleada para observar la heterogeneidad de catalizadores, se obtienen las mismas conclusiones que para el punto anterior, es decir, solo observable para condiciones de alto vacío y elevadas temperaturas.
- 27 La consideración del denominador de la isoterma de Langmuir en los modelos cinéticos tiene un efecto en la curvatura de la constante cinética inverso al que se observa de forma experimental, por lo que se concluye que este puede considerarse despreciable.
- 28 Un modelo de craqueo monomolecular simple incluyendo el término potencial T^n , debido a la consideración de un factor de frecuencia dependiente de la temperatura, no es capaz de reproducir el comportamiento catalítico observado en este trabajo.
- 29 Bajo condiciones de craqueo en presencia de ZSM-5(3020), los productos mayoritarios obtenidos son el propileno, etileno, propano e hidrógeno. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, etano, 2-butenos, 1-buteno, *i*-buteno y n-butano. Como productos minoritarios se pueden destacar el *i*-butano, tolueno, benceno, *m,p*-xilenos, n-pentano y pentadienos.
- 30 La presencia de catalizador aumenta el rendimiento de propileno respecto al obtenido por vía exclusivamente térmica, aunque, por el contrario, disminuye el rendimiento a etileno. A mayor temperatura se obtienen mayores rendimientos de estos productos.

- 31 El aumento de la temperatura conlleva una disminución de las reacciones de transferencia de hidrógeno, incrementando así la olefinicidad de la corriente de salida. A mayor temperatura se están favoreciendo los procesos de craqueo protolítico frente a los procesos de β -escisión.
- 32 El empleo de vapor de agua durante la etapa de reacción conlleva una disminución de la conversión global en función del tiempo de reacción, aproximándose su valor asintóticamente al de la conversión térmica alcanzada para esas condiciones de operación.
- 33 La caída de la conversión observada depende de la temperatura de reacción, produciéndose una mayor pérdida de actividad conforme aumenta dicha temperatura.
- 34 Los procesos de desaluminización que tienen lugar durante la etapa de reacción, como consecuencia del empleo de vapor de agua, son los principales responsables de la pérdida de actividad observada, favorecidos a elevadas temperaturas.
- 35 Es importante en sistemas reactivos que presentan desactivaciones rápidas, como en este caso de estudio, disponer de datos a tiempos muy cortos de reacción, sin trabajar con valores acumulados, para no desvirtuar el valor de los parámetros cinéticos del proceso durante las etapas iniciales del mismo.
- 36 La presencia de agua reduce los valores de la constante cinética aparente inicial, fundamentalmente en el rango de temperaturas elevado, disminuyendo así las energías de activación aparentes obtenidas.
- 37 El efecto observado por la presencia de agua no puede ser explicado satisfactoriamente por un efecto de saturación de la superficie catalítica por parte del agua. El modelo competitivo conduciría a un comportamiento inverso al experimental obtenido.
- 38 El agua provocaría la "inhabilitación" mayoritaria de aquellos centros con entalpías de adsorción más bajas (centros más "débiles").

- 39 La presencia de vapor no solo provoca una disminución de actividad irreversible, debido a la desaluminización de la zeolita, sino que también produce una pérdida de actividad reversible, efecto que se atenúa con el tiempo de tratamiento con vapor hasta hacerse prácticamente inapreciable.
- 40 A medida que el catalizador se encuentra más desaluminizado, la energía de activación aparente de craqueo va aumentando hasta alcanzar un valor constante de 27,8 kcal mol⁻¹ y 19,3 kcal mol⁻¹ (catalizador ZSM-5(3020)) para reacciones en ausencia y presencia de agua, respectivamente.
- 41 Durante el proceso de desaluminización (pérdida de centros), los centros con mayores entalpías de adsorción son los que más rápidamente desaparecen o se transforman en otros con entalpías menores.
- 42 La energía de activación aparente en presencia de agua es siempre inferior a aquella en ausencia de esta, aumentando la diferencia con la desaluminización hasta alcanzar un valor constante.
- 43 La desaluminización progresiva de la zeolita original genera una familia de catalizadores similares, los cuales muestran una dependencia lineal entre el factor pre-exponencial y la energía de activación aparentes del proceso de craqueo, dándose un efecto de compensación; y para el que las temperaturas isocinéticas en ausencia y presencia de agua son de 1199 K y 1633 K respectivamente (catalizador ZSM-5(3020))
- 44 Se necesita, para poder describir la tendencia experimental de desactivación mostrada, una ecuación cinética que de cuenta de dos velocidades diferenciadas de pérdida de actividad. La Ec. (4.231) es capaz de modelar el comportamiento experimental observado.

$$k_C = k_{C_0} \phi = k_{C_0} \left[F_1 \exp(-k_{d_1} t) + (1 - F_1) \exp(-k_{d_2} t) \right] \quad (4.231)$$

- 45 Los parámetros de desactivación catalítica aumentan sistemáticamente con la temperatura del proceso, para la que la desactivación es más rápida.

- 46 Las energías de activación para el proceso de desaluminización son de $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los procesos de mayor y menor velocidad de desactivación respectivamente (catalizador ZSM-5(3020)).
- 47 Cuanto mayor es la proporción de vapor de agua mayores valores de los parámetros de desactivación se obtienen, así como una menor actividad inicial.
- 48 El grado de conversión catalítico medio presenta un máximo en función de la temperatura del proceso para un tiempo de reacción fijado. A medida que aumenta dicho tiempo de reacción el máximo se desplaza hacia valores inferiores de temperatura.
- 49 Para cualquier valor de temperatura, en los límites de las condiciones de operación de esta investigación, la conversión media alcanzada aumenta de forma progresiva con el tiempo másico, sin presentar ningún máximo para cualquier tiempo de operación seleccionado.
- 50 La conversión media acumulada decrece monótonicamente en la medida en que se incrementa la cantidad de vapor empleada para un tiempo de reacción dado. El empleo de agua solo podrá estar justificada por la mejora de otros factores operacionales o de selectividad.
- 51 Bajo condiciones de craqueo y en presencia de vapor de agua, los productos mayoritarios obtenidos son el propileno y etileno seguidos de hidrógeno, propano y etano. En menor proporción que los anteriores aparecen metano, 2-butenos, n-butano, *i*-buteno y 1-butenos. Como productos minoritarios se pueden destacar el n-pentano, *i*-butano, butadienos, tolueno y benceno.
- 52 El aumento de la temperatura provoca una menor proporción relativa de reacciones de transferencia de hidrógeno y de procesos de craqueo por β -escisión, favoreciéndose el proceso protolítico e incrementándose la olefinicidad.
- 53 La presencia de distintas cantidades de agua en un experimento de craqueo no tiene un efecto significativo, en las condiciones de operación de esta investigación, sobre los rendimientos de los principales productos.

- 54 El rendimiento a los productos mayoritarios, etileno y propileno, no presentan diferencias significativas por el empleo o no de agua durante la etapa de reacción.
- 55 En presencia de agua se favorece el craqueo protolítico frente a la β -escisión, además de disminuir la contribución relativa de las reacciones de transferencia de hidrógeno.
- 56 Tanto la actividad inicial de craqueo catalítico en presencia de vapor de agua como la fracción inicial que se desactiva a mayor velocidad, así como su constante de desactivación, disminuyen conforme aumenta la relación Si/Al en zeolitas de tipo ZSM-5.
- 57 Las distintas especies que generan acidez Lewis deben tomar parte activa en las etapas de craqueo, incrementando la actividad de la reacción. Estas especies pueden verse afectadas por la presencia de agua de una forma más intensa que el aluminio de red, dando lugar a mayores velocidades de desactivación.
- 58 Las características de actividad de los centros activos de los catalizadores tipo ZSM-5 para elevados tiempos de tratamiento con vapor de agua son similares. Se obtiene un mismo valor de energía de activación aparente para estos catalizadores, tratados de forma prolongada con vapor, de $27,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- 59 Una misma proporción de vapor no produce el mismo efecto de "inhabilitación" de centros para las diferentes relaciones Si/Al. Esta "inhabilitación" se hace menos patente con el aumento de la relación Si/Al.
- 60 La constante cinética aparente de craqueo inicial se incrementa con la longitud de la cadena del alcano reaccionante, tanto en ausencia como en presencia de agua.
- 61 El estudio comparativo del craqueo en ausencia y presencia de vapor puede constituir en sí un procedimiento de diferenciación de fuerzas de centros. Cuanto menor diferencia exista entre ambos ensayos más homogénea aparece la distribución de fuerzas.

- 62 La zeolita IM-5 presenta mayor actividad inicial que el resto de zeolitas de tipo ZSM-5, mostrándose como un catalizador más activo para el craqueo. Las diferencias de actividad se acrecientan a bajas temperaturas.
- 63 La energía de activación aparente de craqueo en presencia de vapor de agua para la IM-5 resulta ser de $8,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, prácticamente constante para todo el rango de temperaturas ensayado. Esta zeolita aparece con una distribución de centros más homogénea además de presentar un calor de adsorción mayor que la ZSM-5(3020).
- 64 Las energías de activación para el proceso de desaluminización de la IM-5 son de $2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los procesos de mayor y menor velocidad de desactivación respectivamente.
- 65 La deposición de coque en el catalizador IM-5 es, en términos relativos, superior que la que se produce en catalizadores de tipo ZSM-5.
- 66 La temperatura a la que se alcanza un máximo en la conversión media, para un tiempo total de reacción dado, es inferior para la IM-5 que para la ZSM-5(3020).
- 67 La olefinicidad de la corriente producto no depende sensiblemente de la relación Si/Al. Las reacciones de transferencia de hidrógeno así como los procesos de β -escisión se ven favorecidos a medida que aumenta la acidez de la zeolita, observación reforzada por el incremento del rendimiento a compuestos aromáticos.
- 68 La zeolita IM-5 es capaz de desarrollar, en términos relativos, una mayor transferencia de hidrógeno y mecanismos de β -escisión que la zeolita de tipo ZSM-5.
- 69 La incorporación de fósforo provoca una disminución en la actividad inicial de los catalizadores relacionada directamente con la pérdida de acidez de los mismos. Esta disminución es menos notable en reacciones de craqueo en presencia de vapor de agua.

- 70 Las energías de activación aparentes para los catalizadores IM-5[0,5% P] y ZSM-5(3020)[0,5% P] son de 8,5 kcal mol⁻¹ y 11,3 kcal mol⁻¹ respectivamente.
- 71 La caída de actividad en función del tiempo de reacción en experimentos de craqueo en presencia de vapor de agua es más lenta con catalizadores intercambiados con fósforo.
- 72 El contenido de fósforo óptimo depende del tiempo total de operación, siendo para un tiempo de 1800 segundos próximo al 0,5%. Para tiempos más elevados este contenido se desplaza hacia mayores valores, especialmente en catalizadores ricos en aluminio.
- 73 Con zeolitas estabilizadas con fósforo es posible trabajar con mayores proporciones de vapor y/o con mayores tiempos de reacción obteniendo conversiones más elevadas.
- 74 El efecto del contenido en fósforo sobre el rendimiento de los productos mayoritarios es mínimo, no observándose diferencias significativas con la modificación del contenido intercambiado.
- 75 Se observa una menor participación de reacciones de transferencia de hidrógeno así como un mayor predominio de las reacciones de protólisis frente a las de β -escisión con zeolitas intercambiadas con fósforo; sin embargo no se aprecian diferencias significativas para los distintos contenidos intercambiados.
- 76 Para los diferentes tipos de catalizadores estabilizados no se aprecian diferencias relevantes en los rendimientos a los productos mayoritarios, concretamente ni para el etileno ni para el propileno, como principales productos de esta investigación.
- 77 Incluso intercambiado con fósforo, el catalizador IM-5 presenta una mayor capacidad para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno que los catalizadores de tipo ZSM-5 estabilizados.

6 APÉNDICE

6 APÉNDICE

6.1 RENDIMIENTO DE PRODUCTOS. CURVAS DE SELECTIVIDAD

Para el estudio de los distintos productos obtenidos durante un proceso de reacción es práctica común emplear las denominadas curvas de selectividad, las cuales muestran la evolución del rendimiento de un determinado compuesto frente al grado de conversión alcanzado en dicha reacción. La selectividad a dicho compuesto es, por definición, la pendiente de estas curvas para un grado de conversión dado.

Dichas curvas, determinadas en ausencia de desactivación, son de especial relevancia, ya que permiten determinar las selectividades iniciales que darán una importante información sobre el esquema reactivo seguido.

Campbell y Wojciechowski¹ desarrollaron el método basado en estas curvas para el estudio de catalizadores que sufrían desactivación en reactores de lecho fijo, ya que la selectividad de cada producto viene influenciada por la desactivación del catalizador y por la presencia de reacciones secundarias. Con la representación de los rendimientos de productos para diversas relaciones *Cat/Oil*, definidas a partir de la Ec. (6.1), se obtiene un conjunto de curvas de selectividad como las mostradas en la Figura 6.1.1².

$$Cat/Oil = \frac{W}{F_{P_0} t_f M_p} \quad (6.1)$$

donde:

W	Masa total de catalizador
F_{P_0}	Flujo molar de reactante a la entrada del reactor
t_f	Tiempo final de alimentación
M_p	Peso molecular del reactante

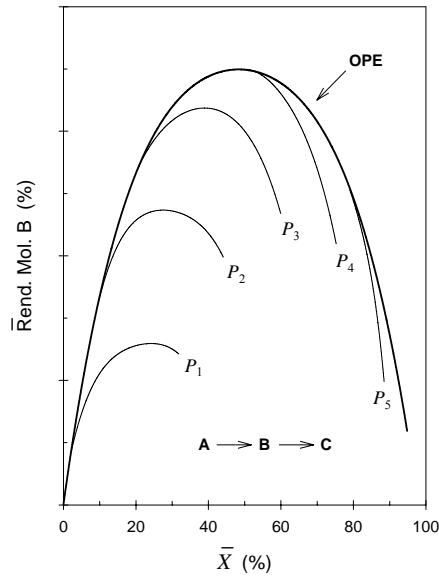


Figura 6.1.1 – Curvas de selectividad. Sistema con desactivación
Cat/Oil: $P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5$

El sistema de curvas mostrado en la figura anterior determina una envolvente denominada OPE («*Optimum Performance Envelope*»), que muestra el comportamiento del catalizador para un producto determinado en ausencia de desactivación.

Para poder determinar dicha curva se debería trabajar a valores de *Cat/Oil* infinitos, para evitar el efecto de la desactivación. Una forma aproximada de determinarla es a partir de los datos experimentales a tiempos de reacción (t_r) cortos, donde la desactivación es todavía poco importante³. Una vez determinadas las curvas OPE de cada producto, es posible estudiar el comportamiento de los mismos en la reacción correspondiente, sin el enmascaramiento provocado por la desactivación del catalizador.

Se pueden dar casos en los que las curvas OPE determinadas coinciden con las curvas de selectividad a los diferentes Cat/Oil , lo cual indica que la desactivación no modifica la selectividad del producto.

En función de las diferentes formas presentadas por estas curvas, se puede definir el tipo de producto obtenido: primario, secundario (procedente de reacciones secundarias), estable (no desaparece por reacciones secundarias) e inestable (participa en reacciones secundarias)². En la Figura 6.1.2 se muestran las distintas posibilidades.

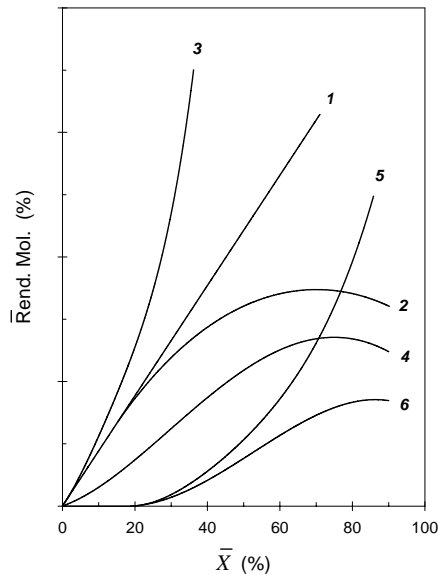


Figura 6.1.2 – Tipos de curvas OPE – Comportamiento productos

Primario estable (1); Primario inestable (2); Primario + secundario estable (3);
Primario + secundario inestable (4); Secundario estable (5); Secundario inestable (6)

La pendiente en el origen de la curva OPE de un producto determina la selectividad inicial de dicho producto y representa la relación entre la velocidad inicial de formación del mismo y la velocidad inicial de desaparición del reactante. Para un

producto primario dicha pendiente tiene un valor distinto de cero, mientras que para los productos secundarios toma un valor de cero.

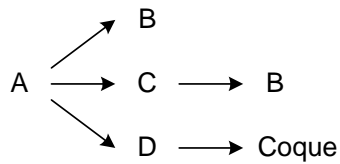
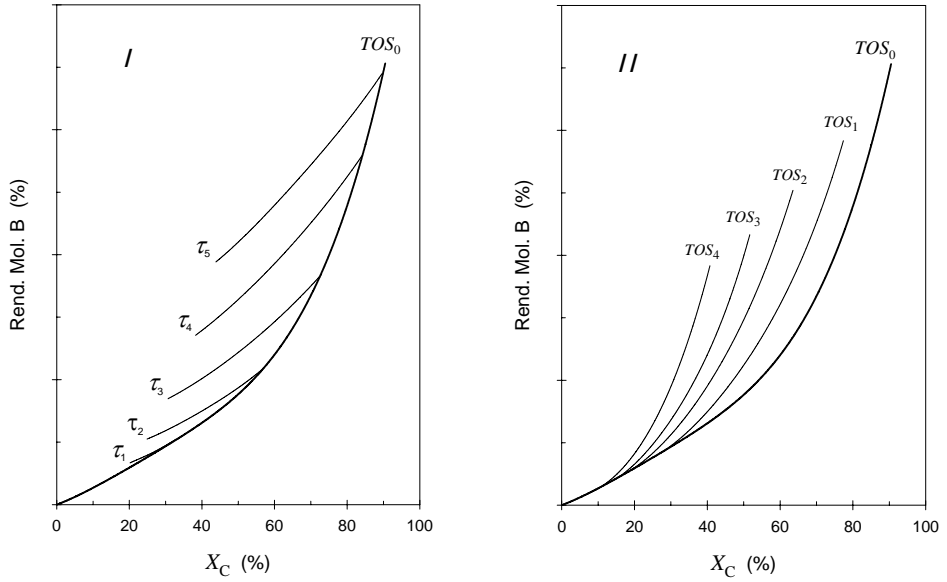
La técnica experimental que se desarrolló para la determinación de conversiones instantáneas a tiempos de reacción muy cortos⁴, la cual ha sido empleada en esta investigación, permite el empleo de un método alternativo al propuesto anteriormente, ya que se pueden determinar directamente los valores experimentales en ausencia de desactivación, es decir, a tiempos de reacción prácticamente cero, permitiendo a su vez seguir la evolución de los productos en función del tiempo de reacción para un tiempo másico constante.

En la Figura 6.1.3 se muestra el comportamiento simulado de un producto primario+secundario estable, afectado por una desactivación dependiente de acuerdo con el esquema reactivo mostrado.

En dicha figura se observa como va evolucionando el rendimiento del producto B frente al grado de conversión instantáneo, para un tiempo másico constante, a medida que aumenta el tiempo de reacción. También sería posible representar la variación del rendimiento para un tiempo de reacción constante, variando el tiempo másico. En este tipo de representaciones, la selectividad inicial se podría determinar a partir de la pendiente de la tangente trazada sobre la curva correspondiente a un tiempo de reacción cero en el origen de coordenadas. La selectividad global instantánea se podría determinar dividiendo el rendimiento por el grado de conversión instantáneo obtenidos a un tiempo másico y de reacción dados.

Como anteriormente se ha indicado, la desactivación del catalizador puede afectar de distinta forma a la selectividad de un determinado producto. En la Figura 6.1.4 se han representado los posibles efectos de la desactivación sobre el rendimiento y la selectividad de un producto secundario inestable, tal como viene indicado en el esquema reactivo que allí figura.

Existe un efecto positivo cuando a medida que aumenta el grado de desactivación (aumento del tiempo de reacción) se produce un aumento de su rendimiento en relación con el que presentaba en ausencia de la misma. Por el contrario, si al aumentar el tiempo de reacción se produce una disminución del rendimiento, el efecto será negativo. Cabe la posibilidad que la selectividad no se vea afectada, con lo que todas las curvas se encuentran superpuestas (efecto nulo).



Esquema reactivo

Figura 6.1.3 – Curvas de selectividad simuladas. Conversiones instantáneas

Esquema reactivo: Producto primario+secundario estable (B) con desactivación

Tiempo másico constante (I): $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$ Tiempo de reacción constante (II): $TOS_0 < TOS_1 < TOS_2 < TOS_3 < TOS_4$

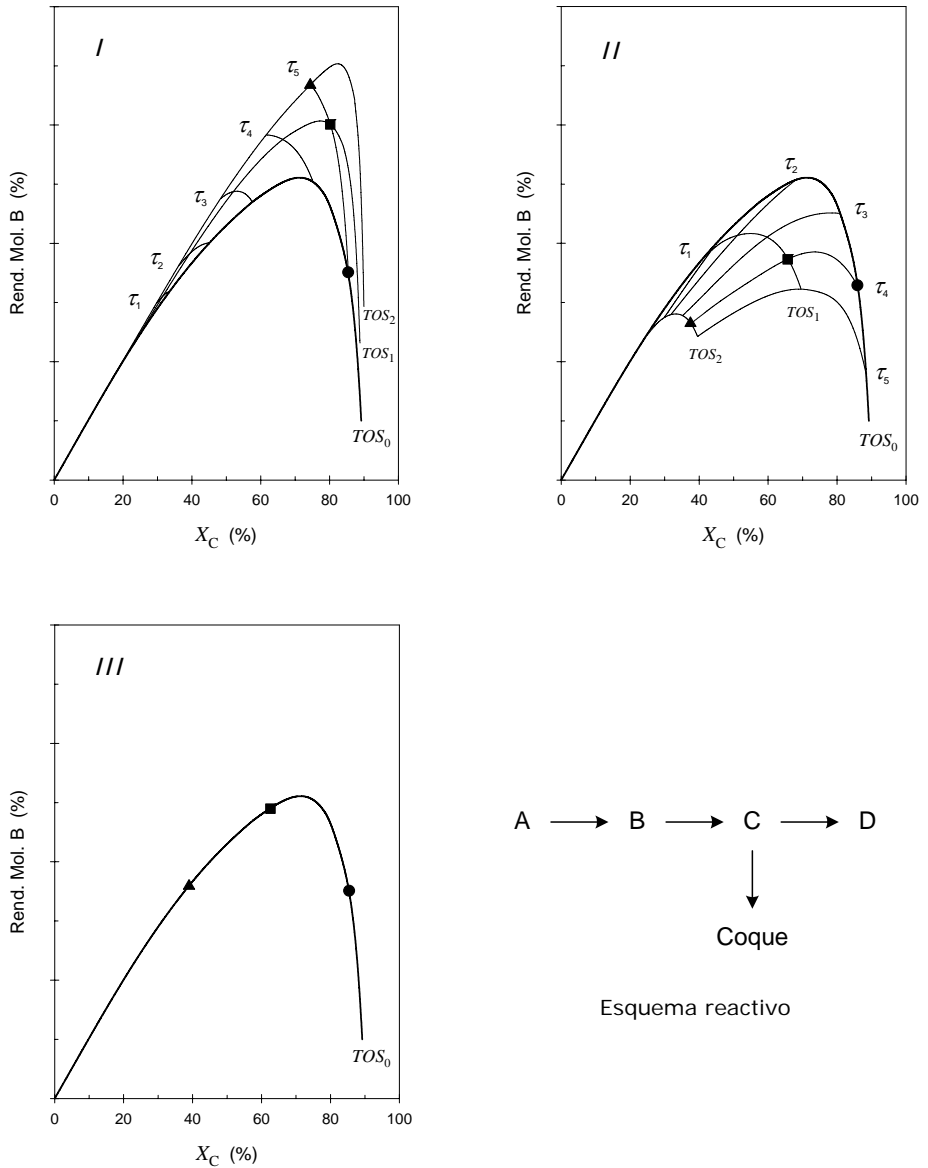


Figura 6.1.4 – Curvas de selectividad simuladas. Efecto de la desactivación

Efecto: Positivo (I); Negativo (II); Nulo (III)

Esquema reactivo: Producto primario inestable (B) con desactivación

Tiempo másico constante: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$

Tiempo de reacción constante: $TOS_0 (\bullet) < TOS_1 (\blacksquare) < TOS_2 (\blacktriangle)$

Es importante resaltar que este método alternativo (conversiones instantáneas y tiempos muy cortos de reacción) fue propuesto y sirvió, básicamente, para estudiar el efecto de la desactivación producida por la deposición de coque sobre distintos catalizadores⁴. En el caso concreto de este trabajo, se produce también desactivación, siendo la causa principal un proceso de desaluminización producido por el vapor de agua empleado y no por la deposición de coque. En todo caso, este método sirve para observar el efecto del proceso de desaluminización sobre el rendimiento y la selectividad de los distintos productos.

6.2 ESTUDIO MATEMÁTICO DEL MODELO DUAL

La Ec. (4.95) representa el modelo matemático de un mecanismo de craqueo en el que intervienen procesos de craqueo monomolecular y bimolecular de forma conjunta, por lo que su análisis matemático permitirá mejorar la comprensión del proceso que tiene lugar y de la influencia de las distintas variables que en el mismo intervienen.

$$\tau_w = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)} \ln(1-X_C) - \frac{\left(\frac{B}{M} \right)^2 (1-\varepsilon R)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right)^2 \left[1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R) \right]} \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M}R} \right) X_C \right] \right] \quad (4.95)$$

Cabe recordar que este modelo contempla la incorporación de olefina ligera en la alimentación, la cual no sufre reacciones de craqueo, sino que actúa, única y exclusivamente, como iniciador del proceso de craqueo bimolecular.

Los parámetros cinéticos del modelo matemático, así como su significado, vienen definidos en capítulos anteriores, y son:

$$M = k'_m \quad (4.89)$$

$$B = k'_b p_{p_0} v_O \quad (4.90)$$

$$R = \frac{p_{O_0}}{p_{p_0} v_O} \quad (4.91)$$

Donde el parámetro M hace referencia a la aportación del mecanismo monomolecular, el B está relacionado con el proceso bimolecular y el parámetro R tiene en cuenta la presencia de olefina en la corriente alimento.

6.2.1 CONVERSIÓN CATALÍTICA (X_C) vs. TIEMPO MÁSIKO (τ_W)

Una vez definida la relación entre el grado de conversión catalítico (X_C) y el tiempo másico (τ_W) para este modelo dual, se puede llevar a cabo un estudio matemático y realizar representaciones gráficas para observar las implicaciones de las distintas variables.

La Ec. (4.95) da cuenta del tiempo másico necesario para alcanzar una conversión catalítica dada. Los valores posibles (con significado físico) estarán comprendidos dentro del intervalo [0,1] para el grado de conversión. La derivada de la Ec. (4.95) da como resultado:

$$\frac{d\tau_W}{dX_C} = \frac{\frac{1}{M} (1 + \varepsilon X_C)^2}{(1 - X_C) \left[1 + \frac{B}{M} R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right) X_C \right]} \quad (6.2)$$

La tendencia en la variación de la conversión catalítica vendrá dada por la inversa de la ecuación anterior ($dX_C/d\tau_W$), que permite determinar la pendiente de la función dependiente de los distintos parámetros. Resulta interesante para su estudio la determinación de dicha pendiente para los valores límite, en los extremos del intervalo de variación. Esto permite comparar dicho comportamiento con el que se obtiene mediante un mecanismo de craqueo exclusivamente monomolecular. En dichas condiciones límite se obtienen:

A) *Límite inferior definido por un valor de $\tau_W = 0$, lo que implica un $X_C = 0$.*

En este caso, y a partir de la Ec. (6.2), se obtiene:

$$\lim_{X_C \rightarrow 0} \frac{d\tau_W}{dX_C} = \frac{\frac{1}{M}}{1 + \frac{B}{M} R} \quad (6.3)$$

$$\left. \frac{dX_C}{d\tau_W} \right|_{\tau_W=0} = M \left(1 + \frac{B}{M} R \right) \quad (6.4)$$

B) Limite superior definido por un valor de $\tau_W = \infty$, lo que implica un $X_C = 1$.

$$\lim_{X_C \rightarrow 1} \frac{d\tau_W}{dX_C} = \infty \quad (6.5)$$

$$\left. \frac{dX_C}{d\tau_W} \right|_{\tau_W=\infty} = 0 \quad (6.6)$$

Como puede apreciarse en la Ec. (6.4), el valor de la pendiente a tiempo másico cero va a depender de la existencia de olefina en la alimentación. El valor inicial de dicha pendiente será igual al que se obtendría para un mecanismo monomolecular exclusivamente más una contribución del mecanismo bimolecular que dependerá de la presión parcial de olefina introducida junto a la alimentación:

$$\left. \frac{dX_C}{d\tau_W} \right|_{\tau_W=0} = k'_m + k'_b p_{O_0} \quad (6.7)$$

Los modelos cinéticos que introducen mecanismos de craqueo bimolecular tienen la peculiaridad de presentar un punto de inflexión en la evolución del grado de conversión frente al tiempo másico debido al periodo de inducción que conlleva la formación de especies (olefinas en este caso) que *autocatalizan* la reacción⁵. Dicho punto indica un aumento de la contribución relativa del mecanismo bimolecular en la conversión global, debido a la presencia de especies generadas que promueven la propia reacción.

La condición matemática necesaria para que exista un punto de inflexión en cualquier función continua es la existencia de un valor de la variable independiente que haga cero la segunda derivada de dicha función.

En el caso que ocupa, a partir de la Ec. (6.2), realizando su segunda derivada, existen dos valores de X_C que la hacen cero:

$$X_{C_1} = -\frac{1}{\varepsilon} \quad (6.8)$$

$$X_{C_2} = \frac{\frac{B}{M} [1 - R(1 + 2\varepsilon)] - (1 + \varepsilon)}{\left[1 + \frac{B}{M}(1 - R) \right] \varepsilon + \varepsilon^2 + 2 \frac{B}{M}} \quad (6.9)$$

Dado el tipo de experimentos llevados a cabo (procesos de craqueo) y teniendo en cuenta la definición de las distintas variables que aparecen en el modelo (expresadas por las Ecs. (4.89), (4.90) y (4.91)), se cumple que:

$$\frac{B}{M} \geq 0 \quad (6.10)$$

$$R \geq 0 \quad (6.11)$$

$$\varepsilon \geq 0 \quad (6.12)$$

La única solución con significado físico posible que se encuentre dentro del intervalo de conversión $[0,1]$ es X_{C_2} . Esta solución general se puede reescribir:

$$X_{C_{\text{INFL}}} = 1 - \frac{\frac{(1 + \varepsilon)(1 + R)}{\varepsilon} + \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\varepsilon \frac{B}{M}}}{1 + \frac{1}{\frac{B}{M}}(1 + \varepsilon) + \frac{2}{\varepsilon} - R} \quad (6.13)$$

A partir de esta ecuación se puede realizar un estudio de la posición del punto de inflexión en función de las distintas variables que en ella intervienen.

De forma general, en base a la Ec. (6.13), se puede realizar un análisis de las diferentes soluciones posibles en función del valor del parámetro R (Figura 6.2.1), el cual está relacionado con la cantidad de olefina ligera que se introduce en la corriente alimento y que puede provocar la aparición de una inflexión.

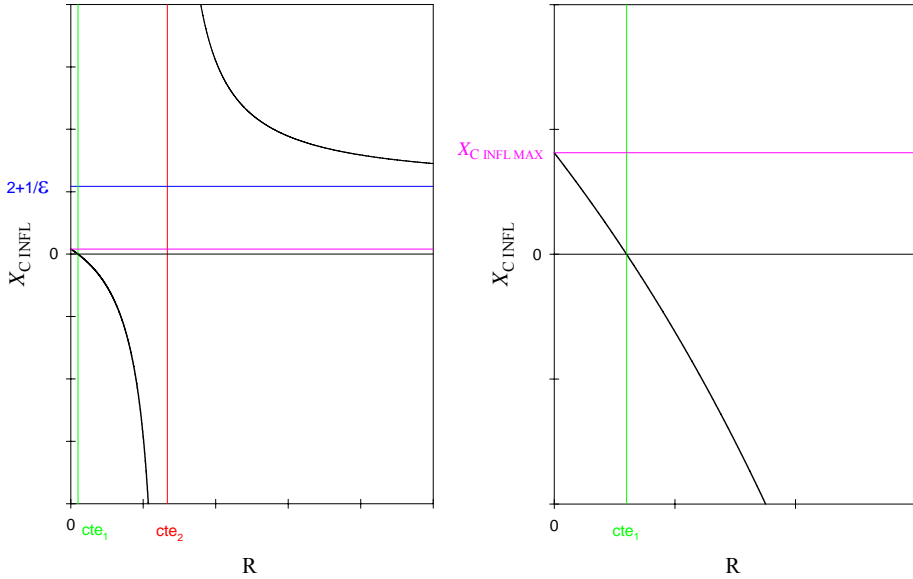


Figura 6.2.1 – Representación de los diferentes valores del punto de inflexión

Si se definen las siguientes constantes:

$$cte_1 = \frac{1 - \frac{(1+\epsilon)}{\frac{B}{M}}}{(1+2\epsilon)} \quad (6.14)$$

$$cte_2 = \left[1 + \frac{(1+\epsilon)}{\frac{B}{M}} + \frac{2}{\epsilon} \right] \quad (6.15)$$

donde, acorde a la definición de los parámetros que intervienen en ellas, siempre se cumple que $cte_2 > cte_1$, se pueden distinguir las situaciones siguientes:

$$\begin{array}{llll}
 1) & R=0 & \Rightarrow & X_{C_{INFL. MAX}} = 1 - \frac{\frac{(1+\varepsilon)}{\varepsilon} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{\varepsilon \frac{B}{M}}}{1 + \frac{1}{\frac{B}{M}}(1+\varepsilon) + \frac{2}{\varepsilon}} \\
 2) & R=cte_1 & \Rightarrow & X_{C_{INFL}} = 0 \\
 3) & cte_1 < R < cte_2 & \Rightarrow & X_{C_{INFL}} < 0 \quad \text{No inflexión} \\
 4) & R > cte_2 & \Rightarrow & X_{C_{INFL}} > 1 \quad \text{No inflexión} \\
 5) & R \rightarrow \infty & \Rightarrow & X_{C_{INFL}} \rightarrow 2 + \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{No inflexión}
 \end{array}$$

Por tanto, únicamente se obtiene un punto de inflexión con significado físico para valores de R comprendidos en el intervalo siguiente:

$$0 \leq R < cte_1 \quad (6.16)$$

Además, y dado que debe cumplirse que $R \geq 0$ (Ec. (6.11)), la existencia de un punto de inflexión dentro del intervalo de la Ec. (6.16) exige que:

$$\frac{B}{M} > (1+\varepsilon) \quad (6.17)$$

De esta forma, las Ecs. (6.16) y (6.17) marcan las condiciones necesarias de los parámetros R y B/M para que exista un punto de inflexión.

Estas soluciones genéricas se pueden particularizar para determinadas situaciones concretas que se describen a continuación:

- I) Se considera despreciable el cambio de volumen durante la reacción ($\mathcal{E}=0$).

$$X_{C_{\text{INFL}}} = \frac{\frac{B}{M}(1-R) - 1}{2 \frac{B}{M}} \quad (6.18)$$

Para este caso particular se pueden definir una serie de casos límite en función del valor de las distintas variables (R y B/M):

- $R \geq 1 \quad \Rightarrow \quad X_{C_{\text{INFL}}} < 0 \quad \text{No se produce inflexión}$
- $R < 1 \quad \text{En este caso depende del valor de } B/M, \text{ distinguiéndose:}$
 - $\frac{B}{M} < \frac{1}{1-R} \quad \Rightarrow \quad X_{C_{\text{INFL}}} < 0 \quad \text{No se produce inflexión}$
 - $\frac{B}{M} = \frac{1}{1-R} \quad \Rightarrow \quad X_{C_{\text{INFL}}} = 0$
 - $\frac{B}{M} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad X_{C_{\text{INFL}}} \rightarrow \frac{1-R}{2}$

- II) No se alimenta olefina junto con el alimento ($R=0$).

$$X_{C_{\text{INFL}}} = \frac{\frac{B}{M} - (1+\mathcal{E})}{\left(1 + \frac{B}{M}\right)\mathcal{E} + \mathcal{E}^2 + 2\frac{B}{M}} \quad (6.19)$$

En este caso, el punto de inflexión dependerá de los valores relativos de las distintas variables que en él aparecen. Así, para este caso, podemos encontrar tres situaciones:

- $\frac{B}{M} < (1 + \varepsilon) \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} < 0$ No se produce inflexión
- $\frac{B}{M} = (1 + \varepsilon) \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} = 0$
- $\frac{B}{M} \rightarrow \infty \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} \rightarrow \frac{1}{2 + \varepsilon}$

III) No se alimenta olefina y el cambio volumétrico es despreciable ($R=0$ y $\varepsilon=0$).

$$X_{C_{\text{INFL}}} = \frac{\frac{B}{M} - 1}{2 \frac{B}{M}} \quad (6.20)$$

Como en el caso anterior existen tres casos en función del valor de las variables que intervienen:

- $\frac{B}{M} < 1 \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} < 0$ No se produce inflexión
- $\frac{B}{M} = 1 \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} = 0$
- $\frac{B}{M} \rightarrow \infty \Rightarrow X_{C_{\text{INFL}}} \rightarrow \frac{1}{2}$

IV) No se produce craqueo por el mecanismo bimolecular ($B/M=0$).

$$X_{C_{\text{INFL}}} = -\frac{1}{\varepsilon} < 0 \quad (6.21)$$

No existe punto de inflexión con significado físico ya que el valor se encuentra fuera del intervalo $[0,1]$, lo cual resulta lógico ya que solo se produce craqueo por vía monomolecular, y este no presenta dicha característica.

De lo anteriormente descrito se puede remarcar que la presencia de un punto de inflexión en la representación de la conversión catalítica frente al tiempo másico depende del valor que tomen las distintas variables presentes. La existencia de un proceso de craqueo bimolecular, con presencia o no de olefina en el alimento, no es condición suficiente, aunque sí necesaria, para que se produzca la inflexión dentro del intervalo real de conversión $[0,1]$.

En la Figura 6.2.2 se muestran de forma teórica los comportamientos descritos en la discusión previa, así como la presencia o no de puntos de inflexión que dependen de los valores de las distintas variables.

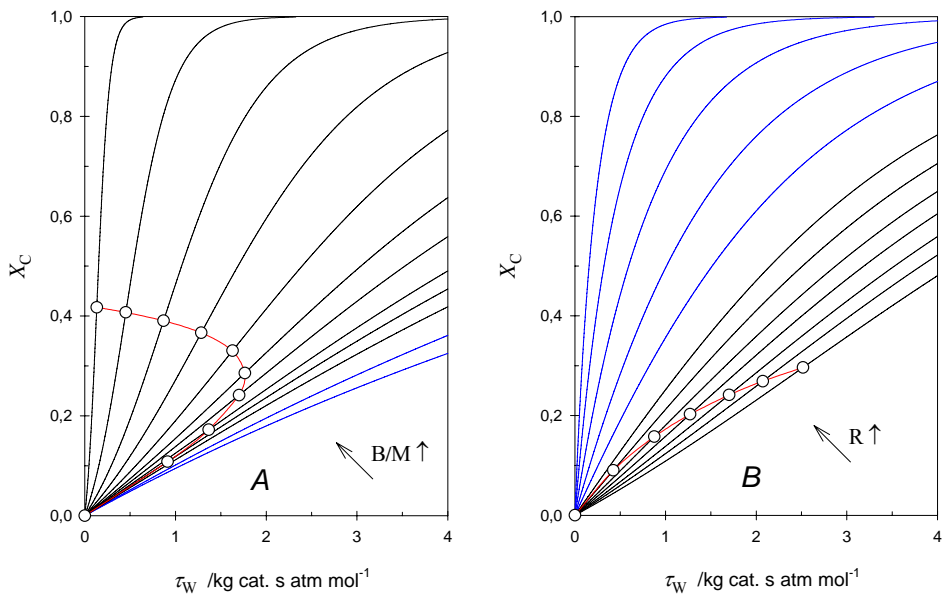


Figura 6.2.2 – Curvas de conversión catalítica teóricas vs. tiempo másico

$\mathcal{E}=0,1$; $R=0,1$; $M=0,1$ (A) // $\mathcal{E}=0,1$; $B/M=3$; $M=0,1$ (B)

(○) Punto de inflexión // (—) Curvas sin punto de inflexión

6.2.2 LINEALIZACIÓN DEL MODELO DUAL

En los modelos de craqueo de pseudo-primer orden, una de las formas utilizadas para determinar la constante cinética de craqueo (k_C) es mediante la Ec. (4.34). Para ello se representa el primer término de la ecuación frente al tiempo másico (τ_W), con lo que los valores resultantes se deberían ajustar a una recta que pasa por el origen de coordenadas si el modelo de pseudo-primer orden es capaz de reproducir la realidad. La pendiente de dicha recta da el valor estimado de la constante cinética para el craqueo catalítico a esa temperatura de reacción.

$$-\left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)\right] = k_C \tau_W \quad (4.34)$$

Se puede llevar a cabo una representación de las variables deducidas del modelo dual desarrollado en esta investigación, el cual reproduce los datos experimentales, y estudiar en que situaciones el modelo de pseudo-primer orden reproduce dichos valores obtenidos (validez del modelo de pseudo-primer orden). Para simplificar la nomenclatura posterior se define el término de la izquierda de la Ec. (4.34) como:

$$y = -\left[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)\right] \quad (6.22)$$

El estudio de la variación de la pendiente de dicha variable (y) en función del tiempo másico permitirá analizar el comportamiento real de este tipo de representaciones.

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau_W} &= \frac{dy}{dX_C} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\tau_W}{dX_C}\right)} = \frac{(1 + \varepsilon X_C)}{(1 - X_C)} \cdot \frac{1}{\frac{\frac{1}{M} (1 + \varepsilon X_C)^2}{(1 - X_C) \left[1 + \frac{B}{M} R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right) X_C\right]}} \\ \frac{dy}{d\tau_W} &= \frac{1 + \frac{B}{M} R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right) X_C}{\frac{1}{M} (1 + \varepsilon X_C)} \end{aligned} \quad (6.23)$$

donde la derivada ($d\tau_w/dX_C$) es deducida del modelo dual, Ec. (6.2).

La Ec. (6.23) muestra un valor dependiente del grado de conversión catalítico obtenido X_C . Sin embargo en el modelo de pseudo-primer orden este valor debería ser constante e igual a k_C . Acorde con la Ec. (6.23), la pendiente de la curva (y vs. τ_w) presenta valores distintos, que variarán entre los límites siguientes:

$$\lim_{\tau_w \rightarrow 0} \frac{dy}{d\tau_w} = \lim_{X_C \rightarrow 0} \left[\frac{1 + \frac{B}{M}R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)X_C}{\frac{1}{M}(1 + \varepsilon X_C)} \right] = M + B R = M \left(1 + \frac{B}{M}R\right) \quad (6.24)$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow \infty} \frac{dy}{d\tau_w} = \lim_{X_C \rightarrow 1} \left[\frac{1 + \frac{B}{M}R + \left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)X_C}{\frac{1}{M}(1 + \varepsilon X_C)} \right] = M + B \frac{(1+R)}{(1+\varepsilon)}$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow \infty} \frac{dy}{d\tau_w} = M \left[1 + \frac{B}{M} \frac{(1+R)}{(1+\varepsilon)} \right] \quad (6.25)$$

La Ec. (6.25) indica el valor de la pendiente límite superior. Esta función presenta una asíntota oblicua a la que tiende la función.

La expresión matemática de dicha asíntota oblicua es la ecuación de una recta, en la que los parámetros m y n corresponden a la pendiente y a la ordenada en el origen respectivamente. Dichos parámetros se determinan como:

$$m = \lim_{\tau_w \rightarrow \infty} \left[\frac{y}{\tau_w} \right] = \lim_{X_C \rightarrow 1} \left[\frac{y}{\tau_w = f(X_C)} \right] = M + B \frac{(1+R)}{(1+\varepsilon)} \quad (6.26)$$

$$n = \lim_{\tau_w \rightarrow \infty} [y - m \cdot \tau_w] = \lim_{X_C \rightarrow 1} [y - m \cdot \tau_w(X_C)] \quad (6.27)$$

$$n = \frac{-\frac{B}{M}(1-\varepsilon R) \left[\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) + \frac{B}{M}(1-\varepsilon R) \ln \left(1 + \frac{\frac{B}{M} + \varepsilon}{1 + \frac{B}{M}R} \right) \right]}{(1+\varepsilon) \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (6.28)$$

En el caso en el que no se alimente al reactor olefina añadida al alcano ($R=0$, situación típica en este trabajo), las ecuaciones anteriores se simplifican en:

$$\frac{dy}{d\tau_w} = \frac{1 + \left(\varepsilon + \frac{B}{M} \right) X_C}{\frac{1}{M} (1 + \varepsilon X_C)} \quad (6.29)$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow 0} \frac{dy}{d\tau_w} = M \quad (6.30)$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow \infty} \frac{dy}{d\tau_w} = M + \frac{B}{1 + \varepsilon} \quad (6.31)$$

$$m = M + \frac{B}{(1 + \varepsilon)} \quad (6.32)$$

$$n = \frac{-\frac{B}{M} \left[\varepsilon \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right) + \frac{B}{M} \ln \left(1 + \frac{B}{M} + \varepsilon \right) \right]}{(1 + \varepsilon) \left(\frac{B}{M} + \varepsilon \right)^2} \quad (6.33)$$

En la Figura 6.2.3 se puede apreciar la forma teórica de este tipo de representaciones, así como el significado del conjunto de parámetros aquí determinados. Se observa como, en el caso en que no se considerara un proceso bimolecular ($B/M=0$) el modelo sería idéntico al de un proceso de pseudo-primer orden, con una ordenada en el origen nula para la asíntota oblicua.

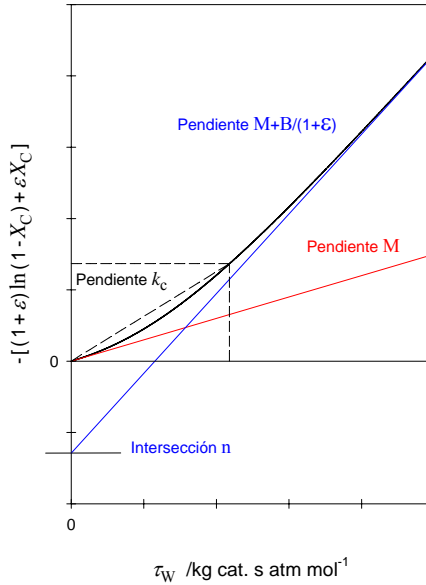


Figura 6.2.3 – Linealización teórica del modelo dual

6.2.3 CONSTANTE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

La Ec (4.34) se puede reescribir tal como aparece en la Ec. (6.34), lo que permite calcular un valor de la constante cinética aparente de pseudo-primer orden contemplando el modelo dual (Ec. (4.95)). En la Figura 6.2.3 se define el significado de dicho valor como la pendiente de la recta que une el origen de coordenadas con el valor de la curva para un tiempo másico dado, por lo que esta constante depende del tiempo másico empleado, cosa que no ocurre con un sistema de pseudo-primer orden exclusivo.

$$k_C = \frac{-[\varepsilon X_C + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X_C)]}{\tau_W} \quad (6.34)$$

donde

$$\tau_W = -\frac{1}{M} \left[\frac{\varepsilon^2 X_C}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)} + \frac{(1+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)} \ln(1-X_C) - \right. \\ \left. - \frac{\left(\frac{B}{M}\right)^2 (1-\varepsilon R)^2}{\left(\varepsilon + \frac{B}{M}\right)^2 \left[1+\varepsilon + \frac{B}{M}(1+R)\right]} \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{M}}{1 + \frac{B}{M} R}\right) X_C \right] \right] \quad (4.95)$$

El intervalo de variación de dicha constante cinética vendrá dado por los límites de la variable independiente que en ella aparece:

$$\lim_{\tau_W \rightarrow 0} k_C = \lim_{X_C \rightarrow 0} k_C = M + B R \quad (6.35)$$

$$\lim_{\tau_W \rightarrow \infty} k_C = \lim_{X_C \rightarrow 1} k_C = M + B \frac{(1+R)}{(1+\varepsilon)} \quad (6.36)$$

Esta pseudo-constante depende del tiempo másico y por ende de la conversión catalítica alcanzada para dicho tiempo másico. La determinación de los valores límite de las pendientes de la pseudo-constante, en función de las variables independientes que en ella figuran, permitirá observar la tendencia de la misma para dichos valores límite.

$$\lim_{X_C \rightarrow 0} \frac{dk_C}{dX_C} = \frac{B}{2} (1-\varepsilon R) \quad (6.37)$$

$$\lim_{X_C \rightarrow 1} \frac{dk_C}{dX_C} = +\infty \quad (6.38)$$

$$\lim_{\tau_W \rightarrow 0} \frac{dk_C}{d\tau_W} = \lim_{X_C \rightarrow 0} \left[\frac{dk_C}{dX_C} \frac{1}{\left(\frac{d\tau_W}{dX_C}\right)} \right] = \frac{B}{2} (1-\varepsilon R) (M + B R) \quad (6.39)$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow \infty} \frac{dk_C}{d\tau_w} = \lim_{X_C \rightarrow 1} \left[\frac{dk_C}{dX_C} \frac{1}{\left(\frac{d\tau_w}{dX_C} \right)} \right] = 0 \quad (6.40)$$

En la Figura 6.2.4 se puede apreciar la variación de dicha constante, tanto en función del tiempo másico como de la conversión catalítica, para el caso en que no existe olefina en la corriente de entrada ($R=0$). En este caso, típico de los experimentos llevados a cabo en esta investigación, los valores límite de la constante cinética para los valores extremos son:

$$\lim_{\tau_w \rightarrow 0} k_C = \lim_{X_C \rightarrow 0} k_C = M \quad (6.41)$$

$$\lim_{\tau_w \rightarrow \infty} k_C = \lim_{X_C \rightarrow 1} k_C = M + \frac{B}{(1+\varepsilon)} \quad (6.42)$$

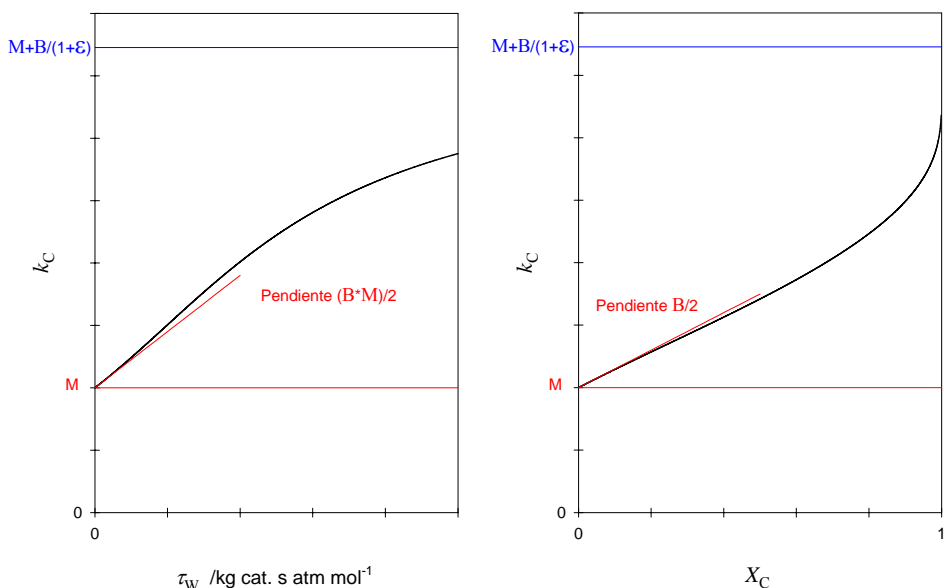


Figura 6.2.4 – Variación de la constante cinética de pseudo-primer orden

Mediante de la Ec. (6.34) se puede estimar el valor de una constante cinética de pseudo-primer orden aparente en la que está integrado el modelo de craqueo dual. Como complemento de este desarrollo, sería interesante estudiar cual es el comportamiento de esta constante en una representación típica de Arrhenius («*Arrhenius plot*»), estudiando la influencia tanto de la energía de activación como del factor pre-exponencial aparentes de ambos procesos (monomolecular y bimolecular).

Los parámetros cinéticos introducidos por el modelo dual, M y B , incorporan las constantes cinéticas aparentes de craqueo monomolecular y bimolecular respectivamente, a través de las Ecs. (4.89) y (4.103).

$$M = k'_m \quad (4.89)$$

$$B = k'_b F \quad (4.103)$$

La dependencia de las constantes cinéticas aparentes de craqueo catalítico mono y bimolecular respecto a la temperatura vienen representadas por ecuaciones de tipo Arrhenius de la forma:

$$k'_m = A'_m \exp\left(-\frac{E'_m}{RT}\right) \quad (4.74)$$

$$k'_b = A'_b \exp\left(-\frac{E'_b}{RT}\right) \quad (4.75)$$

donde:

A'_m	Factor pre-exponencial aparente de craqueo monomolecular
E'_m	Energía de activación aparente de craqueo monomolecular
A'_b	Factor pre-exponencial aparente de craqueo bimolecular
E'_b	Energía de activación aparente de craqueo bimolecular

con lo que la dependencia con respecto a la temperatura de las constantes cinéticas del modelo dual de craqueo quedaría expresada de la siguiente forma:

$$M = A'_m \exp\left(-\frac{E'_m}{RT}\right) \quad (4.104)$$

$$B = A'_b F \exp\left(-\frac{E'_b}{RT}\right) \quad (4.105)$$

A partir de estas ecuaciones se puede representar el valor de una constante cinética aparente de pseudo-primer orden, la cual tiene en cuenta la existencia de los mecanismos mono y bimolecular, en función de la inversa de la temperatura (gráfico de Arrhenius). Los valores que pueden tomar tanto las energías de activación como los factores pre-exponenciales de ambos mecanismos determinarán el tipo de representación que se obtendrá.

En la Figura 6.2.5 se muestran las cuatro posibilidades que se pueden dar en función del valor relativo de los parámetros cinéticos, manteniendo constante o bien el grado de conversión o bien el tiempo másico.

Acorde con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, la situación que los refleja se corresponde con el caso en el que tanto la energía de activación aparente del mecanismo monomolecular como su factor pre-exponencial son mayores que los del proceso bimolecular.

En la Figura 6.2.6 se representa este caso concreto acotado a los valores de temperatura y constantes cinéticas características de esta investigación. En esta representación se puede apreciar como para distintos valores del tiempo másico se obtienen distintas curvas, lo que, en consonancia con los resultados obtenidos, refleja que un modelo de craqueo monomolecular exclusivamente (cinética de pseudo-primer orden) no es capaz de reproducir la realidad.

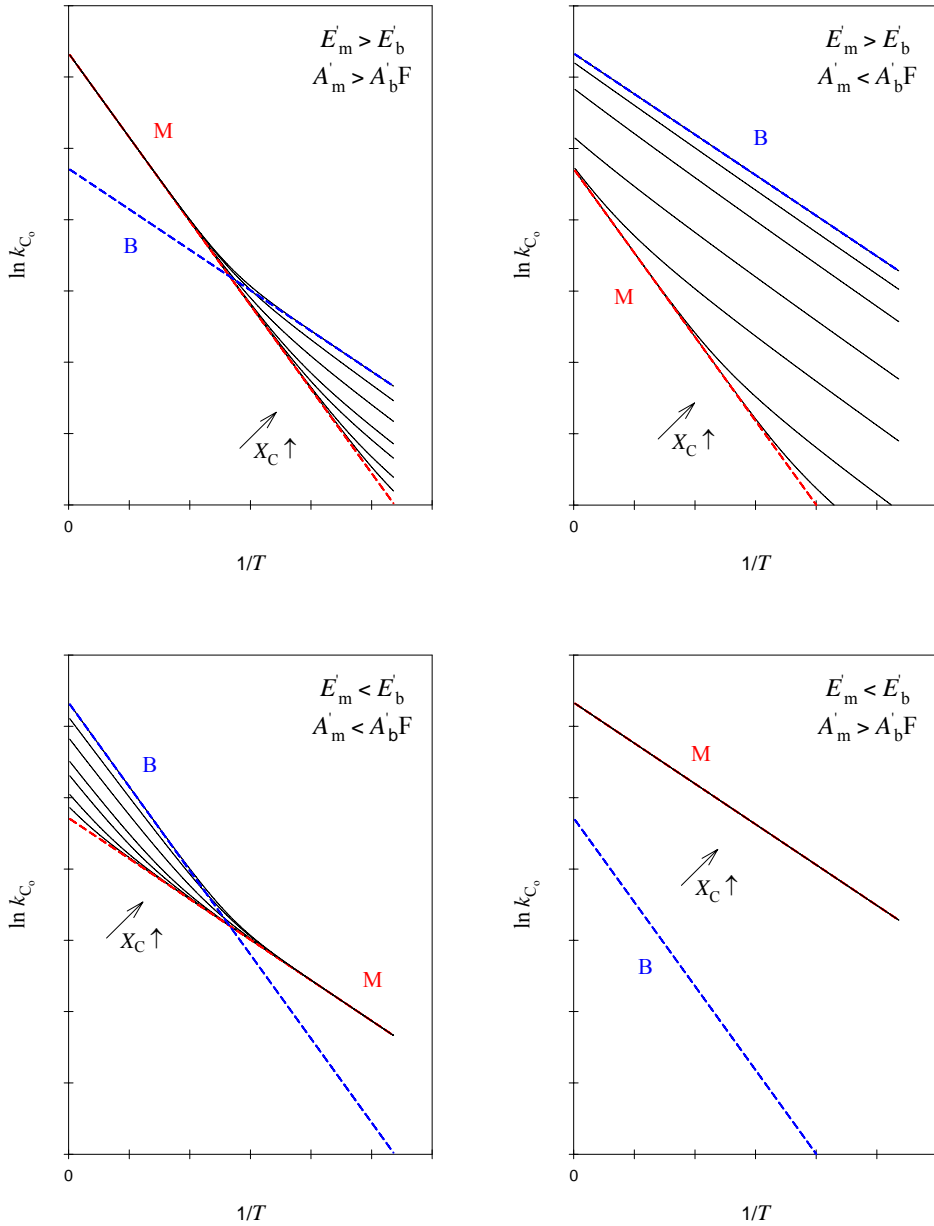


Figura 6.2.5 – Gráfico de Arrhenius teórico para el mecanismo dual

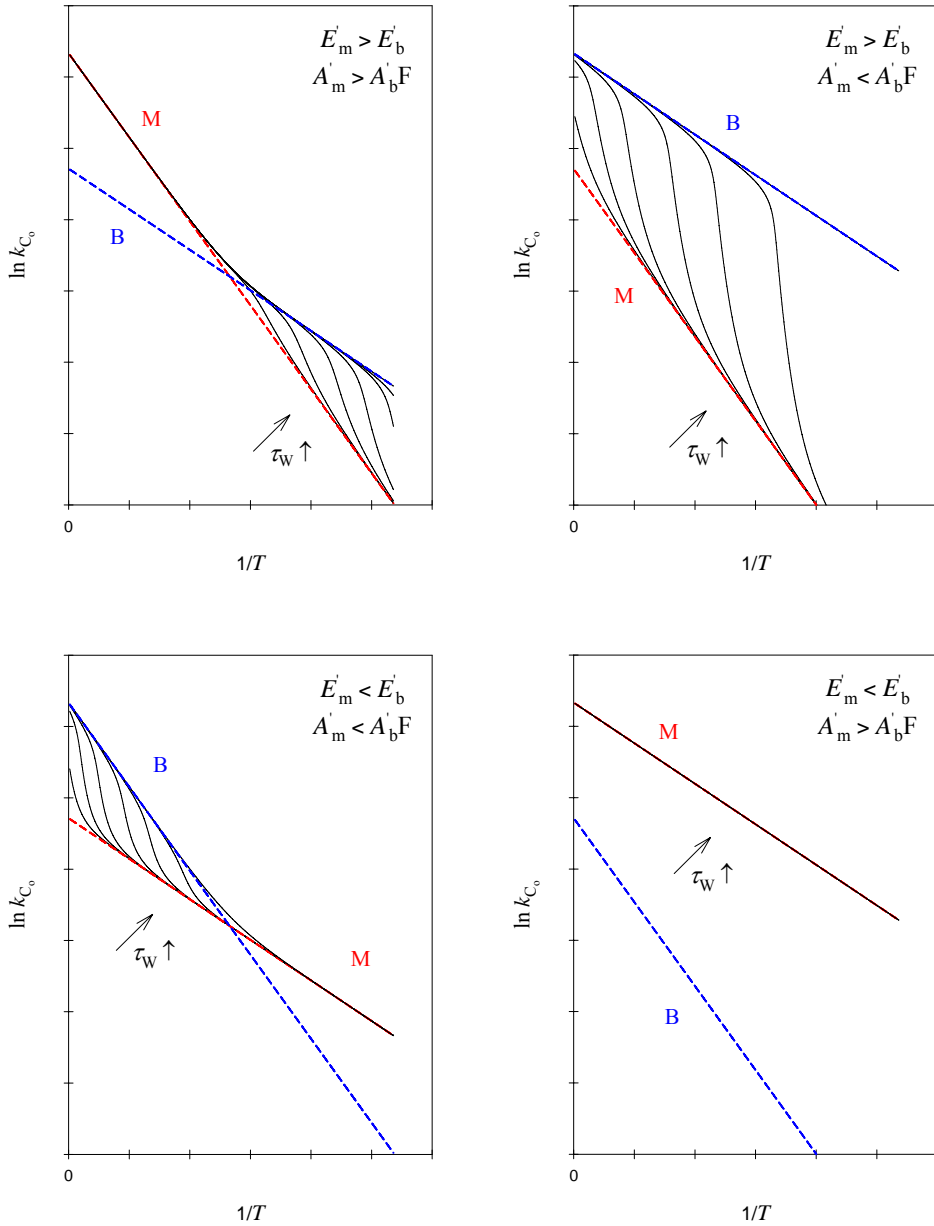


Figura 6.2.5 cont.1 – Gráfico de Arrhenius teórico para el mecanismo dual

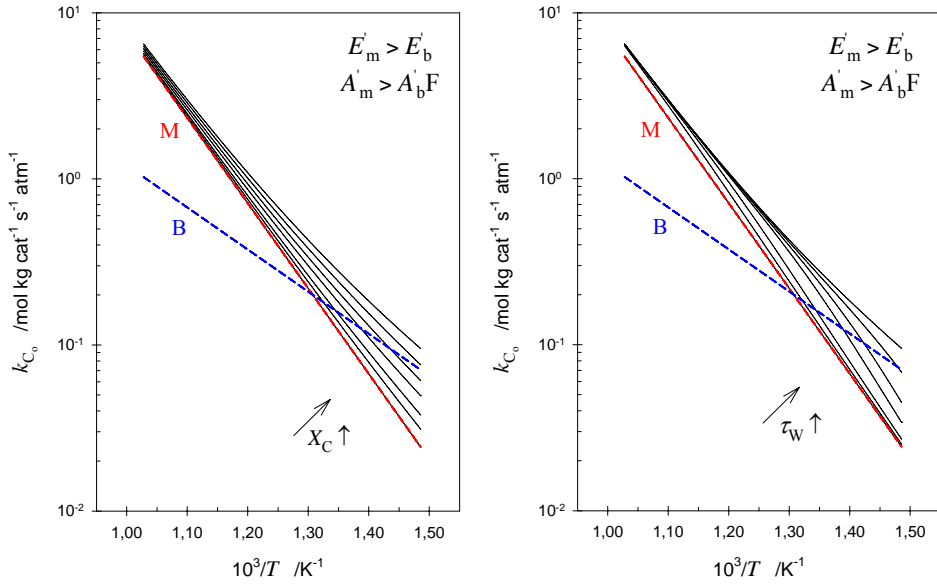


Figura 6.2.6 – Gráfico de Arrhenius teórico simulado a las condiciones de operación

6.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Campbell, D.R.; Wojciechowski, B.W. *Can. J. Chem. Eng.* **48**, 224 (1970)
 - ² Corma, A.; Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **24**, 1 (1982)
 - ³ Best, D.A.; Wojciechowski, B.W. *J. Catal.* **47**, 11 (1977)
 - ⁴ Miguel Dolz, P.J. *Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1994)
 - ⁵ Boudart, M. «*Kinetics of Chemical Processes*» Prentice-Hall, Inc. New Jersey (1968)

7 NOMENCLATURA

7 NOMENCLATURA

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

a_m	Área ocupada por una molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$)
A_b	Factor pre-exponencial de craqueo bimolecular ($\text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
A'_b	Factor pre-exponencial aparente de craqueo bimolecular ($\text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-2}$)
A_j	Área del compuesto j en el FID
A'_j	Área del compuesto j en el TCD
A'_{C_j}	Área corregida del compuesto j en el TCD
A_C	Factor pre-exponencial aparente para el craqueo catalítico ($\text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
A_{C_j}	Área corregida del compuesto j en el FID
A_{d_i}	Factor pre-exponencial para la desactivación de centros de tipo i (s^{-1})
A_m	Factor pre-exponencial de craqueo monomolecular ($\text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
A'_m	Factor pre-exponencial aparente de craqueo monomolecular ($\text{mol kg cat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
A_m^Q	Factor pre-exponencial de craqueo monomolecular ($\text{mol s}^{-1} \text{ centro } Q^{-1}$)
A_T	Factor pre-exponencial o de frecuencia para el craqueo térmico (s^{-1})
AAS	Espectrofotometría de adsorción atómica
B	Parámetro cinético definido mediante la Ec. (4.90) ($\text{mol s}^{-1} \text{ kg cat}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
BET	Brunauer, Emmet y Teller
c	Constante relacionada con el calor de adsorción y condensación del adsorbato
C	Concentración (mol m^{-3})
<i>Cat/Oil</i>	Parámetro definido mediante la Ec. (6.1)
CN	Número de carbonos – Longitud de cadena del hidrocarburo
cte_1	Constante definida mediante la Ec. (6.14)

cte_2	Constante definida mediante la Ec. (6.15)
D	Densidad de centros (centros kg cat ⁻¹)
E_b	Energía de activación intrínseca del craqueo bimolecular (kcal mol ⁻¹)
E'_b	Energía de activación aparente del craqueo bimolecular (kcal mol ⁻¹)
E_C	Energía de activación aparente del craqueo catalítico (kcal mol ⁻¹)
E_{d_i}	Energía de activación para la desactivación de centros tipo i (kcal mol ⁻¹)
E_m	Energía de activación intrínseca del craqueo monomolecular (kcal mol ⁻¹)
E'_m	Energía de activación aparente del craqueo monomolecular (kcal mol ⁻¹)
E_T	Energía de activación del craqueo térmico (kcal mol ⁻¹)
F	Flujo molar (mol s ⁻¹)
F	Parámetro definido mediante la Ec. (4.102) (atm)
F_i	Parámetro definido mediante la Ec. (4.228)
FID	Detector de ionización de llama («Flame Ionization Detector»)
HC	Hidrocarburo
HS ^Q	Centro activo en el que se produce una quimisorción
$I_{Si(nAl)}$	Intensidad de la banda Si(nAl) determinada
k	Constante cinética intrínseca de craqueo monomolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹)
k'	Constante cinética aparente de craqueo monomolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻¹)
k_a	Constante cinética de adsorción (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻¹)
k_b	Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹)
k'_b	Constante cinética aparente de craqueo bimolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻²)
k_b^F	Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (mol s ⁻¹ centro F ⁻¹)
k_b^Q	Constante cinética intrínseca de craqueo bimolecular (mol s ⁻¹ centro Q ⁻¹)
k_C	Constante cinética catalítica aparente de primer orden (mol kg cat ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹)
k_d	Constante cinética de desorción (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹)
k_{d_i}	Constante de desactivación de centros de tipo i (s ⁻¹)

k_{i_C}	Constante cinética individual de la i -ésima reacción de craqueo catalítico (mol s ⁻¹ centro ⁻¹)
k_{i_T}	Constante cinética individual de la i -ésima reacción de craqueo térmico (s ⁻¹)
k_m	Constante cinética intrínseca de craqueo monomolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹)
k'_m	Constante cinética aparente de craqueo monomolecular (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻¹)
k_m^Q	Constante cinética intrínseca de craqueo monomolecular (mol s ⁻¹ centro Q ⁻¹)
k_T	Constante cinética de craqueo térmico (s ⁻¹)
K	Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir (atm ⁻¹)
K^*	Factor entrópico del proceso de adsorción (atm ⁻¹)
m	Pendiente de una recta, definida por la Ec. (6.26)
m_i	Orden de desactivación de los centros de tipo i
M	Parámetro cinético definido mediante la Ec. (4.89) (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻¹)
M'	Parámetro definido mediante la Ec. (4.117) (mol s ⁻¹ kg cat ⁻¹ atm ⁻¹)
\overline{M}	Masa molecular media (g mol ⁻¹)
M_j	Masa molecular del compuesto j (g mol ⁻¹)
n	Exponente de la temperatura en la Ec. (4.205)
n	Ordenada en el origen de una recta definida por la Ec. (6.28)
N	Número total de centros ocupados
N_A	Número de Avogadro (6,022 10 ²³ moléculas mol ⁻¹)
N_i	Número de centros ocupados de tipo i
N_{C_j}	Número de átomos de carbono en la molécula producto j
N_{H_j}	Número de átomos de hidrógeno en la molécula producto j
OPE	Envolvente de rendimiento óptimo («Optimum Performance Envelope»)
p	Presión (atm)
p_0	Presión de saturación del adsorbato (atm)
$q^{st,\theta}$	Calor isostérico de adsorción (kcal mol ⁻¹)
Q_{ads}	Calor intercambiado en el proceso de adsorción-desorción (kcal mol ⁻¹)

Q_{Agua}	Caudal volumétrico de agua en la corriente alimento (mL h^{-1})
Q_{HC}	Caudal volumétrico de hidrocarburo en la corriente alimento (mL h^{-1})
Q_{He}	Caudal volumétrico de helio en la corriente alimento (mL min^{-1})
Q_v	Caudal volumétrico total de ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
r	Velocidad de reacción ($\text{mol s}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$)
R	Constante de los gases ($1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R	Parámetro definido mediante la Ec. (4.91)
R_{mas}	Rendimiento másico
R_{mol}	Rendimiento molar
R_{VW}	Razón del volumen total de reactor a masa total de catalizador ($\text{m}^3 \text{kg cat}^{-1}$)
\mathfrak{R}_{i_T}	Velocidad de la i -ésima reacción por craqueo térmico ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$)
\mathfrak{R}_{P_T}	Velocidad de desaparición de alcano por craqueo térmico ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$)
\mathfrak{R}_{P_C}	Velocidad de desaparición de alcano por craqueo catalítico ($\text{mol s}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$)
$\mathfrak{R}_{P'}$	Velocidad de aparición de alcano por vía catalítica ($\text{mol s}^{-1} \text{kg cat}^{-1}$)
S_{BET}	Superficie BET del adsorbente ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S^F	Centros en los que se produce una fisiorción
S_{mas}	Selectividad másica
S_{mol}	Selectividad molar
S_{PFmol}	Suma de selectividades molares de productos
$Sel C$	Selectividad atómica de carbono
$Sel H$	Selectividad atómica de hidrógeno
SR_j	Sensibilidad relativa del compuesto j en el FID
t	Tiempo de reacción (s)
t_{desal}	Tiempo de tratamiento de desaluminización (s)
t_f	Tiempo final de alimentación de reactante (s)
t_r	Tiempo de retención (min)
T	Temperatura (K)

T_{isoK}	Temperatura definida por la Ec. (4.177) (K)
T_{θ}	Temperatura isocinética o theta (K)
TCD	Detector de conductividad térmica («Thermal Conductivity Detector »)
TOF	Actividad por centro («Turnover Number») ($\text{mol s}^{-1} \text{centro}^{-1}$)
TOs	Tiempo de reacción («Time On Stream») (s)
V	Volumen del reactor (m^3)
W	Masa de catalizador (kg)
WF_j	Factor de peso del compuesto j en el TCD
x_j	Fracción molar del compuesto j
x_i	Fracción de centros de tipo i
X	Grado de conversión global referido a un componente clave
X_b	Grado de conversión obtenido por un proceso bimolecular
X_C	Grado de conversión obtenido por vía catalítica
\overline{X}_C	Grado de conversión catalítico medio
X_m	Grado de conversión obtenido por un proceso monomolecular
X_T	Grado de conversión obtenido por vía térmica
y	Termino definido mediante la Ec. (6.22)
ΔH	Entalpía de adsorción (kcal mol^{-1})
ΔS	Entropía de adsorción ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

LETRAS GRIEGAS

α	Parámetro definido en la Ec. (4.215)
β	Parámetro definido en la Ec. (4.215)
δ	Coefficiente δ
ε	Coefficiente de expansión volumétrico individual
$\overline{\varepsilon}$	Media integral de valores individuales del coeficiente de expansión

ϕ	Actividad del catalizador
η	Moles adsorbidos a una presión determinada (mol)
η_m	Moles adsorbidos en una monocapa completa (mol)
τ_V	Tiempo espacial (s^{-1})
τ_W	Tiempo másico o de contacto modificado ($kg\ cat\ s\ atm\ mol^{-1}$)
τ'_W	Tiempo másico o de contacto ($kg\ cat\ s\ m^{-3}$)
θ	Fracción de recubrimiento del catalizador
ν	Coefficiente estequiométrico
$\omega_j(\%)$	Fracción másica del compuesto j en tanto por cien
ΔV_j	Variación molar de reacción

SUBÍNDICES

0	Tiempo inicial o entrada al reactor
1	Centros de tipo 1
2	Centros de tipo 2
a	Proceso de adsorción
A	Referido al adsorbato
<i>ads</i>	Referido a un proceso de adsorción
b	Referido a un proceso de craqueo bimolecular
C	Referido a un proceso de craqueo catalítico
d	Proceso de desorción
i	Reacción i -ésima
i	Referido a un centro de tipo i
I	Referido a componentes inertes
isoK	Calculado a la temperatura T_{isoK}
INFL	Referido al punto de inflexión

<i>j</i>	Componente <i>j</i> -ésimo
K	Referido al componente clave
m	Referido a un proceso de craqueo monomolecular
O	Referido a las olefinas
P	Referido al alcano reactante
P'	Referido al alcano producto obtenido
REF	Indica un compuesto de referencia
t	Total, referido a todos los componentes presentes durante la reacción
T	Referido a un proceso de craqueo térmico
T	Hace referencia a la totalidad de centros en un catalizador
W	Referido al agua

SUPRAÍNDICES

$\hat{}$	Valor aparente
F	Referido a centros de fisorción
Q	Referido a centros de quimisorción, centros de tipo Brønsted
m	Referido a un proceso de craqueo monomolecular
b	Referido a un proceso de craqueo bimolecular