

Químicas

449

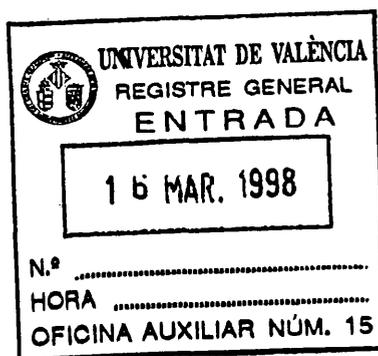
T.D

# UNIVERSITAT DE VALENCIA



FACULTAD DE QUIMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

## CRAQUEO DE COMPUESTOS DE LA FRACCION GASOLINA SOBRE ZEOLITAS CON POROS DE ANILLOS DE 10 Y 12 MIEMBROS



Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

**MARIA VICENTA GONZALEZ ALFARO**

Valencia, Abril de 1998

UMI Number: U607187

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

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

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



UMI U607187

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

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



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

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
BIBLIOTECA CIÈNCIES

QUÍMICAS

Nº Registre 11798

DATA 29-4-98

SIGNATURA T. D. 449

Nº LIBRE: Ri. 18622501



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

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

**Certifican:** Que D<sup>a</sup>. MARIA VICENTA GONZALEZ ALFARO ha realizado bajo su dirección, el trabajo que bajo el título de: "**CRAQUEO DE COMPUESTOS DE LA FRACCION GASOLINA SOBRE ZEOLITAS CON POROS DE ANILLOS DE 10 Y 12 MIEMBROS**" presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a 5 de Marzo de 1998.



Dr. D. A. Vicent Orchillés Balbastre



Dr. D. Avelino Corma Canós

## AGRADECIMIENTOS

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

*Deseo agradecer a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería Química el apoyo recibido para la culminación de esta Tesis, especialmente a mis compañeros Pablo, Paco, Isabel y Vicente que se han prestado a colaborar y ayudarme en incontables ocasiones.*

*Así mismo, quiero agradecer al personal del Instituto de Tecnología Química del Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Universidad Politécnica de Valencia la ayuda recibida para la realización de esta Tesis.*

*Mi más sincero agradecimiento a mi compañera Ana por su constante apoyo y colaboración, y en especial por haberme demostrado durante todo este tiempo que más que una compañera era una amiga.*

*Finalmente quisiera dar las gracias a mis padres por todo su cariño y esfuerzo, sin los cuales no habría podido llegar hasta aquí, y muy en especial a Jose..., por todo.*

*A la memoria de mis padres*

*A Jose*

<b>1 . INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
1.1 SITUACION MEDIOAMBIENTAL.....	2
1.1.1 Reformulación de combustibles.....	3
1.1.2 Opciones de las refinerías.....	5
1.1.3 Implicaciones del FCC en la reformulación de la gasolina.....	11
1.2 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS.....	12
1.2.1 Generalidades.....	12
1.2.2 Craqueo catalítico de hidrocarburos. Mecanismo de reacción.....	15
1.2.2.1 Carbocationes.....	15
1.2.2.2 Mecanismo de craqueo.....	18
1.2.2.3 Reacciones secundarias durante el craqueo catalítico.....	20
1.2.3 Craqueo catalítico de compuestos puros.....	27
1.2.3.1 Craqueo catalítico de parafinas.....	29
1.2.3.2 Craqueo catalítico de olefinas.....	34
1.2.3.3 Craqueo catalítico de alquilaromáticos.....	36
1.2.3.4 Craqueo catalítico de naftenos.....	38
1.3 CATALIZADORES DE CRAQUEO. ZEOLITAS.....	41
1.3.1 Composición y estructura general de las zeolitas.....	43
1.3.2 Aplicación industrial de las zeolitas.....	46
1.3.3 Actividad y selectividad catalítica.....	48
1.3.3.1 Influencia de la composición química.....	48
1.3.3.2 Influencia de los parámetros estructurales.....	52
1.3.4 Componentes de los catalizadores de craqueo.....	55
1.3.4.1 Zeolita.....	58
1.3.4.2 Matriz.....	63
1.3.4.3 Aditivos.....	66
<b>2 . OBJETIVOS.....</b>	<b>68</b>
2.1 PLAN DE TRABAJO.....	71
<b>3 . PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>73</b>
3.1 REACTIVOS.....	74
3.1.1 Gases.....	74
3.1.2 Líquidos.....	74

3.1.3	Sólidos.....	75
3.2	CATALIZADORES.....	75
3.2.1	Síntesis .....	76
3.2.1.1	Zeolita USY .....	76
3.2.1.2	Zeolita ZSM-5.....	76
3.2.1.3	Zeolita beta.....	76
3.2.1.4	Zeolita mordenita .....	77
3.2.1.5	Zeolita MCM-22.....	77
3.2.1.6	Zeolita CIT-1.....	77
3.2.1.7	Zeolita SSZ-24.....	78
3.2.1.8	Zeolita NU-86.....	78
3.2.1.9	Zeolita NU-87.....	78
3.2.1.10	Zeolita ferrierita.....	78
3.2.1.11	Zeolita ITQ-4.....	78
3.2.2	Acidez. Espectroscopía infrarroja.....	79
3.3	SISTEMA DE REACCION.....	80
3.3.1	Sistema de alimentación de gases y líquidos .....	82
3.3.2	Reactor.....	82
3.3.3	Sistema de calefacción.....	83
3.3.4	Sistema de recogida de productos.....	83
3.3.5	Sistema de determinación de coque .....	84
3.4	IDENTIFICACION Y ANALISIS DE PRODUCTOS.....	84
3.4.1	Análisis de productos gaseosos.....	85
3.4.1	Análisis de productos líquidos.....	88
3.5	CALCULOS Y BALANCES.....	91
3.6	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	97
3.6.1	Caudales y tiempos de alimentación.....	97
3.6.2	Regeneración.....	98
3.6.3	Craqueo térmico.....	99
3.7	DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO .....	101
3.7.1	Activación y acondicionamiento .....	102
3.7.2	Purga y reacción.....	102
3.7.3	Arrastre de productos.....	103
3.7.4	Regeneración.....	103

<b>4 . RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....	<b>104</b>
4.1 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS .....	107
4.1.1 Zeolita USY.....	107
4.1.2 Zeolita ZSM-5.....	109
4.1.3 Zeolita beta.....	112
4.1.4 Zeolita mordenita.....	114
4.1.5 Zeolita MCM-22.....	115
4.1.6 Zeolita CIT-1.....	117
4.1.7 Zeolita SSZ-24.....	118
4.1.8 Zeolita NU-86.....	119
4.1.9 Zeolita NU-87.....	121
4.1.10 Zeolita ferrierita.....	122
4.1.11 Zeolita ITQ-4.....	123
4.2 CRAQUEO DE n-HEPTANO SOBRE DIFERENTES ZEOLITAS.....	124
4.2.1 Curvas de distribución de productos durante el craqueo de n-heptano sobre las zeolitas empleadas.....	126
4.2.1.1 Zeolita USY.....	126
4.2.1.2 Zeolita ZSM-5.....	131
4.2.1.3 Zeolita beta.....	134
4.2.1.4 Zeolita mordenita.....	139
4.2.1.5 Zeolita MCM-22.....	143
4.2.1.6 Zeolita CIT-1.....	147
4.2.1.7 Zeolita SSZ-24.....	151
4.2.1.8 Zeolita NU-86.....	155
4.2.1.9 Zeolita NU-87.....	159
4.2.1.10 Zeolita ferrierita.....	163
4.2.1.11 Zeolita ITQ-4.....	166
4.2.2 Estudio de la selectividad catalítica.....	170
4.2.2.1 Comportamiento selectivo de los catalizadores estudiados.....	171
4.2.2.2 Selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina.....	178
4.2.2.3 Relación Parafina/Olefina.....	191
4.2.2.4 Relaciones $iC_4/C_4$ e $iC_5/C_5$ .....	201
4.2.2.5 Relación entre los productos ramificados y lineales.....	207
4.2.2.6 Relación entre los mecanismos de craqueo.....	215
4.2.3 Estudio de la actividad catalítica.....	220

4.2.3.1	Actividad .....	228
4.2.3.2	Desactivación.....	231
4.3	CRAQUEO DE DIFERENTES HIDROCARBUROS SOBRE LA ZEOLITA MCM-22.....	234
4.3.1	Craqueo de n-parafinas sobre la zeolita MCM-22.....	238
4.3.1.1	Craqueo de n-decano y n-dodecano sobre la zeolita MCM-22.....	238
4.3.1.2	Selectividad a productos implicados en la RFG .....	243
4.3.1.1.1	<i>Influencia de la estructura zeolítica</i> .....	243
4.3.1.1.2	<i>Influencia de la longitud de la cadena del n-alcano reactante</i> .....	249
4.3.2	Craqueo de compuestos nafténicos sobre la zeolita MCM-22.....	256
4.3.2.1	Craqueo de decalina sobre catalizadores zeolíticos .....	258
4.3.2.1.1	<i>Antecedentes</i> .....	258
4.3.2.1.2	<i>Craqueo de la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22</i> .....	259
4.3.2.2	Craqueo de tetralina sobre catalizadores zeolíticos .....	266
4.3.2.2.1	<i>Antecedentes</i> .....	266
4.3.2.2.2	<i>Craqueo de la tetralina sobre la zeolita MCM-22</i> .....	267
4.3.2.3	Comparación entre las reacciones de craqueo de la cis-decalina y la tetralina sobre zeolitas.....	273
4.3.2.4	Selectividad a productos implicados en la RFG .....	277
5	CONCLUSIONES.....	279
6	APENDICES.....	288
6.1	METODO DE LAS CURVAS DE SELECTIVIDAD EN AUSENCIA DE DESACTIVACION....	289
6.2	MODELO CINETICO DE CRAQUEO Y DESACTIVACION.....	292
6.2.1	Modelo cinético de pseudo-primer orden .....	295
6.2.2	Modelo con desactivación de tipo dependiente, basado en la cantidad de coque depositado.....	298
6.2.3	Ajuste de datos experimentales del grado de conversión .....	300
6.3	PRESENTACION DE RESULTADOS.....	301
6.4	NOMENCLATURA .....	325
7	BIBLIOGRAFIA.....	329

---

## ***1. INTRODUCCION***

---

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 SITUACION MEDIOAMBIENTAL

Hoy en día existe una gran preocupación por la conservación del medio ambiente. Por ello, la necesidad de controlar y reducir la contaminación atmosférica, especialmente en las grandes ciudades de los países más industrializados, ha obligado a una reconsideración de numerosos procesos industriales y de ciertos artículos de consumo (aerosoles, automóviles, etc.) responsables, en gran medida, de esta contaminación.

Las principales fuentes de contaminación medioambiental en las grandes ciudades son los gases generados durante la combustión de hidrocarburos en automóviles y calefacciones. Estos gases incluyen CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e hidrocarburos cuya combustión ha sido incompleta. Estos últimos actúan, junto con el NO<sub>x</sub> del aire, como reactantes en la formación de ozono (causante de problemas respiratorios) en las capas bajas de la atmósfera. También la evaporación de compuestos volátiles de la gasolina en zonas de almacenamiento y suministro es otro factor que contribuye a la polución atmosférica.

En la década de los 70, en Estados Unidos, la *Clean Air Act* (CAA) estableció un programa de medidas con el fin de controlar y reducir la emisión de productos contaminantes a la atmósfera. Una de las propuestas consistía en la instalación de convertidores catalíticos en los tubos de escape de los automóviles (Turner, 1987). Estos convertidores contenían un componente metálico (platino o paladio) que facilitaba la combustión completa de los hidrocarburos procedentes del motor, antes de su salida al exterior. Sin embargo, la incorporación de estos convertidores requería la eliminación de los metales pesados (plomo y manganeso) presentes en el combustible y utilizados como

aditivos antidetonantes, ya que provocaban la desactivación del catalizador por envenenamiento irreversible de su componente metálico. La eliminación de estos metales pesados, principalmente Pb, provocaba la disminución del número de octano de la gasolina y, por lo tanto, supuso el tener que llevar a cabo modificaciones en determinados procesos de las refinerías. Para elevar el octanaje en la gasolina sin plomo se tuvo que aumentar el contenido en aromáticos y en olefinas ligeras (pentenos y hexenos) de la misma, mediante mejoras en las etapas de reformado y craqueo catalítico.

Sin embargo, debido al continuo aumento del número de vehículos y a la expansión de la actividad económica, no se cumplieron los objetivos preestablecidos en lo referente a los niveles de monóxido de carbono y de ozono en el aire. Por ello, en 1990 se aprobó una serie de enmiendas al programa propuesto en 1970, en las que se insistía en la necesidad de nuevas medidas de control de la contaminación para reducir las emisiones nocivas tanto de las fuentes estáticas (refinerías, estaciones de servicio, plantas químicas) como de las móviles (vehículos de motor, trenes, aviones). Estas medidas iban a afectar no sólo a las operaciones de refino, sino que también tendrían un significativo impacto en la composición de los combustibles destinados a los vehículos de motor.

### 1.1.1 REFORMULACION DE COMBUSTIBLES

En 1991, la EPA (*Environmental Protection Agency*) propuso una serie de medidas destinadas a modificar la composición de los combustibles de automoción. Basándose en un Modelo Simple, la gasolina reformulada (RFG) debía contemplar los siguientes aspectos:

- Reducción de la presión de vapor Reid (RVP) por debajo de  $55.847 \cdot 10^3$  Pa (8.1 psig).
- Limitación del contenido máximo de aromáticos y de benceno al 25% y 1% en volumen, respectivamente.

- Eliminación de cualquier metal pesado, incluidos plomo y manganeso, utilizados como aditivos antidetonantes.
- Aumento del contenido de oxígeno en la gasolina, por encima del 2.5% en peso.

Además, la aplicación de estas medidas no debía provocar un aumento en las emisiones de NO<sub>x</sub>, mientras que las proporciones de azufre y olefinas debían mantenerse constantes en los niveles medios de las refinerías en 1990, los cuales se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Parámetros medios de la gasolina en 1990.

RVP (psig)	8.7
Oxígeno (% peso)	0.0
Aromáticos (% vol)	32.0
Benceno (% vol)	1.53
Olefinas (% vol)	9.2
Azufre (ppm)	339.0
E200 (%)*	41.9
E300 (%)*	82.1

\* Porcentaje evaporado a 200 °F y 300 °F, respectivamente.

Para 1997, la EPA propuso la aplicación de un Modelo Complejo, con especificaciones más restrictivas de los parámetros anteriores, y que incluía la reducción del contenido de azufre y olefinas en el combustible. Con estas medidas se pretende reducir en un 15% las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y de productos tóxicos (benceno, aldehídos y butadienos), siempre tomando como referencia los niveles correspondientes al año 1990.

En el año 2000, la EPA pretende conseguir una importante reducción del 29%, 22% y 6.8% en las emisiones de VOC, compuestos tóxicos y NO<sub>x</sub>, respectivamente.

También se han establecido nuevas legislaciones para las composiciones de los combustibles diesel. Los parámetros más importantes a tener en cuenta son el número de cetano (superior a 40), el contenido en azufre (0.05% en peso), el contenido en aromáticos (10 - 20% en peso) y la volatilidad del gasoil (Esso Chemical, 1989).

En Europa, la legislación no está definida de la misma forma que en Estados Unidos. Junto a una introducción progresiva de la gasolina sin plomo en el mercado, el Parlamento Europeo ha establecido un límite máximo para el contenido de benceno en un 5% (% en volumen). También ha especificado un máximo nivel de compuestos oxigenados en la gasolina, entre un 2.5 y un 3.7% (% en peso) dependiendo del país. Sin embargo, es muy probable que, a corto o a medio plazo, las refinerías tengan que aplicar los límites impuestos por la EPA en 1991.

La aplicación de la nueva legislación dirigida a regular la composición de los combustibles está teniendo un gran impacto en la industria del refino de petróleo, ya que se necesitan importantes cambios en los esquemas de refino para satisfacer las especificaciones de la RFG. Debido a que no existen soluciones generales, cada refinería habrá de establecer su propia estrategia con el fin de adaptar su producción a la nueva normativa.

### **1.1.2 OPCIONES DE LAS REFINERIAS**

Las soluciones al problema de la RFG tendrán que considerar como objetivos, no sólo cumplir las especificaciones del producto final sino también conseguir los máximos beneficios económicos. Para ello serán necesarias soluciones integradas que comprendan nuevos procesos junto con la reorganización de los ya existentes, así como cambios en los catalizadores empleados y revisión de las condiciones de operación (Pittas, 1990; Ali & Anabtawi, 1993).

Teniendo esto en cuenta y, además, considerando la composición característica de las principales corrientes que contribuyen al *pool* de la gasolina será posible conocer su impacto en las composiciones finales y, consecuentemente, deducir las medidas a tomar en cada corriente para ajustar la composición final de la gasolina a las reglas de la EPA.

En la tabla 1.2 (Wilson, 1990) se muestran las características de las principales corrientes que contribuyen al *pool* de la gasolina. En esta tabla se incluye la composición de cada una de las corrientes que participa en la gasolina final, así como la proporción (% vol) en que se encuentra cada una de ellas. A partir de los valores que aparecen en esta tabla, se puede deducir que las principales diferencias entre la gasolina "actual" y la reformulada se encuentran en el exceso de aromáticos y en la elevada presión de vapor de la primera (Anabtawi & col., 1996).

**Tabla 1.2** Características de las principales corrientes que contribuyen al *pool* de la gasolina (Wilson, 1990).

Corrientes	Cantidad (% vol)	Aromáticos (% vol)	Olefinas (% vol)	RON	MON	RVP (psig)
Reformado	29.6	66.2	0.7	98.6	88.6	4.6
LSR	4.0	3.9	1.0	74.4	80.9	12.8
Isomerato	4.0	0.9	0.4	85.4	82.9	15.7
FCC	41.4	29.3	29.4	92.2	80.8	7.1
Coker	0.7	4.5	35.2	82.0	74.5	13.0
Hidrocraqueo	2.7	2.7	0.2	82.6	79.2	12.5
Polimerización	0.3	0.5	94.6	94.4	81.9	9.1
Dimerización	0.2	0.1	98.1	95.3	81.2	9.1
Alquilación	13.3	0.4	0.5	93.2	91.1	7.8
Butanos	3.7	-	-	91 - 93 <sup>a</sup>		55.0
TOTAL	100	32.1	13.2	93.2	85.0	9.5
RFG <sup>b</sup>	-	23.7	7.2	92.6	84.7	7.0

<sup>a</sup> Octanaje dado como (RON+MON)/2

<sup>b</sup> Gasolina Reformulada, CAA-1990

La mayor parte de los compuestos aromáticos presentes en la gasolina final procede principalmente de la unidad de reformado y, también, de la unidad de craqueo catalítico (FCC). Si además se tiene en cuenta que la cantidad de benceno en la corriente procedente del FCC es sensiblemente inferior a la existente en la corriente de reformado (1.5% y 75%, % en volumen, del benceno total, respectivamente), es evidente que las estrategias más efectivas para reducir el contenido de aromáticos, y en especial de benceno, se tendrán que centrar en el proceso de reformado (Pittas, 1990; Dale & col., 1993 [a, b]).

Para satisfacer el límite máximo de aromáticos permitido en la RFG se necesitaría una reducción de las operaciones de la unidad de reformado, lo que significaría una disminución de la cantidad de H<sub>2</sub> disponible en la refinería para los procesos de hidrotratamiento. Sin embargo, si se tiene en cuenta que el límite más restrictivo es el correspondiente al de benceno, la solución vendrá dada por la reducción de la cantidad de benceno en la corriente de reformado que contribuye al *pool* de la gasolina. Un posible método sería la eliminación de este compuesto y de sus precursores (ciclohexano, metilciclopentano, n-hexano) que se encuentran presentes en la alimentación de la unidad de reformado, enviándolos posteriormente a la unidad de isomerización para aumentar su octanaje. Otra solución sería la eliminación del benceno presente en la corriente de salida del reformado mediante extracción o fraccionamiento. Posteriormente podría someterse a un proceso de hidrogenación e isomerización, o bien a un proceso de alquilación con propileno.

Por otra parte, la reducción del valor de la RVP de la gasolina, establecida por la EPA, puede llevarse a cabo mediante la eliminación de la corriente de butanos que, como puede observarse en la tabla 1.2, es la que posee mayor presión de vapor.

Sin embargo, debido a la limitación en el contenido de aromáticos y a la eliminación de la corriente de butanos aparece un problema adicional, ya que ambas medidas provocan una disminución del volumen total de la gasolina disponible, así como de su octanaje.

Debido a la necesidad de aumentar el índice de octano de la gasolina reformulada sin la ayuda de los aditivos de Pb y Mn, es imprescindible el tratamiento de algunas corrientes

de la refinería de bajo octanaje que hasta ahora se venían añadiendo directamente al *pool* de gasolinas. Este es el caso de la corriente de nafta LSR (*Light Straight Run*), formada principalmente por parafinas lineales C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, las cuales es necesario isomerizar para aumentar su octanaje. De esta forma, la cantidad de isomerato que contribuye al *pool* de la gasolina es mayor en el caso de la RFG, como se aprecia en la tabla 1.3 (Jezak, 1994).

**Tabla 1.3** Participación de las corrientes que contribuyen al *pool* de la gasolina actual y reformulada (% volumen) (Jezak, 1994).

Corrientes	Actual	RFG
Reformado	29.6	26.9
LSR	4.0	2.7
Isomerato	4.0	4.7
FCC	41.4	28.4
Coker	0.7	0.6
Hidrocraqueo	2.7	2.5
Polimerización	0.3	0.0
Dimerización	0.2	0.0
Alquilación	13.3	20.7
Butanos	3.7	2.5
MTBE	0.0	11.0

Otra alternativa consistirá en el aumento de la contribución de la corriente de alquilación a la gasolina final, como puede observarse en la tabla 1.3. La gasolina de alquilación, o alquilato, se obtiene por reacción del isobutano con olefinas ligeras (propileno, butenos y pentenos) en presencia de un catalizador ácido fuerte. Esta gasolina contiene, mayoritariamente, parafinas ramificadas (trimetilbutanos y trimetilpentanos), poco reactivas y con una presión de vapor aceptable, y un bajo contenido en olefinas y aromáticos. A pesar de esto último, la gasolina de alquilación posee un elevado índice de octano, tanto RON como MON (tabla 1.2). Además, mediante el proceso de alquilación se reduce el contenido en olefinas de la gasolina final, por reacción con el isobutano, con lo que se cumple una de las especificaciones del modelo complejo de la EPA. Los valores típicos de octanaje y de presión de vapor (RVP) para los componentes de la corriente

alimento en las unidades de alquilación, y de las distintas gasolinas de alquilación aparecen en la tabla 1.4 (González, 1992).

**Tabla 1.4** Valores típicos de octanaje y de presión de vapor para los componentes de la corriente alimento en unidades de alquilación, y de las distintas gasolinas de alquilación (González, 1992).

Hidrocarburo	RON	MON	RVP <sup>a</sup>
Propeno	100	85	226
Butenos	97 - 100	80 - 84	45 - 63
Pentenos	91 - 100	77 - 85	14 - 27
Isobutano	100	98	58
Alquilato propeno	89 - 92	88 - 90	3 - 4
Alquilato butenos	94 - 98	92 - 94	3 - 4
Alquilato pentenos	91 - 93	85 - 90	3 - 5

<sup>a</sup> psig a 100 °F

Otro de los requisitos de la RFG es el aumento del contenido en oxígeno por encima de un valor mínimo establecido (2.5% en peso). Los aditivos oxigenados más interesantes son los alcoholes (metanol, etanol e isopropanol) y los éteres (metilterbutiléter o MTBE, etiliterbutiléter o ETBE y teramilmetiléter o TAME). Los éteres presentan la ventaja de su menor RVP respecto a los alcoholes, como se muestra en la tabla 1.5. Debido al menor coste y a la mayor disponibilidad del metanol en relación al etanol, actualmente, los aditivos oxigenados con mayor proyección son el MTBE y el TAME. Estos compuestos, además de aportar oxígeno, también contribuyen a aumentar el octanaje de la gasolina final, ya que presentan valores de  $(RON+MON)/2$  elevados, como queda reflejado en la tabla 1.5.

El MTBE se obtiene por eterificación de isobuteno con metanol, utilizando como catalizador una resina de intercambio iónico sulfonada (Hutchings & col., 1992). Dada la creciente demanda de este producto se requerirán grandes cantidades de ambos reactivos. Un aumento en la necesidad de metanol se solucionaría fácilmente aumentando su

producción (Johnson & Petersen, 1991). Sin embargo, el isobuteno constituye una materia prima relativamente escasa. Las principales fuentes de isobuteno son la pirólisis de nafta y las unidades de craqueo catalítico. Por lo tanto, para hacer frente a las necesidades que las nuevas alternativas plantean, habrá que aumentar el rendimiento de isobuteno e isobutano en las unidades de FCC mediante modificaciones en las condiciones de operación y en las características de los catalizadores empleados. Otra fuente de isobuteno que está adquiriendo cada vez más importancia es la deshidrogenación e isomerización de butano, debido a la mayor disponibilidad de esta fracción ya que, como se ha comentado anteriormente, se tiende a eliminar esta corriente del *pool* de la gasolina por su elevada presión de vapor.

**Tabla 1.5** Características de los compuestos oxigenados.

	Aditivos	RVP (psig)	Octano (RON+MON)/2
Alcoholes	Metanol	60	120
	Etanol	19	115
	Isopropanol	14	108
Eteres	MTBE	8	108
	ETBE	4	111
	TAME	1	106

Para compensar parcialmente la escasez de isobuteno se puede utilizar isoamilenos (isopentenos), fundamentalmente 2-metil-2-buteno, para producir TAME como aditivo adicional, resultando además una vía para reducir la RVP de la gasolina final por eliminación de este tipo de olefinas (Ancillotti & col., 1977; Krause & Hammarström, 1987; Randriamhefa & col., 1988).

Actualmente se está estudiando la posibilidad de someter las olefinas ramificadas C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, procedentes de la unidad de FCC, a procesos de eterificación, constituyendo una nueva fuente interna de la refinería que permite aumentar los niveles de producción de

compuestos oxigenados (Krause & col., 1984; Pescarollo & col., 1993; Ignatius & col., 1995).

### 1.1.3 IMPLICACIONES DEL FCC EN LA REFORMULACION DE LA GASOLINA

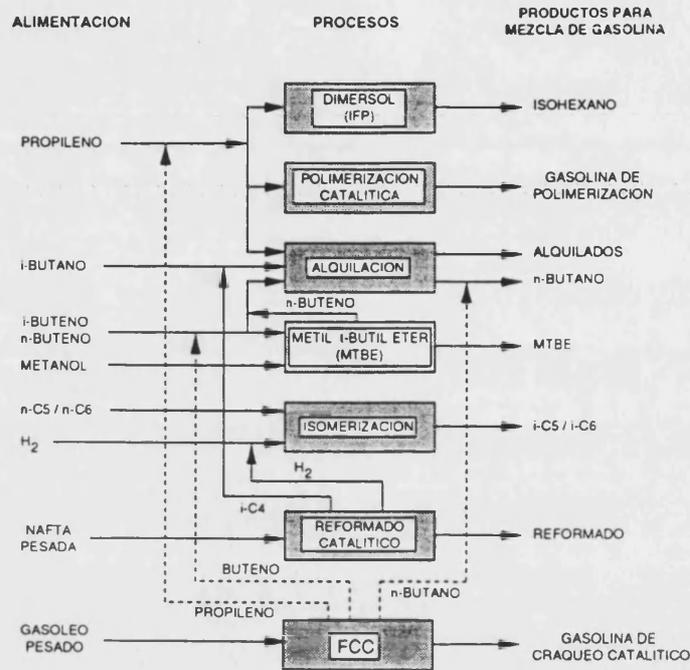
Como ya se ha comentado en el apartado anterior, una de las unidades con mayor impacto en las características del *pool* de la gasolina es la unidad de craqueo catalítico FCC. Este proceso aporta directamente un 40% de la producción total de la gasolina y contribuye indirectamente en un 13% a través de la alquilación (tabla 1.2).

A partir de los datos de esta tabla se puede observar que el contenido en aromáticos de dicha corriente supera el límite máximo establecido por la EPA. Una posible solución será el hidrotratamiento previo del gasoil alimentado a la unidad de FCC. Por otra parte, la gasolina de FCC posee un octanaje relativamente bajo desde el punto de vista de la RFG. Para solventar este problema se pueden llevar a cabo modificaciones en las condiciones de operación de la unidad, o bien, mejoras en el propio catalizador.

Sin embargo, la operación de las unidades de craqueo catalítico se pretende dirigir, fundamentalmente, hacia la producción de isobutano y de olefinas  $C_3 - C_5$ , tanto lineales como ramificadas, mediante una optimización de los procesos y el uso de catalizadores más selectivos a estos productos. Debido a su flexibilidad, esta unidad podrá actuar como suministradora de materias primas para la obtención de gasolinas de alquilación (isobutano y olefinas lineales  $C_3 - C_5$ ) y para la síntesis de aditivos oxigenados mediante procesos de eterificación (olefinas ramificadas  $C_4 - C_5$ ), ambos de capital importancia en la reformulación de los combustibles.

En la figura 1.1 (Pierce & Bansal, 1986) se esquematiza la interacción entre el craqueo catalítico y otros procesos existentes para la obtención de gasolina. A la vista de esta figura se puede decir que el craqueo catalítico aparece como un proceso clave para hacer frente a la producción actual y futura de gasolina reformulada.

**Figura 1.1** Implicaciones del FCC en la obtención de gasolina (Pierce & Bansal, 1986).



## 1.2 CRAQUEO DE HIDROCARBUROS

### 1.2.1 GENERALIDADES

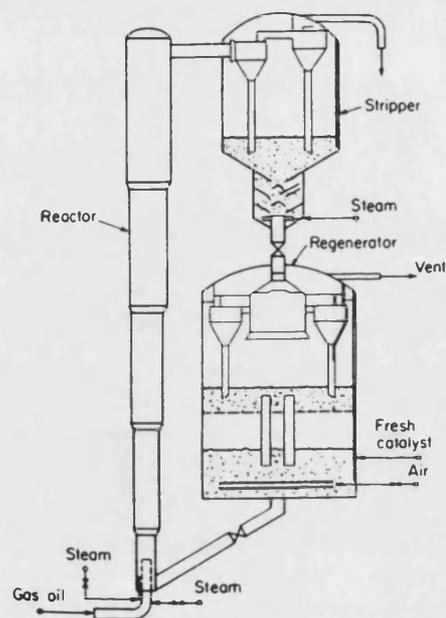
El craqueo de hidrocarburos es un proceso que consiste en la rotura de moléculas pesadas para transformarlas en otras de menor peso molecular, y es utilizado para aumentar la cantidad de gasolinas obtenidas a partir del crudo de petróleo. Así pues, el craqueo catalítico es una de las operaciones de mayor relevancia dentro del proceso global de refino, tratando diariamente más de 12 millones de barriles de gasoil (1 barril equivale a 0.167 m<sup>3</sup>) y utilizando del orden de 1400 toneladas de catalizador FCC (Magee & Letsch, 1994).

Inicialmente, el proceso que se llevaba a cabo en la industria para la obtención de gasolinas era el craqueo térmico, aunque simultáneamente y a escala de laboratorio se empezaron a desarrollar estudios que conducirían al craqueo catalítico. Este poseía muchas ventajas frente a su predecesor ya que, con él, se obtenía un mayor volumen de gasolinas y con un mayor octanaje. El craqueo catalítico se consolidó durante los años 40 con la utilización del lecho fluidizado, lo que permitió el desarrollo de unidades de craqueo catalítico en fase fluida (FCC). Estas unidades FCC constituyen actualmente la base de la casi totalidad de las unidades de craqueo catalítico existentes en el mundo. No obstante, se ha intentado continuamente mejorar el proceso tanto desde el punto de vista del catalizador (sustitución de la sílice-alúmina por zeolitas, mucho más activas) como del diseño del reactor (estructura del tipo *riser*). La introducción de las zeolitas como catalizadores de craqueo en la década de los 60 supuso la mayor revolución en el campo del craqueo catalítico. En el apartado 1.3 se comentará, mucho más detalladamente, las principales características de las zeolitas y su importante papel en el proceso de craqueo.

En la figura 1.2 se muestra el esquema correspondiente a una unidad *riser* FCC. En ella las corrientes de alimento fresco y de reciclado se precalientan mediante hornos o intercambiadores de calor y se introducen en la base del *riser* (tubo vertical) en donde entra en contacto con el catalizador procedente del regenerador y a una temperatura muy elevada (alrededor de 700 °C). El calor del catalizador vaporiza el alimento y lo lleva a la temperatura deseada de reacción (unos 530 °C). La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburos pasa conjuntamente al *riser*, circulando en flujo de pistón, y a lo largo de éste tiene lugar la reacción de craqueo, con tiempos de contacto entre 1 y 3 segundos (Maxwell & Stork, 1991). A la salida del *riser*, los vapores de hidrocarburos son enviados a la columna de fraccionamiento de crudo sintético para su separación en productos gaseosos (fuel gas, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) y líquidos (gasolina, diesel, etc.). Por su parte, el catalizador desactivado, que contiene hidrocarburos adsorbidos sobre su superficie, cae por su propio peso a la zona del reactor denominada *stripper* donde, mediante la inyección de vapor de agua, son extraídos estos productos adsorbidos. El catalizador pasa del *stripper* al regenerador completando el ciclo. Allí se produce la combustión del coque formado durante la reacción mediante la introducción de aire a temperaturas del orden de 700 °C. El calor desprendido en la combustión es recogido en su totalidad por el catalizador,

aportando así el calor necesario para vaporizar el alimento y producir la reacción de craqueo, que globalmente es endotérmica. De esta forma, en estas unidades se consigue un perfecto balance energético.

**Figura 1.2** Esquema de una unidad riser FCC.



La alimentación típica de una unidad FCC es un gasoil pesado y residuos procedentes, fundamentalmente, de las torres de destilación a vacío y de procesos térmicos (*coker, visbreaking*), generalmente con un intervalo de puntos de ebullición entre 350 y 550 °C. Los productos directos son hidrocarburos gaseosos, gasolina, gasoil ligero, gasoil pesado, aceite de residuo y gases de combustión del regenerador.

Debido a las severas condiciones a las que se somete el catalizador en el regenerador (700 °C) y al envenenamiento por metales pesados (principalmente níquel y vanadio) se produce una desactivación del catalizador de forma irreversible. Además, parte del catalizador se pierde en forma de finos a la salida del regenerador, aunque un sistema de ciclones minimice estas pérdidas. Por todo ello, para mantener el nivel de

actividad deseado en la unidad se extrae catalizador de equilibrio y se reemplaza por catalizador fresco, mucho más activo (*make-up*).

## 1.2.2 CRAQUEO CATALITICO DE HIDROCARBUROS. MECANISMO DE REACCION

En el apartado anterior se ha comentado que el primer proceso de craqueo desarrollado a escala industrial fue el craqueo térmico. Este proceso ocurre a través de radicales libres, como intermedios de complicadas reacciones en cadena. Si se comparan las distribuciones de productos obtenidos por craqueo térmico y catalítico de un gasoil, se observan grandes diferencias. El craqueo térmico no sólo produce grandes cantidades de gases  $C_1$  y  $C_2$ , sino que también la gasolina obtenida es rica en olefinas, con muy pocos productos ramificados. Por otra parte, el craqueo catalítico produce un mayor rendimiento de gasolina, con un mayor contenido en parafinas y olefinas ramificadas, así como en aromáticos (Greensfelder & col., 1949; Oblad & col., 1955; Venuto & Habib, 1979; O'Connor & col., 1990). Así pues, se puede concluir que el craqueo catalítico tiene lugar a través de un mecanismo distinto al del craqueo térmico.

Whitmore (1934) desarrolló su teoría de reacciones del ion carbenio considerando los centros ácidos como centros activos del catalizador. Posteriormente Hansford (1947) y Thomas (1949), de forma independiente, detallaron el mecanismo del craqueo catalítico en términos de reacciones iónicas, basándose en las ideas de Whitmore. A continuación se comenta más ampliamente el concepto de carbocación y el mecanismo de las reacciones en las que intervienen estas especies.

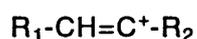
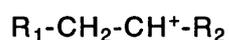
### 1.2.2.1 Carbocationes

En la actualidad está generalmente aceptado que las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos se desarrollan a través de especies orgánicas con carga positiva,

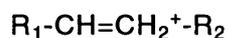
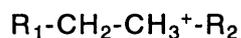
denominadas carbocationes (Gates & col., 1979; Wojciechowski & Corma, 1986; Jacobs & Martens, 1991).

Podemos distinguir entre dos tipos de carbocationes dependiendo de la coordinación del átomo de carbono. Teniendo en cuenta la nomenclatura de la IUPAC hablaremos de:

- ion carbenio, cuando el carbocatión contiene un átomo de carbono di- o tricoordinado, unido a grupos alquilo o hidrógeno.



- ion carbonio, cuando el carbocatión contiene un átomo de carbono tetra- o pentacoordinado, unido a grupos alquilo o hidrógeno.



La estabilidad de los carbocationes disminuye en el orden:

terciario ( $R_3C^+$ ) > secundario ( $R_2CH^+$ ) >> primario ( $R_1CH_2^+$ ) >> metilo ( $CH_3^+$ )

Se observa una estabilización por la presencia de los grupos alquilo debido a la combinación de los conceptos de hiperconjugación y del efecto inductivo (Wojciechowski & Corma, 1986). Por este motivo, los carbocationes primarios tienden a isomerizar dando lugar a carbocationes secundarios y terciarios. Los iones metilo no se forman en las condiciones en las que ocurre el craqueo catalítico por ser altamente inestables.

La teoría de los carbocationes es capaz de explicar correctamente la distribución de productos obtenida en el craqueo catalítico de hidrocarburos. De esta forma se pueden entender las diferencias existentes entre el craqueo catalítico y el térmico, como

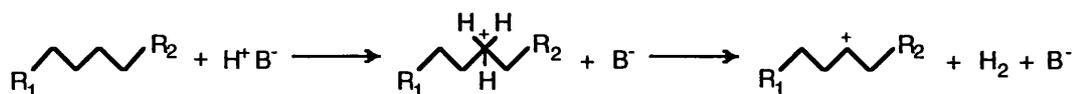
consecuencia de los diferentes mecanismos de reacción, a través de iones y de radicales libres, respectivamente.

El mecanismo de formación de los carbocationes es un aspecto de la catálisis que ha suscitado un gran número de controversias. Actualmente, la idea más aceptada es que la formación de los carbocationes sobre la superficie del catalizador se produce sobre sus centros ácidos Brønsted, y que los centros ácidos Lewis, tales como el Al extrarred, desempeñan una función activa, directa o indirecta, aumentando la acidez de los centros Brønsted presentes. Dependiendo de la naturaleza del alimento, se pueden considerar los siguientes mecanismos de formación de carbocationes sobre centros Brønsted:

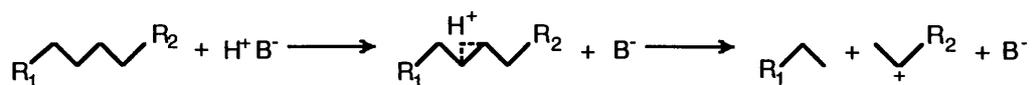
1. *Adición de un protón ( $H^+$ ) a una molécula saturada.*

La protonación puede tener lugar sobre un enlace C-H o C-C. En ambos casos se generará un ion carbonio pentacoordinado que evolucionará de diferente manera dependiendo del tipo de enlace afectado por el protón.

Si se produce la protonación del enlace C-H, el ion carbonio formado evoluciona para dar hidrógeno y un carbenio tricoordinado adsorbido sobre el catalizador (Greensfelder & col., 1957; Poutsma, 1976; Planelles & col., 1985; Barthomeuf & Mirodatos, 1989; Abbot & Head, 1990):



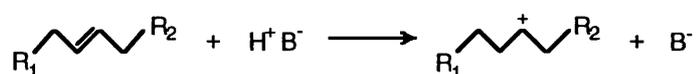
Cuando la protonación tiene lugar sobre el enlace C-C, el ion carbonio formado experimenta un craqueo protolítico generando una parafina y un ion carbenio adsorbido (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1985 [b]):



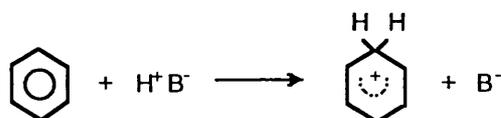
Se ha comprobado experimentalmente y por cálculos mecanocuánticos (Corma & col., 1983; Wojciechowski & Corma, 1986) que la estructura intermedia que da lugar al craqueo es más estable que la que conduce a la formación de hidrógeno.

## 2. Adición de un protón ( $H^+$ ) a una molécula insaturada.

La protonación de olefinas, presentes en el alimento o formadas por craqueo térmico, en centros Brønsted origina un ion carbenio adsorbido (Greensfelder & col., 1949; Weisz, 1970; Jacobs, 1977; Gates & col., 1979):



La protonación de aromáticos, con centros ácidos fuertes, conduce a la formación de un ion carbenio cuya carga se encuentra deslocalizada en la estructura del anillo:



## 3. Sustracción de un ion hidruro ( $H^-$ ) a través de reacciones bimoleculares de transferencia de hidruro.

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

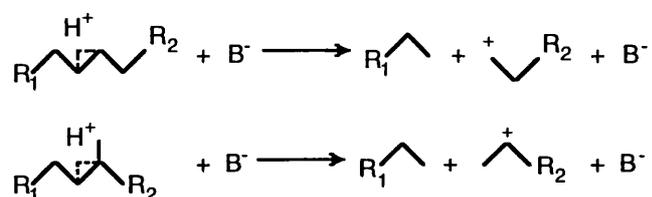


### 1.2.2.2 Mecanismo de craqueo

La reacción de craqueo propiamente dicha, o ruptura de un enlace C-C del carbocatión, puede tener lugar a través de los siguientes mecanismos:

### 1. Ruptura protolítica (iones carbonio).

Como ya se ha comentado en el apartado destinado a la formación de carbocationes, el ion carbonio pentacoordinado formado en el centro Brønsted puede evolucionar hacia la formación de H<sub>2</sub> y un carbenio adsorbido, o bien puede craquear protolíticamente generando una parafina en la fase gas y un ion carbenio más corto adsorbido sobre el centro:



En el caso en que la molécula reactante sea lineal, este proceso genera iones carbenio primarios, muy poco estables, que pueden experimentar una isomerización de carga simultánea al craqueo, generándose carbenios secundarios más estables. Para evitar la formación de los carbenios primarios también se podría considerar la isomerización del carbocatión inicial antes de la protólisis.

### 2. $\beta$ -escisión (iones carbenio).

Los iones carbenio adsorbidos sobre el catalizador craquean a través del mecanismo de  $\beta$ -escisión. Este consiste en la ruptura del enlace C-C que se encuentra en posición  $\beta$  respecto al átomo de carbono cargado positivamente, generándose una  $\alpha$ -olefina y un ion carbenio más pequeño adsorbido.

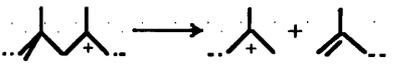
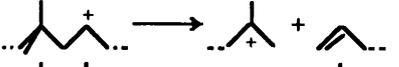
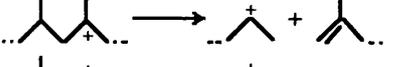
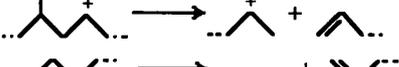
Dependiendo del tipo de iones carbenio involucrados en el proceso se puede distinguir entre diferentes mecanismos de  $\beta$ -escisión, los cuales se muestran en la tabla 1.6 (Jacobs & Martens, 1991). En ella también aparece el número mínimo de átomos de carbono necesarios para llevar a cabo cada uno de los procesos.

La velocidad de las reacciones de  $\beta$ -escisión disminuye en el orden:



el cual viene fijado por las estabilidades relativas de los carbenios inicial y final.

**Tabla 1.6** Mecanismos de  $\beta$ -escisión (Jacobs & Martens, 1991).

Tipo	Evolución iones carbenio <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>	Ejemplo
A	T → T	8	
B1	S → T	7	
B2	T → S	7	
C	S → S	6	
D	S → P	4	

<sup>a</sup> T ≡ terciario; S ≡ secundario; P ≡ primario.

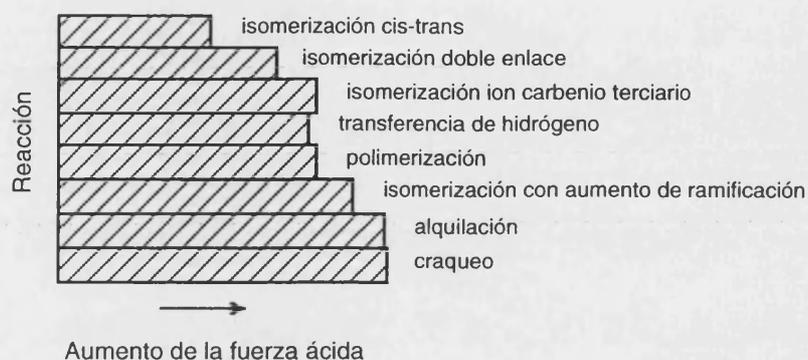
<sup>b</sup> Número mínimo de átomos de carbono.

### 1.2.2.3 Reacciones secundarias durante el craqueo catalítico

Además de las reacciones de craqueo, que implican la ruptura de un enlace C-C, tiene lugar una gran variedad de reacciones secundarias, paralelas o consecutivas, tales como isomerización, alquilación, polimerización, transferencia de hidrógeno, etc. Estas reacciones pueden afectar notablemente a la distribución de productos ya sea de un modo positivo, generando productos con un elevado índice de octano, o negativamente dando lugar a productos no deseados como el coque.

Al igual que la reacción de craqueo, todas estas reacciones secundarias se desarrollan a través de la formación de carbocationes y son catalizadas por ácidos. Cada una de estas reacciones requiere la presencia de centros ácidos con una determinada fuerza, como se muestra en la figura 1.3 (Wojciechowski & Corma, 1986). La composición final de los productos de craqueo va a depender de las velocidades relativas de cada una de estas reacciones competitivas, las cuales vendrán determinadas no sólo por la naturaleza de los centros ácidos implicados en cada reacción, sino también por la del carbocatión formado.

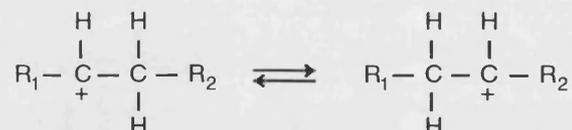
**Figura 1.3** Fuerza relativa de los centros ácidos implicados en las reacciones con iones carbenio (Wojciechowski & Corma, 1986).



Por ello, es necesaria una revisión más detallada del mecanismo de cada una de las reacciones secundarias que ocurren durante el craqueo catalítico de un hidrocarburo.

#### 1. Isomerización de carga.

La isomerización de iones carbenio consiste en la transferencia de un ion hidruro a lo largo de la cadena de hidrocarburo:



Esta reacción, denominada *1,2-Hydride Shift*, se produce entre átomos de carbono contiguos, aunque también se han observado reacciones del tipo *1,3-Hydride Shift* entre átomos alternos (Reutov & Shatkina, 1962).

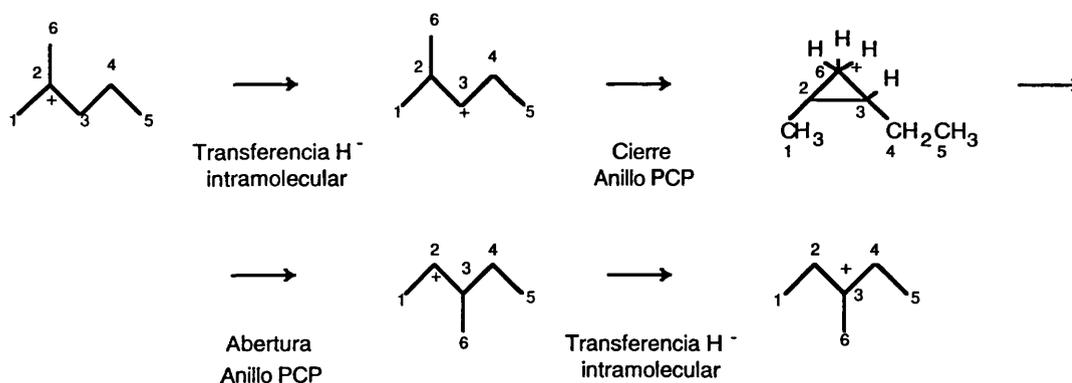
La diferencia de energía para los distintos iones carbenio que se pueden formar en una cadena parafínica es muy pequeña, excepto para los átomos de carbono terminales. Este hecho provoca que la formación de iones carbenio primarios esté altamente desfavorecida mientras que la reacción de transferencia entre los demás carbenios resulte extremadamente rápida.

## 2. Isomerización de cadena.

Existen dos tipos de isomerización de cadena en iones carbenio, dependiendo de si existe (tipo B) o no (tipo A) una variación en el grado de ramificación de la cadena del hidrocarburo. Ambos tipos de isomerización incluyen como intermedio de reacción la formación de un anillo de ciclopropano protonado (PCP) (Brouwer & Oelderik, 1968; Brouwer & Hogeveen, 1972).

## 2a. Isomerización de cadena de tipo A.

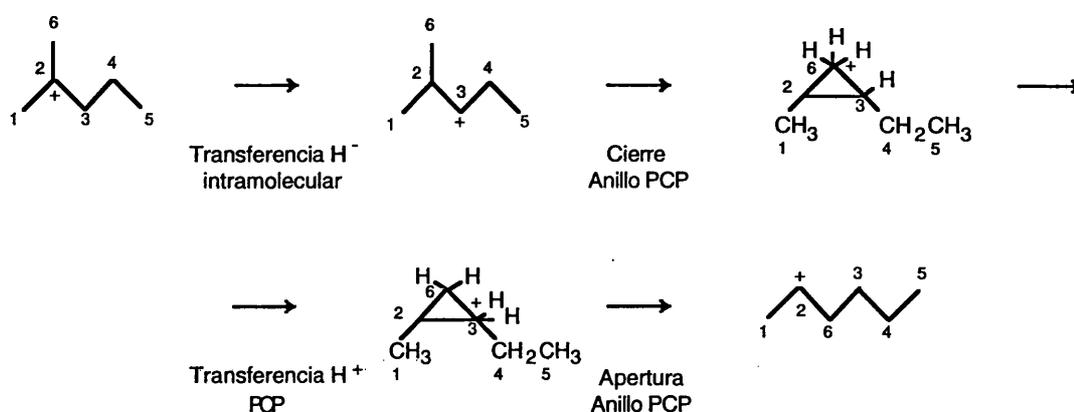
Este tipo de reacción se produce en iones carbenio con grupo metilo (alquilo) ramificado, por un proceso de transferencia de grupo alquilo de tipo 1-2, con la intervención de un PCP. El resultado es el desplazamiento del grupo metilo (alquilo) a lo largo de la cadena sin modificar el grado de ramificación:



## 2b. Isomerización de cadena de tipo B.

Mediante este tipo de reacción se produce un aumento o disminución del número de grupos alquilo asociados a la cadena principal. El mecanismo es análogo al del tipo A, pero existe una etapa adicional que consiste en la transferencia de un protón de un vértice a otro dentro del PCP.

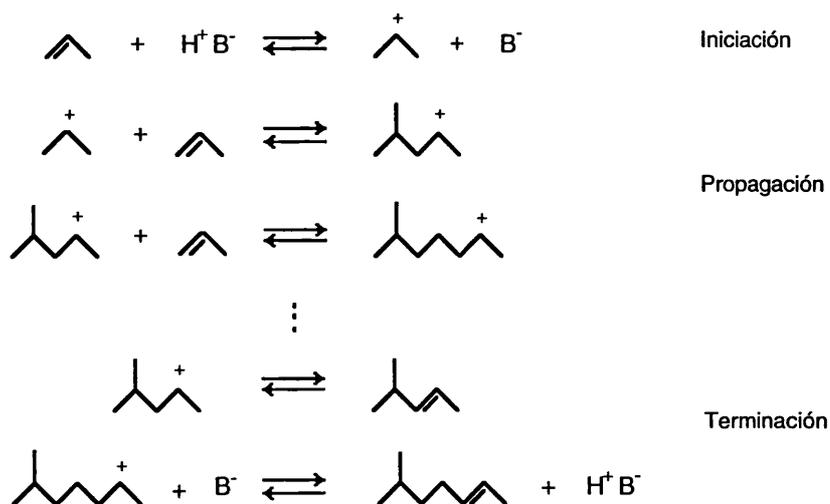
La isomerización de tipo B a través de cicloalcanos protonados con mayor número de átomos de carbono que el ciclopropano explica la formación de n-alquil ramificados en la cadena (Jacobs & Martens, 1991).



### 3. Formación de enlaces C-C.

Las reacciones de formación de enlaces son los procesos inversos a los de craqueo. Entre las diferentes reacciones, catalizadas por ácidos, en las que se forman enlaces C-C, destacan la polimerización de olefinas y la alquilación de aromáticos e isoparafinas con olefinas. Todas estas especies son productos de la reacción de craqueo, por lo que este tipo de reacciones secundarias va a tener una gran repercusión en la distribución final de productos.

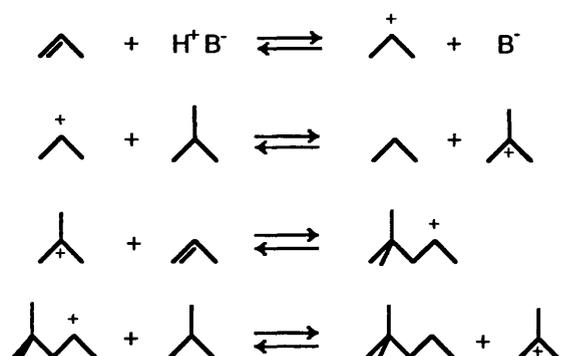
#### 3a. Reacciones de polimerización de olefinas.



Ya que la formación de iones carbenio secundarios predomina sobre la de iones carbenio primarios, menos estables, esta reacción da lugar a la formación de polímeros con alto grado de ramificación.

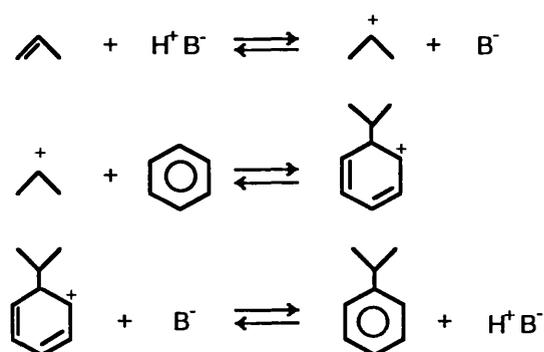
## 3b. Reacciones de alquilación.

## 3b.1 - Alquilación de isoparafinas con olefinas.



El mecanismo de reacción incluye una transferencia de hidruro entre la isoparafina y el ion carbenio formado a partir de la olefina, así como una reacción de polimerización entre este ion carbenio y otra molécula olefínica.

## 3b.2 - Alquilación de aromáticos con olefinas.

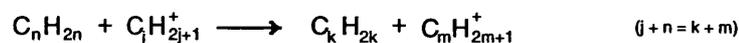


La alquilación de una especie aromática implica el ataque electrofílico de un ion carbenio al anillo aromático.

## 3c. Desproporciónación.

Dentro de las reacciones que implican la formación de un enlace C-C hay que considerar un proceso muy particular, el de desproporciónación, que incluye además la posterior ruptura de un enlace C-C distinto al que se había formado inicialmente. Estas reacciones pueden ocurrir por oligomerización de olefinas

seguida de  $\beta$ -escisión (Corma & col., 1994 [d]; Lukyanov & col., 1994; Yaluris & col., 1995 [a]):



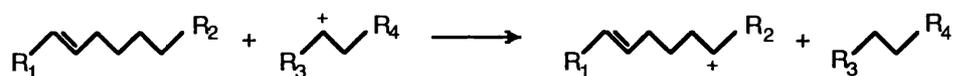
o por ataque de un ion carbenio a una parafina seguido de craqueo protolítico (Bamwenda & col., 1994):



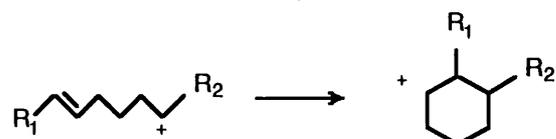
#### 4. Ciclación.

La ciclación es uno de los procesos a partir del cual se pueden generar especies aromáticas.

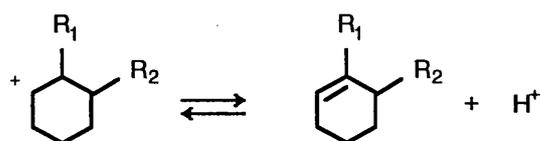
Esta reacción puede tener lugar a través de diferentes vías alternativas, una de las cuales consiste en la formación de un ion carbenio olefínico mediante transferencia de hidruro,

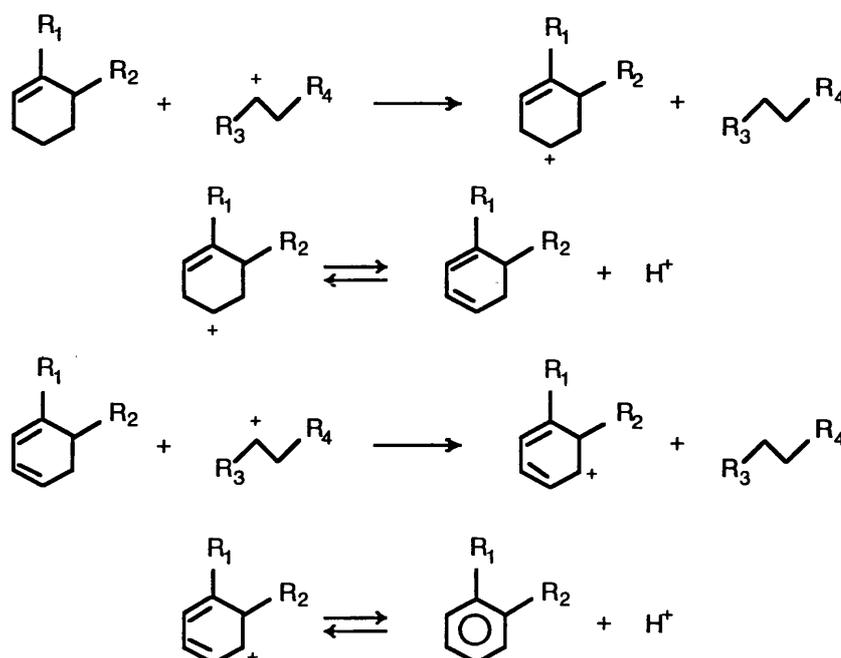


que puede ciclarse como consecuencia de un ataque intramolecular sobre el doble enlace, generando un ion carbenio cíclico,



el cual, mediante sucesivas deshidrogenaciones (desorción seguida de transferencia de hidruro) evolucionará hacia una especie aromática:

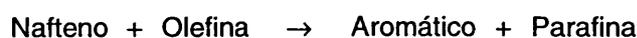




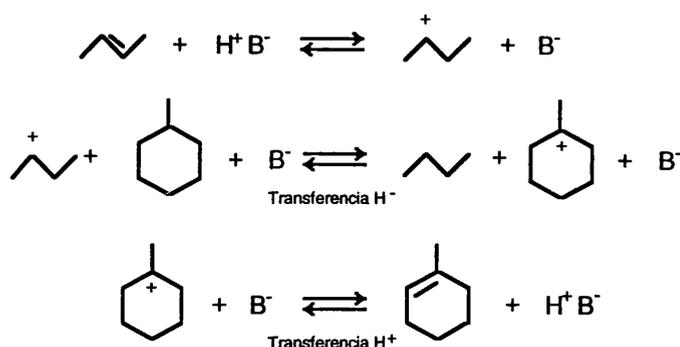
### 5. Transferencia de hidrógeno y formación de coque.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno juegan un papel clave en el proceso de craqueo de gasoil. Estas reacciones afectan notablemente a la distribución de productos ya que reducen la cantidad de olefinas obtenidas, deshidrogenan los cicloalcanos y contribuyen a la formación de coque (Voge & col., 1946; Maher & Wachter, 1984; Cheng & Peters, 1990; Suarez & col., 1990; Jacquinet & col., 1990).

Las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen lugar en dos etapas: una transferencia de ion hidruro, y una posterior transferencia de protón. De esta forma se produce una transferencia neta de hidrógeno de una molécula a otra, produciéndose la hidrogenación de una especie y la deshidrogenación de otra, tal y como sucede entre naftenos y olefinas (Voge & col., 1946; Venuto & col., 1966; Bolton, 1971):



Esquemáticamente, la reacción de transferencia de hidrógeno entre un nafteno y una olefina podría ser de la forma:



En este caso en concreto, si se continuara la deshidrogenación del metilciclohexeno se obtendría metilciclohexadieno y, finalmente, tolueno.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las reacciones de transferencia de hidrógeno contribuyen a la formación de coque, compuesto de carbono altamente deshidrogenado que provoca la desactivación del catalizador. Los precursores de coque, entre los que se encuentran las olefinas, poliolefinas, naftenos saturados e insaturados y aromáticos, son moléculas muy activas como dadoras de hidrógeno, que evolucionan hacia productos con inferiores relaciones H/C a través de reacciones de alquilación, condensación y polimerización con pérdida de hidrógeno, para dar especies cíclicas y policíclicas condensadas (coque) y parafinas (Venuto & Landis, 1968; Scherzer, 1990):



### 1.2.3 CRAQUEO CATALITICO DE COMPUESTOS PUROS

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, las reacciones que tienen lugar durante el craqueo catalítico de un gasoil son muy numerosas y bastante complicadas, ya que muchos productos primarios experimentan reacciones secundarias.

Dado que uno de los aspectos más interesantes en el campo de la catálisis es la comprensión del complejo mecanismo de reacción que tiene lugar durante el craqueo del

gasoil, es conveniente llevar a cabo un estudio, de forma independiente, sobre cada una de las fracciones que lo constituyen.

Además, para el estudio de la actividad y selectividad de los nuevos catalizadores zeolíticos se puede utilizar el craqueo de compuestos puros como reacción test, ya que en teoría generan muy pocos productos, y posteriormente comprobar si es posible la extrapolación de los resultados obtenidos al caso del craqueo de un gasoil.

En la tabla 1.7 se muestra un esquema de las principales reacciones que tienen lugar en un FCC (Gates & col., 1979).

**Tabla 1.7** Principales reacciones en un FCC (Gates & col., 1979).

<b>Parafinas</b>	- Craqueo → Parafinas + Olefinas
<b>Olefinas</b>	- Craqueo → LPG Olefinas - Ciclación → Naftenos - Isomerización → Olefinas Ramificadas [Olefinas Ramificadas] Transferencia de H <sub>2</sub> → Parafinas Ramificadas - Transferencia de H <sub>2</sub> → Parafinas - Ciclación/Condensación/Deshidrogenación → Coque
<b>Naftenos</b>	- Craqueo → Olefinas - Deshidrogenación → Cicloolefinas [Cicloolefinas] Deshidrogenación → Aromáticos - Isomerización → Naftenos (anillo diferente)
<b>Aromáticos</b>	- Craqueo (cadena lateral) → Aromáticos (no sustituidos) + Olefinas - Transalquilación → Diferentes Alquilaromáticos - Deshidrogenación/Condensación → Poliaromáticos [Poliaromáticos] Alquilación/Deshidrogenación/Condensación → Coque

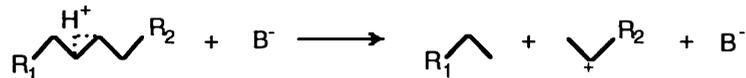
A continuación se comenta más detenidamente todas las reacciones que puede experimentar una parafina, una olefina, un nafteno o un aromático cuando son craqueados en presencia de catalizadores ácidos.

### 1.2.3.1 Craqueo catalítico de parafinas

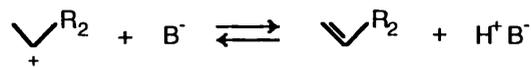
La reacción de craqueo de parafinas sobre catalizadores zeolíticos es de gran importancia en el proceso de craqueo de gasoil.

El mecanismo de la reacción de craqueo ha sido intensamente estudiado (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1985 [c]) y, actualmente, se acepta que el craqueo catalítico de parafinas es un proceso complejo que tiene lugar sobre los centros Brønsted del catalizador y que incluye la presencia de iones carbenio y carbonio.

El proceso de craqueo de una parafina consta de las siguientes etapas: si la etapa de iniciación tiene lugar por la protonación de un enlace C-C del alcano con formación de un ion carbonio pentacoordinado, el craqueo protolítico de éste genera una parafina en la fase gas y un ion carbenio adsorbido:



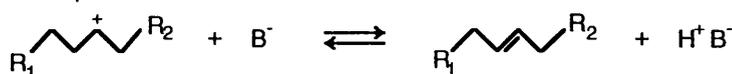
Este ion carbenio puede evolucionar de dos formas distintas: puede desorberse, regenerando el centro activo Brønsted y dando una olefina en la fase gas,



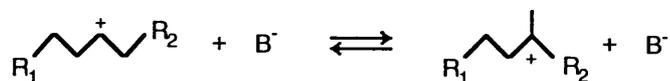
o puede sustraer un ion hidruro de otra molécula reactante y desorberse como parafina, mientras genera un ion carbenio más largo sobre la superficie del catalizador:



Este nuevo ion carbenio puede, a su vez, desorberse dando una olefina y regenerando el centro ácido Brønsted,



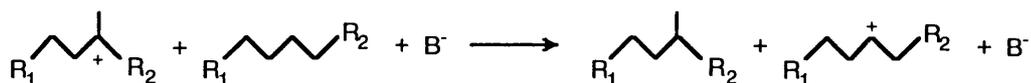
o bien, puede isomerizar formando un ion ramificado más estable:



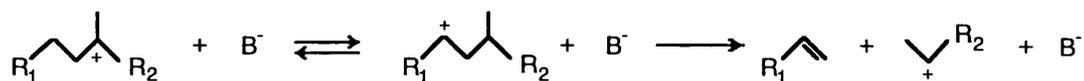
Este ion carbenio ramificado puede ahora desorberse, dando una olefina ramificada y regenerando el centro ácido,



o sustraer un ion hidruro de una molécula neutra, generando la correspondiente parafina ramificada y un ion carbenio adsorbido,



o también puede craquear por  $\beta$ -escisión, dando una  $\alpha$ -olefina y un ion carbenio de cadena más corta que permanece sobre la superficie, y que puede comenzar de nuevo el proceso:



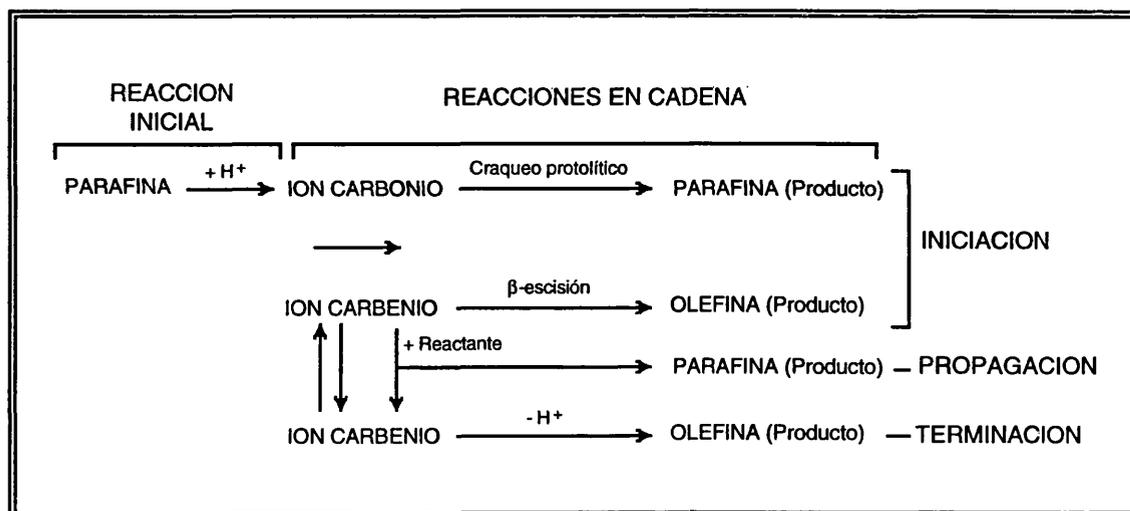
En la figura 1.4 se muestra un esquema de los procesos implicados en el craqueo de parafinas sobre catalizadores ácidos.

Resumiendo, se puede decir que, en el caso de n-alcanos, las primeras moléculas de reactante son craqueadas protolíticamente. Posteriormente, cuando los iones carbenio más pequeños permanecen sobre la superficie, el craqueo puede continuar a través de dos mecanismos:

- Craqueo protolítico (monomolecular), si el ion carbenio se desorbe y regenera el centro ácido Brønsted original.

- $\beta$ -Escisión (bimolecular), si tiene lugar una transferencia de hidruro de una molécula de reactante a un ion carbenio adsorbido.

**Figura 1.4** Mecanismo de craqueo de *n*-parafinas.



La distribución final de productos va a depender de la contribución de ambos mecanismos, monomolecular y bimolecular. Mientras que el craqueo protolítico permite la formación de productos  $C_1$  y  $C_2$  en el craqueo de *n*-parafinas, la reacción de  $\beta$ -escisión no favorece la formación de estos productos. Como se comentará a continuación, la relación entre los mecanismos monomolecular y bimolecular va a depender de una serie de factores tales como las condiciones de operación (temperatura, grado de conversión, presión parcial del hidrocarburo) y las características del catalizador (tamaño de poro, relación Si/Al).

Para poder estudiar la influencia de cada uno de estos factores en la contribución de los dos mecanismos de craqueo es conveniente la utilización de compuestos parafínicos puros como reactantes. Por este motivo, han sido sometidos a estudio una gran variedad de alcanos, tanto lineales como ramificados, algunos de los cuales aparecen reflejados en la tabla 1.8.

**Tabla 1.8** Diferentes parafinas para las cuales se ha estudiado el mecanismo de craqueo catalítico.

Reactante	Catalizador	T (°C)	Referencias
Propano	HZSM-5	450 - 550	Narbeshuber & col., 1995
n-Butano	HZSM-5	450 - 550	Narbeshuber & col., 1995
i-Butano	ASA, HZSM-5, HY, HMOR	200 - 600	Lombardo & Hall, 1988
	USY	400 - 500	Corma & col., 1994 [d]
	HY	400	Shertukde & col., 1992
n-Pentano	HZSM-5	450 - 550	Narbeshuber & col., 1995
	HY	400	Shertukde & col., 1992
n-Hexano	HY	500	Abbot & Wojciechowski, 1988 [a]
	HY, HZSM-5	350 - 550	Haag & Dessau, 1984
	HZSM-5	400 - 500	Lukyanov & col., 1994
	HZSM-5	450 - 550	Narbeshuber & col., 1995
Metilpentanos	HY	400 - 500	Zhao & col., 1993 [b]
	USHY	400	Zhao & Wojciechowski, 1993 [a]
	USHY	400	Zhao & col., 1994
	HY, HZSM-5	350 - 550	Haag & Dessau, 1984
n-Heptano	REHY	430	Corma & col., 1986
Metilhexanos	USHY	400 - 500	Bamwenda & col., 1994
n-Octano	HY	400	Abbot & Wojciechowski, 1987 [b]
n-Nonano	USHY	400 - 490	Groten & Wojciechowski, 1993
n-Dodecano	HY	400	Abbot & Wojciechowski, 1987 [b]
	HY, REY, ASA, HZSM-5, MOR	400	Abbot & Wojciechowski, 1989 [b]
n-Hexadecano	HY	300 - 400	Abbot & Wojciechowski, 1989 [a]
	HY, HZSM-5	400	Guerzoni & Abbot, 1992

Cuando se utiliza una parafina como reactante se ha demostrado que la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso influye en la contribución de ambos mecanismos de craqueo. Así, cuando aumenta la temperatura se favorece la protólisis frente a la transferencia de hidruro seguida de  $\beta$ -escisión (Haag & Dessau, 1984; Corma & Wojciechowski, 1988; Haag & col., 1991; Zhao & col., 1993 [a, b]; Bassir & Wojciechowski, 1994; Bamwenda & col., 1994; Lukyanov & col., 1994; Corma & col., 1994 [d]; Yaluris & col., 1995 [b]), ya que se observa un aumento en la selectividad a hidrógeno, metano y etano. También se ha observado que para elevados niveles de conversión se produce un aumento de la contribución del mecanismo bimolecular (Haag &

Dessau, 1984; Riekert & Zhou, 1992; Groten & Wojciechowski, 1993; Lukyanov & col., 1994; Yaluris & col., 1995 [b]).

La influencia de la presión parcial del hidrocarburo sobre ambos mecanismos ha sido estudiada (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1986; Lukyanov & col., 1994) y se ha demostrado que, cuando aumenta esta variable también aumenta la relación entre el craqueo bimolecular y el monomolecular. También la dilución de la parafina reactante con un inerte, por ejemplo con  $N_2$  o  $H_2$ , modifica la contribución relativa de ambos mecanismos (Zhao & Wojciechowski, 1993 [a, b]). Se ha observado que al aumentar el grado de dilución se produce una disminución de la extensión de ambos mecanismos, pero mayor en el caso de la reacción bimolecular, como consecuencia de una disminución de la concentración de reactante en la fase gas. Así pues, la dilución con un inerte aumenta la relación entre el craqueo monomolecular y el bimolecular. Sin embargo, la dilución con otras especies como CO (polar) y  $CO_2$  (polarizable) produce una reducción mucho más acusada en la contribución de ambos mecanismos (Zhao & Wojciechowski, 1993 [b]) debido no sólo a un efecto de dilución, sino también a cierta inhibición de los centros ácidos del catalizador responsables del craqueo. Además se ha estudiado el efecto de la dilución con vapor de  $H_2O$  (Zhao & Wojciechowski, 1996 [a, b]), mostrando un comportamiento distinto sólo para niveles de dilución pequeños. En este caso, se observa un aumento sustancial de la contribución de la reacción bimolecular, que disminuye notablemente al aumentar la dilución. Este efecto es mucho más pronunciado a bajas temperaturas.

Como se ha comentado anteriormente, no sólo las condiciones de operación van a influir en la distribución de productos obtenida en el craqueo catalítico de parafinas, sino que también la composición química y la estructura de los catalizadores van a jugar un papel determinante.

Cuando se lleva a cabo el craqueo de n-parafinas se ha observado que un aumento en la relación Si/Al de la zeolita Y conduce a una mayor contribución relativa del mecanismo monomolecular frente al bimolecular (Gianetto & col., 1986; 1989). Sin embargo, cuando se considera el craqueo de una parafina ramificada, como el isobutano, la tendencia se invierte (Corma & col., 1994 [d]). Ambos casos, aparentemente contradictorios,

pueden explicarse si se tiene en cuenta la presencia de centros ácidos fuertes cuando la relación Si/Al del catalizador es pequeña. Así, estos centros estabilizan los iones carbenio primarios formados en el craqueo catalítico de n-parafinas. Sin embargo, en el caso de las isoparafinas, los centros ácidos fuertes actúan aumentando la vida media de los iones carbenio, formados inicialmente por protólisis y adsorbidos sobre la superficie del catalizador y, por tanto, favoreciendo las reacciones bimoleculares sobre las unimoleculares. No obstante, se ha observado que cuando aumenta la temperatura, disminuye la influencia de la relación Si/Al de la zeolita en la contribución de ambos mecanismos (Corma & col., 1994 [d]).

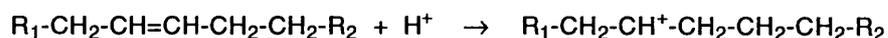
Por otra parte, el tamaño de poro de la zeolita va a ser un factor decisivo a la hora de determinar la contribución del mecanismo bimolecular. Si el tamaño de poro es pequeño pueden aparecer restricciones geométricas que dificulten la transferencia de hidruro entre la molécula reactante y el ion carbenio adsorbido, debido a la formación de un estado de transición muy voluminoso. Si esto sucede, el proceso bimolecular se verá impedido estéricamente, y prevalecerá el monomolecular (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1994 [b]; Lukyanov, 1994).

### 1.2.3.2 Craqueo catalítico de olefinas

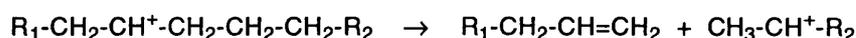
El gasoil craqueado en las unidades FCC no contiene olefinas; por lo tanto, todas las olefinas que aparecen como productos de reacción se han formado a partir del craqueo de las parafinas y los naftenos presentes en la alimentación. Gran parte de estas olefinas primarias poseen una cadena suficientemente grande como para poder experimentar posteriormente otra reacción de craqueo.

Además, las olefinas son especies muy reactivas y, por tanto, las reacciones secundarias tendrán un papel muy importante en la distribución de productos. Se ha comprobado que las olefinas craquean mucho más rápidamente que las parafinas correspondientes (Nace, 1969 [b]; Abbot, 1990; Buchanan & col., 1996).

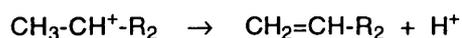
Está ampliamente aceptado que el craqueo de olefinas sobre catalizadores con acidez Brønsted tiene lugar por protonación del doble enlace, para formar un ion carbenio:



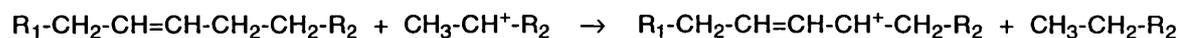
Posteriormente este ion carbenio craqueará, siguiendo la regla de la  $\beta$ -escisión, dando lugar a una  $\alpha$ -olefina más pequeña y a un ion carbenio adsorbido sobre el catalizador:



El ion carbenio formado puede desorberse devolviendo el protón y generando una nueva olefina,



o, bien, puede sustraer un ion hidruro de una molécula reactante dando lugar a un ion carbenio alílico adsorbido y una parafina:



Los iones carbenio alílicos son muy reactivos y pueden fácilmente, mediante ciclación, generar productos nafténicos insaturados que pueden evolucionar hacia aromáticos mediante reacciones de transferencia de hidrógeno con las olefinas, presentes en grandes cantidades en el medio de reacción, así como hacia productos altamente deshidrogenados como el coque.

Una de las reacciones secundarias más importantes cuando se considera el craqueo de olefinas es la isomerización de cadena del ion carbenio formado por la protonación de la olefina. Esta reacción es mucho más rápida que la de  $\beta$ -escisión y que la de transferencia de hidruro y, dependiendo de su extensión, puede dar lugar a la obtención tanto de olefinas (Buchanan & col., 1996) como de parafinas ramificadas.

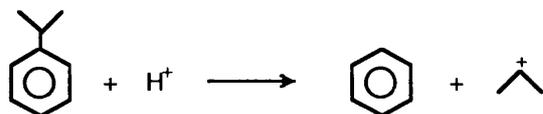
La extensión de las reacciones secundarias que puede experimentar una olefina va a depender de su número de átomos de carbono. En el caso de olefinas de cadena corta ( $C_2 - C_5$ ) se ha observado que las reacciones de transferencia de hidruro y de formación de coque son más importantes que las de craqueo (Haensel, 1951).

No sólo la temperatura, sino también la longitud de la cadena olefínica va a influir en el mecanismo de craqueo. Se ha comprobado que el craqueo de n-pentenos y n-hexenos sobre una ZSM-5 a 405 °C tiene lugar por un proceso de dimerización-craqueo (bimolecular), mientras que el craqueo de olefinas  $C_7 - C_9$  ocurre más rápidamente y a través de un mecanismo exclusivamente monomolecular (Abbot & Wojciechowski, 1985). Sin embargo, a 538 °C y sobre otra ZSM-5, el craqueo de n-hexenos resulta ser predominantemente monomolecular (Buchanan, 1991).

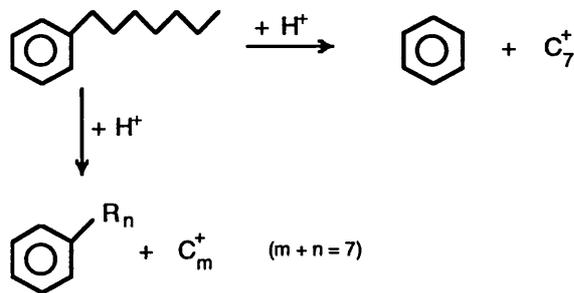
### 1.2.3.3 Craqueo catalítico de alquilaromáticos

Los compuestos alquilaromáticos de cadena larga son importantes componentes de la corriente de alimentación a las unidades FCC.

El craqueo de alquilaromáticos de cadena corta (cumeno, t-butilbenceno) sobre catalizadores ácidos se ha comprobado que tiene lugar por desalquilación de la cadena lateral (Venuto & Habib, 1979; Wojciechowski & Corma, 1986):

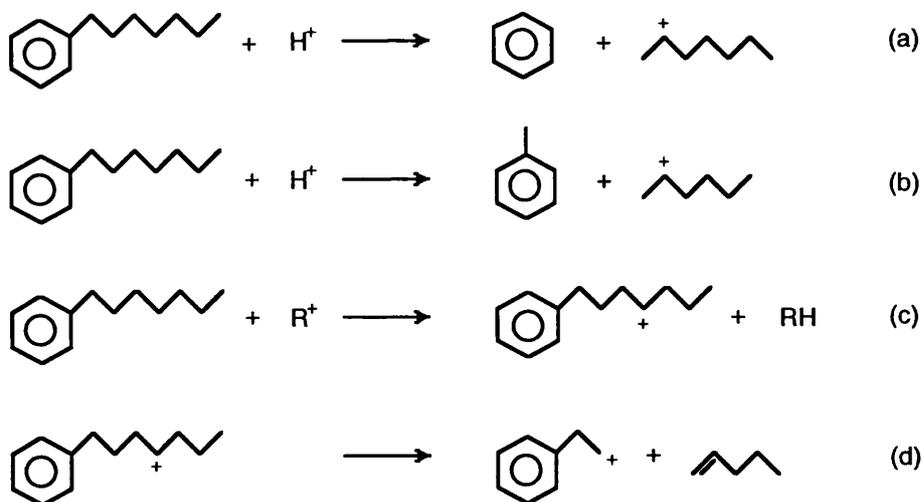


Sin embargo, en el caso de alquilaromáticos de cadena larga, como por ejemplo el 1-fenilheptano, se ha observado que, además de la desalquilación, tiene lugar craqueo a lo largo de la cadena lateral (Corma & Wojciechowski, 1982 [b]; Corma & col., 1992; Corma & col., 1994 [e]):



Así pues, en el craqueo de alquilaromáticos pueden aparecer dos mecanismos distintos: uno monomolecular, que implica el ataque de un protón sobre el anillo bencénico o sobre un enlace sigma C-C de la cadena alquímica (craqueo protolítico), y otro bimolecular que incluye iones carbenio, transferencia de hidruro y  $\beta$ -escisión. Ambos mecanismos se muestran en la figura 1.5 para el caso concreto del 1-fenilheptano (Corma & col., 1992).

**Figura 1.5** Mecanismo de craqueo para el 1-fenilheptano (Corma & col., 1992).

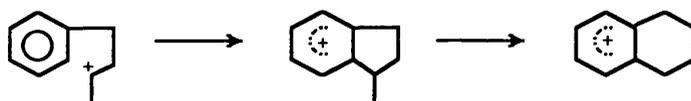


La reacción monomolecular que implica el ataque del protón al anillo aromático genera benceno y un ion carbenio alquílico (figura 1.5 a). Este ion, a su vez, puede reaccionar de diferentes formas: desorberse como olefina, regenerando el protón; isomerizar y posteriormente craquear, dando una olefina y otro ion carbenio más pequeño; o bien, mediante transferencia de hidruro puede reaccionar con otra molécula de

reactante, produciendo un alcano y un nuevo ion carbenio. El craqueo protolítico de una cadena alquílica puede generar un alcano de menos de 7 átomos de carbono y un ion carbenio fenilalquílico o un alquilaromático y un ion carbenio alquílico (figura 1.5 b).

Las reacciones bimoleculares, que implican la formación de un ion carbenio fenilalquílico mediante transferencia de hidruro, pueden generar, por  $\beta$ -escisión, una olefina y un ion carbenio alquilaromático de cadena más corta que el inicial o, bien, un alquenilaromático de cadena corta y un ion carbenio alquílico (figura 1.5 c y d).

Otra reacción que tiene lugar durante el craqueo de estos compuestos es la formación de aromáticos bicíclicos. Estos productos se generan mediante la ciclación sobre el propio anillo bencénico (autoalquilación), formándose indenos sustituidos. A su vez, el segundo anillo formado puede expandirse o contraerse fácilmente:



Además, estos compuestos bicíclicos pueden rápidamente transferir hidrógeno generando compuestos poliaromáticos, precursores de coque.

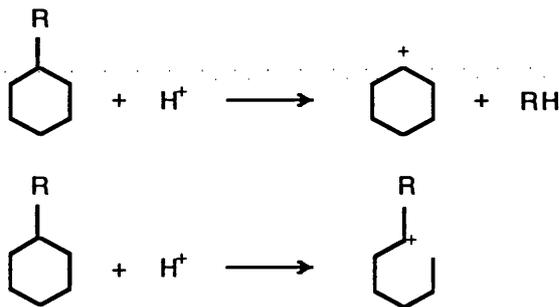
#### 1.2.3.4 Craqueo catalítico de naftenos

Los naftenos constituyen un grupo de hidrocarburos presente en grandes cantidades, aproximadamente en un 25%, en la alimentación utilizada para craqueo catalítico. Estos compuestos nafténicos contienen uno o más anillos de 5 ó 6 átomos de carbono, que pueden ser saturados o insaturados, o incluso aromáticos.

Los compuestos nafténicos pueden reaccionar sobre catalizadores ácidos mediante craqueo, isomerización y transferencia de hidrógeno (Corma & López-Agudo, 1981; Abbot & Wojciechowski, 1987 [a]; Corma & col., 1991 [b]). El craqueo de compuestos

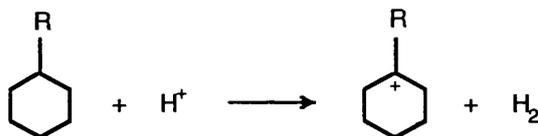
nafténicos puede tener lugar por dos mecanismos diferentes, protolítico y  $\beta$ -escisión, a través de carbocationes secundarios y terciarios.

En el caso del craqueo protolítico, éste puede tener lugar sobre un enlace C-C en la cadena alquílica o sobre el anillo nafténico:



Cuando el craqueo tiene lugar sobre el anillo no hay cambio en el número de átomos de carbono respecto a la molécula original, sino que tiene lugar una apertura del anillo.

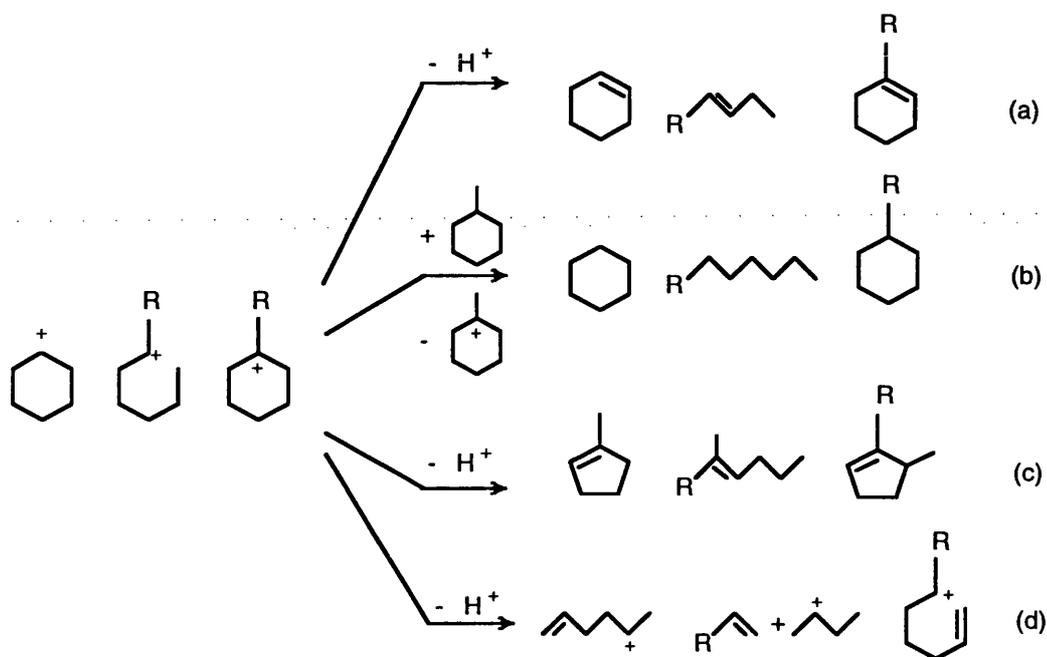
En el caso de los alquilnaftenos, que poseen átomos de hidrógeno terciarios, puede formarse hidrógeno como resultado del craqueo protolítico sobre el enlace C-H:



Los iones carbenio adsorbidos sobre el catalizador pueden reaccionar de diferentes formas:

- pueden desorberse como olefina, devolviendo el protón al catalizador (a)
- pueden comenzar una reacción de propagación de cadena sustrayendo un ion hidruro de otra molécula de hidrocarburo (b)
- pueden isomerizar, formando iones carbenio ramificados y, posteriormente, desorberse como olefinas (c)

- pueden craquear por  $\beta$ -escisión, antes o después de la isomerización, generando una olefina y un ion carbenio adsorbido (d).



Así pues, el craqueo de naftenos, sustituidos o no, puede generar los siguientes productos primarios: alcanos y alquenos, lineales y ramificados, del mismo o menor número de átomos de carbono que el nafteno original, así como hidrógeno o naftenos insaturados.

Dependiendo del tipo de compuesto nafténico van a tener lugar, en mayor o en menor extensión, otras reacciones distintas a las de craqueo. Entre éstas, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra la de isomerización, en el caso de naftenos monocíclicos, bicíclicos y nafteno-aromáticos (Mostad & col., 1990 [b, c]; Townsend & Abbot, 1992; 1993). Además cabe destacar la reacción de transferencia de hidrógeno, por su importancia en la formación de aromáticos y coque, cuando reaccionan naftenos insaturados o compuestos nafteno-aromáticos (Mostad & col., 1990 [b]; Townsend & Abbot, 1992; 1993).

### 1.3 CATALIZADORES DE CRAQUEO. ZEOLITAS

La mayor parte de los catalizadores utilizados en craqueo son combinaciones de óxidos de silicio y aluminio, presentando todos ellos propiedades ácidas en su estructura. La totalidad de los investigadores está de acuerdo en que la actividad catalítica está relacionada con la naturaleza ácida de los centros (Poutsma, 1976; Gates & col., 1979; Corma & Wojciechowski, 1982 [a]).

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

El primer catalizador, formado por arcillas convenientemente tratadas para adquirir propiedades ácidas, fue desplazado en la década de los 70 por un material sintético de sílice-alúmina amorfa, el cual suponía una mejora tanto en la actividad como en la selectividad a los productos de craqueo. Además, este tipo de catalizador sintético eliminaba el grave problema de los contaminantes en las arcillas naturales, especialmente Fe. Inicialmente se utilizó sílice-alúmina con un contenido en alúmina del 13% (% en peso); sin embargo, posteriormente se comprobó que con un aumento de la proporción de alúmina hasta un 25% en peso, se obtenía una mayor actividad y estabilidad hidrotérmica.

La sílice-alúmina amorfa presenta una estructura aleatoria tridimensional 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 puentes de oxígeno presenta una carga negativa que queda compensada por la presencia de cationes. En el caso de que el catión sea el  $H^+$  aparece un grupo OH que presenta un carácter ácido Brønsted fuerte (Gates & col., 1979). Cuando se deshidrata la sílice-alúmina, calentando a temperaturas elevadas (por encima de 500 °C), se elimina agua de los centros Brønsted y grupos OH terminales, dejando iones aluminio con capacidad para aceptar un par de electrones (centros Lewis) (Gates & col., 1979). Estos centros ácidos Brønsted y Lewis son los responsables de la actividad que presentan estos catalizadores en el craqueo de hidrocarburos.

Los catalizadores de sílice-alúmina fueron competitivos durante la década de los 50 y principios de los 60. Fue entonces cuando el craqueo catalítico experimentó un cambio radical, debido a la introducción de unos nuevos materiales sintéticos cristalinos, denominados zeolitas. Estas presentaban grandes ventajas respecto a sus antecesores amorfos:

- Mayor actividad para las reacciones de craqueo, debido a que poseen una mayor densidad de centros ácidos que la sílice-alúmina (del orden de 10 a 100 veces superior), una mayor concentración de especies adsorbidas sobre el catalizador y la presencia de campos eléctricos existentes en su estructura que facilitan la formación y evolución de los intermedios de la reacción de craqueo (Plank & col., 1964; Miale & col., 1966).
- Mayor selectividad hacia gasolinas y menor cantidad de gases ( $C_1 - C_4$ ) y coque, que la sílice-alúmina (Blazek, 1971).
- Mayor estabilidad frente a procesos térmicos e hidrotérmicos, mayor resistencia mecánica a la atrición y mayor resistencia ante la presencia de metales contaminantes como Ni y V.

En 1962 se utilizó por primera vez una zeolita X como catalizador de craqueo en las unidades FCC (Elliot & Eastwood, 1962; Venuto & Habib, 1978). Sin embargo, esta zeolita presentaba el inconveniente de su baja estabilidad térmica, ya que poseía una relación Si/Al muy pequeña, próxima a la unidad. Por ello fue necesaria su sustitución por la zeolita Y, más activa y con un mayor contenido en silicio, lo que le proporcionaba una mayor estabilidad (Breck, 1964). Actualmente, la zeolita Y sigue siendo el componente activo de los catalizadores de craqueo de las unidades comerciales FCC (Magee & Blazek, 1976).

Desde la aparición de la zeolita Y, la síntesis de zeolitas ha seguido una rápida evolución en el sentido de conseguir catalizadores con relaciones Si/Al cada vez más elevadas: zeolita L (Breck & Acara, 1965), mordenita (Sand, 1969), beta (Wadlinger &

col., 1967), ZSM-5 (MFI) (Argauer & Landolt, 1972), ZSM-11 (Chu, 1973), ZSM-12 (Rosinski & Rubin, 1974), ZSM-21 (Plank & col., 1977), ZSM-34 (Rubin & col., 1978) y la silicalita (Grose & Flanigen, 1978; Flanigen & col., 1978).

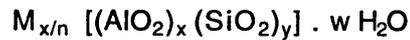
Durante los años 80, la investigación en el campo de la catálisis se dirigió hacia la modificación de la composición química de las zeolitas mediante distintos tratamientos post-síntesis, así como hacia el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas. A partir de 1982 fueron sintetizados unos nuevos materiales cristalinos microporosos similares a las zeolitas, denominados zeotipos, entre los que cabe destacar los aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ) (Wilson & col., 1982 [a, b]) y sus derivados, conteniendo silicio (SAPOs) (Lok & col., 1984 [a, b]) y/o metales (MeAPO, EIAPO, MeAPSO y EIAPSO) (Lok & col., 1985; Messina & col., 1985). Posteriormente se comentará más detenidamente la estructura de estos materiales.

Actualmente, y como consecuencia de los cambios establecidos por las regulaciones medioambientales en la calidad requerida para determinados productos, como los combustibles, la investigación en catálisis en el campo del refino se centra en el desarrollo de nuevos procesos y en la síntesis de materiales zeolíticos que presenten, en general, una mayor actividad y estabilidad y, en particular, que sean más selectivos hacia aquellos productos implicados en la obtención de la gasolina reformulada y la de alto octanaje.

### 1.3.1 COMPOSICION Y ESTRUCTURA GENERAL DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas, naturales o sintéticas, son aluminosilicatos con estructura cristalina formada por un sistema tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ó  $\text{Al}$ ) unidos entre sí mediante átomos de oxígeno comunes. La sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  crea un defecto de carga formal que es compensada por la presencia de determinados cationes, que no forman parte de la red.

La fórmula química por celda unitaria de una zeolita puede representarse por:



donde M es un catión que suele pertenecer al grupo de los alcalinos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,...), alcalino-térreos ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,...) o bien puede ser un catión orgánico ( $NR_4^+$ ), n es la valencia del catión M, x e y representan el número de tetraedros de  $AlO_4^-$  y  $SiO_4$ , respectivamente, y w es el número de moléculas de agua adsorbidas.

La estructura cristalina de las zeolitas presenta canales y cavidades de diversos tamaños, en las que se alojan los cationes de compensación y las moléculas de agua. Estos cationes poseen una gran movilidad y, por tanto, son fácilmente intercambiables por otros (Thomas, 1962; Sherman, 1978; Breck, 1979; Flanigen, 1980; Llenado, 1984; Sherman, 1984). Por otra parte, las moléculas de agua se pueden eliminar de forma reversible, mediante tratamiento térmico, manteniéndose intacta la estructura de la zeolita.

También han sido sintetizadas otras estructuras cristalinas microporosas, de tipo zeolítico, formadas por la unión de tetraedros  $AlO_2$  y  $PO_2$  (aluminofosfatos) denominados  $AlPO_4$  (Wilson & col., 1982 [a, b]; Davis & col., 1988). La posterior sustitución isomórfica de átomos de aluminio y/o fósforo por diferentes especies catiónicas ha conducido a la obtención de otros nuevos tamices moleculares, todos ellos englobados bajo el nombre genérico de zeotipos (Flanigen, 1991). Así pues, la incorporación de Si a la estructura de los  $AlPO_4$  origina los SAPO (Lok & col., 1984 [a, b]; Van Nordstrand & col., 1988; Martens & col., 1988), mientras que la introducción de metales de transición en la red tiene como resultado la formación de los MeAPO y MeAPSO (Me = Co, Fe, Mg, Mn, Zn) (Bennet & Marcus, 1988) y la adición de otros elementos da lugar a los EIAPSO y EIAPSO (Lok & col., 1985; Messina & col., 1985; Flanigen & col., 1986).

Debido a la presencia de canales y cavidades de dimensiones moleculares en el interior de su estructura, las zeolitas y zeotipos presentan una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. Esta microporosidad es

abierta y la estructura, con canales uni-, bi- o tridireccionales, permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea, a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes, los cuales varían entre 3.5 y 12 Å (Davis & col., 1988).

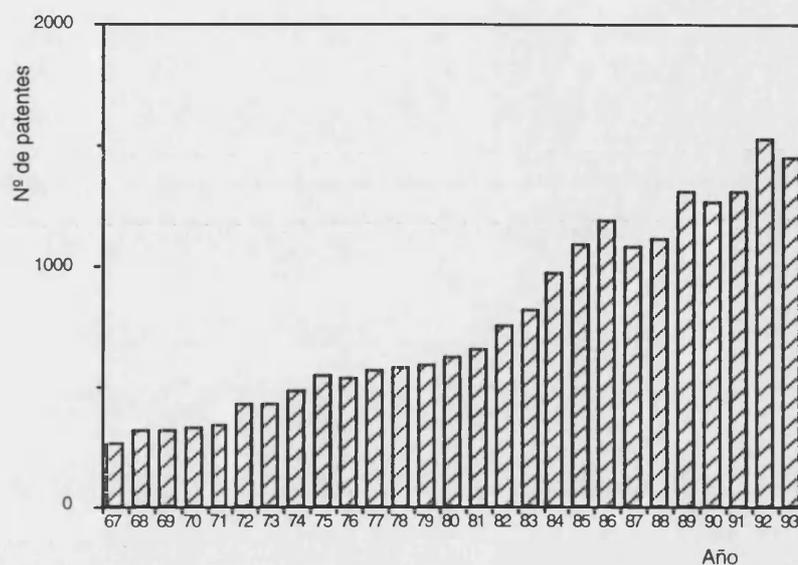
Atendiendo al diámetro de los canales y/o al número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros a través de los cuales se accede al espacio intracristalino, estos tamices moleculares pueden clasificarse como estructuras de poro extragrande, de poro grande, de poro medio y de poro pequeño, tal como se muestra en la tabla 1.9 (Csicsery, 1976; Derouane, 1980; Csicsery, 1984; Derouane, 1984; Corma, 1995).

**Tabla 1.9** Clasificación de las zeolitas y zeotipos.

Clasificación	Átomos de oxígeno en el anillo	Diámetro del poro ( $\theta$ ) (Å)	Ejemplos
poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	erionita, A
poro medio	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-1, ferrierita
poro grande	12	$6 < \theta < 9$	X, Y, beta, W, mordenita L, MCM-22, ZSM-12 SSZ-26, ofretita
poro extragrande	14 18 20	$9 < \theta$	MCM-37, ALPO <sub>4</sub> -8 MCM-9, VPI-5 JDF-20, cloverita

El interés creciente en el estudio de las zeolitas queda reflejado en la figura 1.6, en la que se ha representado el número de patentes publicadas por año durante el período 1967-1993 (Naber & col., 1994). Cabe esperar, por tanto, una continuidad en la proliferación de nuevas composiciones y estructuras zeolíticas. Sin embargo, sólo una pequeña proporción de ellas está siendo utilizada actualmente a escala comercial. Entre éstas cabe destacar a la zeolitas A, faujasita, mordenita, ZSM-5, L, ferrierita y beta.

**Figura 1.6** Número de patentes de zeolitas y tamices moleculares por año en el período 1967-1993 (Naber & col., 1994).



### 1.3.2 APLICACION INDUSTRIAL DE LAS ZEOLITAS

Desde el punto de vista industrial, las zeolitas muestran un enorme interés en diversos campos de aplicación, especialmente como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores.

Las zeolitas se utilizan como adsorbentes industriales en numerosos procesos de purificación (secado, purificación de gases industriales por extracción de  $\text{CO}_2$  o de compuestos sulfurados, como anticontaminantes ambientales por adsorción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  procedentes de la combustión de gasolinas, etc.) y de separación (separación de parafinas lineales y ramificadas, de p-xileno y sus isómeros, etc.) (Anderson, 1977; Moscou, 1991). El empleo de zeolitas en procesos de purificación se basa en su elevada selectividad superficial en la adsorción de moléculas polares (Milton, 1968; Anderson, 1977; Minato & Tamura, 1978; Flanigen, 1980). Esta característica vendrá determinada por la composición química de la zeolita (Corma, 1995), ya que las zeolitas altamente silíceas

son más hidrofóbicas que las que presentan un mayor contenido en aluminio (Dessau, 1980; Narita & col., 1985; Fajula & col., 1992). Por otra parte, la aplicación de zeolitas en procesos de separación está basada en sus propiedades como tamices moleculares, relacionadas con el tamaño de sus canales y cavidades y con el tamaño molecular del adsorbato (Anderson, 1977; Broughton, 1977; Odawara & col., 1977; Neuziland & Preignitz, 1977).

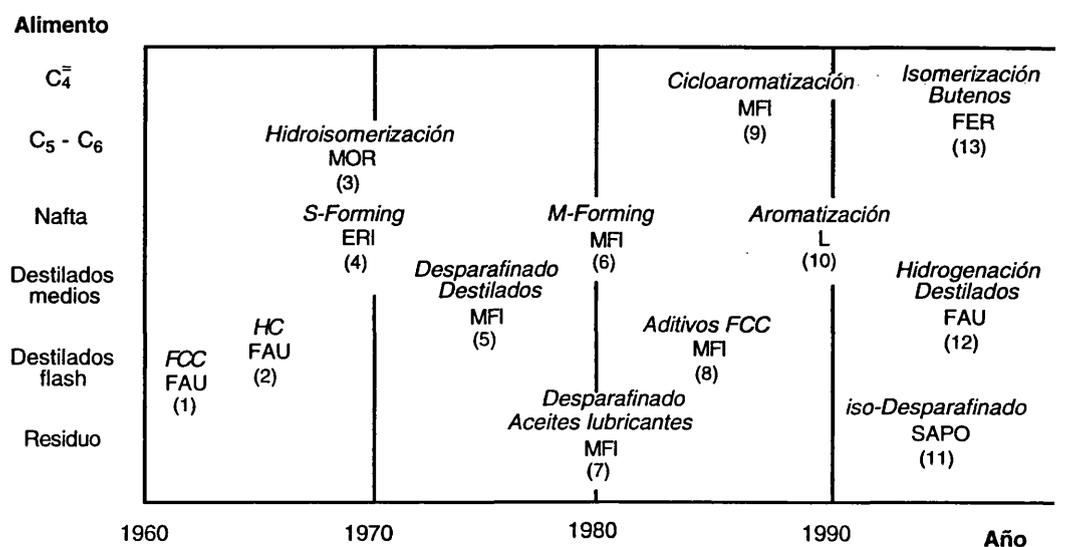
El empleo de las zeolitas como intercambiadores iónicos se basa en la presencia de cationes de compensación de carga en el interior de su estructura y, por lo tanto, estará relacionado con la composición química (relación Si/Al) de la zeolita. De esta forma, las zeolitas pueden utilizarse como aditivos de los detergentes (para extraer los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , en sustitución de los polifosfatos) y, también, en el tratamiento de aguas residuales (eliminación de  $\text{NH}_4^+$ ) y de efluentes nucleares (extracción de  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$ ) (Sherman, 1978; Breck, 1979; Flanigen, 1991; Moscou, 1991).

Desde el punto de vista económico, la utilización de las zeolitas como catalizadores en el refino del petróleo y en la industria petroquímica constituye su aplicación más importante, ya que representa aproximadamente el 60% del volumen del mercado anual (estimado en 1250 MM \$), siendo el craqueo catalítico el proceso con un mayor consumo (600 MM \$) (Naber & col., 1994).

Debido a las mejoras en actividad, estabilidad y selectividad que muestran las zeolitas frente a sus equivalentes amorfos, los procesos de refino se han beneficiado de su uso en el tratamiento de una gran variedad de fracciones de hidrocarburos. En la figura 1.7 se ha representado un esquema de los catalizadores zeolíticos empleados en algunos procesos de la refinería, en el que también se indica cuando se empezaron a utilizar (Naber & col., 1994). Como se muestra en esta figura, los primeros procesos que emplearon zeolitas como catalizadores fueron el craqueo catalítico, el hidrocraqueo y la isomerización de parafinas lineales  $\text{C}_5 - \text{C}_6$ . Posteriormente, los materiales zeolíticos han sido introducidos en el desparafinado de gasoil y de aceites lubricantes, en la hidrogenación de destilados medios y en el reformado catalítico. En todos estos procesos la utilización de

zeolitas ha permitido obtener conversiones superiores, condiciones de operación más estables, mayores rendimientos y mejor calidad de los productos.

**Figura 1.7** Procesos de una refinería que utilizan zeolitas.



(1) Magee & Blazek, 1976

(2) Maxwell, 1987

(3) Maxwell & Stork, 1991

(4) Chen & Garwood, 1968

(5) Chen & col., 1977

(6) Weisz, 1980

(7) Bendoraitis & col., 1986

(8) Chester & col., 1983 [b]

(9) Johnson & col., 1984

(10) Hughes & col., 1986

(11) Maxwell & Stork, 1991

(12) van den Berg & col., 1993

(13) Mooiweer & col., 1994

### 1.3.3 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA

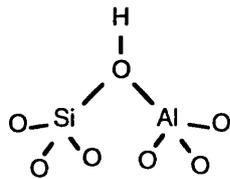
#### 1.3.3.1 Influencia de la composición química

La estructura de una zeolita que contiene sólo tetraedros SiO<sub>2</sub> es eléctricamente neutra. Los centros ácidos Brönsted, responsables de la actividad catalítica de la zeolita, se generan cuando el Si<sup>4+</sup> es isomórficamente sustituido por un catión metálico trivalente (Al<sup>3+</sup>), creándose una carga negativa en la red que es compensada por un protón.

Inicialmente, las zeolitas de síntesis no poseen centros ácidos debido a que la carga negativa asociada a los átomos de Al es compensada por la presencia de cationes orgánicos o alcalinos, como ya se había comentado anteriormente. La descomposición de los cationes orgánicos mediante tratamiento térmico, o el intercambio iónico de los cationes de síntesis por protones, o bien por  $\text{NH}_4^+$  o cationes di- o trivalentes seguido de calcinación, generará la forma ácida de la zeolita (Rabo & col., 1960; Ward & Handsford, 1964; Scherzer & col., 1975; Liang & Cay, 1980; Kerr, 1982; Keir & col., 1988; Karge, 1991).

Cada átomo de aluminio de la red puede llevar asociado un protón, formando lo que se denomina un "grupo puente hidroxilo", cuya estructura se representa en la figura 1.8.

**Figura 1.8** Estructura química de un centro ácido Brønsted en zeolitas.



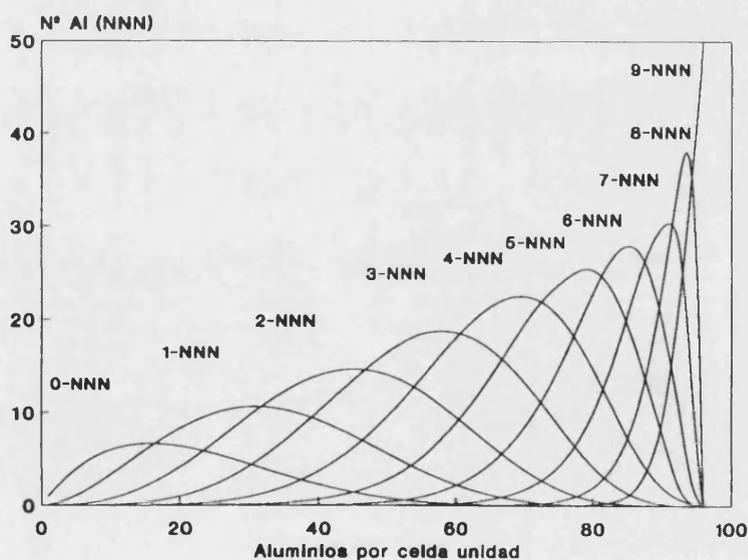
Por tanto, el número total de centros Brønsted que se podrán generar dependerá de la cantidad de átomos de aluminio de la red. Sin embargo, no sólo se ha de considerar el número total de centros ácidos sino, también, que éstos posean la suficiente fuerza para llevar a cabo la reacción deseada.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja (Freude & col., 1986) y  $^1\text{H}$  MAS-RMN (Barthomeuf & Beaumont, 1973) en la zeolita Y, han demostrado que la fuerza ácida de sus centros aumenta cuando disminuye el contenido de aluminio. Además, si se tiene en cuenta que la electronegatividad de la red va a influir en la carga residual del protón, se puede decir que el entorno químico del centro ácido va a ser un factor importante a la hora de determinar su fuerza.

Así pues, se puede concluir que la fuerza ácida de un determinado centro aumenta al disminuir el número de aluminios en la segunda esfera de coordinación del átomo de Al asociado al protón (Senchenya & col., 1986).

Considerando la regla de Lowenstein (1942), según la cual no existen enlaces Al-O-Al en la estructura zeolítica, se puede calcular la distribución del número de centros con distinta fuerza ácida (teniendo en cuenta el número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación, comprendido entre 0 y 9), en función del número de átomos de aluminio por celda unidad, suponiendo una distribución aleatoria de los aluminios en la estructura. En la figura 1.9 se representa esta distribución de centros para la zeolita Y (Pine & col., 1984), donde nNNN hace referencia al número de aluminios (n) en la segunda esfera de coordinación (*Next Nearest Neighbor*). Los centros ácidos más fuertes van a ser los correspondientes al tipo 0NNN, que coinciden con los átomos de Al completamente aislados, mientras que los centros ácidos más débiles son los 9NNN.

**Figura 1.9** Distribución de los centros Al-nNNN en la zeolita Y, en función del número de Al por celda unidad (Pine & col., 1984).

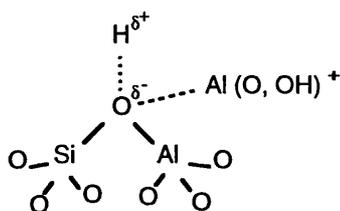


En una zeolita, para cada composición química, se va a obtener una determinada distribución de fuerza ácida; por lo tanto, modificando la relación Si/Al de la red va a ser

posible controlar el número total y la fuerza de los centros ácidos presentes en su estructura.

Además de los centros ácidos asociados a los aluminios de la red, existe otro tipo de centros activos asociados al aluminio extrarred, generados durante los diferentes tratamientos sufridos por la zeolita en su activación. Este aluminio extrarred (*Extra-Framework Aluminium*, EFAL) da lugar a la presencia de centros ácidos Lewis, tal y como se ha observado por espectroscopía I.R. con adsorción de piridina (Corma & col., 1987 [b]). También se ha puesto de manifiesto que la presencia de EFAL puede aumentar la acidez de los centros Brønsted de la red, debido al efecto de polarización, tal y como se observa en la figura 1.10 (Mirodatos & Barthomeuf, 1981; Corma & col., 1988 [c]; Garralón & col., 1989). La interacción entre el EFAL y los centros Brønsted puede aumentar la actividad catalítica de las zeolitas de poro medio y grande por encima de lo que se podría esperar de su relación Si/Al (Mirodatos & Barthomeuf, 1981; Haag & Lago, 1981; Sendoda & Ono, 1988; Corma & col., 1988 [a]; 1990; 1991 [c]; Corma, 1989; Szostak, 1991).

**Figura 1.10** Interacción entre una especie EFAL y un centro Brønsted.



Así pues, parece que la composición química total de la zeolita, que incluye tanto el aluminio de red como el de extrarred, va a ser la que determine la acidez y, por tanto, la actividad catalítica en las reacciones con hidrocarburos.

La técnica experimental aplicada en los diferentes métodos de desaluminización de zeolitas va a influir notablemente en la cantidad y tipo de EFAL formado. Así, tratamientos hidrotérmicos suaves ( $T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) producen especies EFAL catiónicas, poco polimerizadas,

que pueden ser responsables del aumento de la acidez Brønsted de algunos grupos hidroxilo puente. Sin embargo, mediante tratamientos más severos (vapor y  $T > 600\text{ °C}$ ) se forman especies EFAL, más o menos condensadas (tipo alúmina), que pueden presentar acidez Lewis, pero que pueden bloquear los poros y canales de la zeolita, disminuyendo la accesibilidad de los reactantes a los centros activos. También el tratamiento con  $\text{SiCl}_4$  (Beyer & Belenykaja, 1980) puede dar lugar a la formación de óxidos de aluminio que constituyen especies EFAL. Otros procedimientos de desaluminización no conducen a la formación de Al extrarred, tales como el tratamiento con hexafluorosilicato amónico ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) (Skeels & Breck, 1983; Garralón & col., 1988) o con EDTA (Kerr, 1968).

### 1.3.3.2 Influencia de los parámetros estructurales

También la geometría de una zeolita va a influir en la fuerza ácida de sus centros. De esta forma, se ha demostrado que las distancias y los ángulos de los enlaces en el grupo Al-OH-Si pueden afectar a la acidez del grupo hidroxilo (Datka & col., 1988). Así, las zeolitas fuertemente ácidas poseen un intervalo de ángulos T-O-T (ZSM-5,  $137\text{-}177^\circ$ ; mordenita,  $143\text{-}180^\circ$ ) más grande que otras menos ácidas (HY,  $138\text{-}147^\circ$ ).

El efecto del ángulo y las distancias de los enlaces Al-OH-Si sobre la acidez del grupo hidroxilo ha sido estudiada mediante cálculos de orbitales moleculares (Sauer, 1989; Sauer & col., 1989; Nicholas & col., 1992; Limtrakul & Hannongbua, 1993). Se ha comprobado que la energía de desprotonación disminuye al aumentar el ángulo del enlace T-O-T aumentando, por tanto, la correspondiente acidez (Kassab & col., 1988; Carson & col., 1989).

Además de su influencia en la acidez, la geometría de la zeolita va a ser la responsable de la selectividad catalítica. Debido a que la mayor parte de los centros ácidos de una zeolita se encuentran dentro de su estructura microporosa y, teniendo en cuenta que los poros, canales y cavidades presentan dimensiones moleculares, el tamaño y forma de las moléculas que se generan y/o se difunden en el interior de la zeolita va a venir determinado por su estructura intracristalina.

Este fenómeno, denominado selectividad de forma (*Shape Selectivity*) fue descrito por primera vez en 1960 (Weisz & Frillette, 1960) y, posteriormente, estudiado por numerosos investigadores (Weisz, 1973; Csicsery, 1976; 1987; Derouane & Gabelica, 1980; Frillette & col., 1981; Haag & col., 1982; Derouane, 1986; Jacobs & Martens, 1986).

Se pueden distinguir varios tipos de selectividad de forma, los cuales se muestran en la figura 1.11 (Csicsery, 1976):

a). Selectividad a reactantes:

Aparece cuando determinadas moléculas de reactantes no pueden acceder al espacio intracristalino ni, por lo tanto, reaccionar con los centros ácidos (figura 1.11 a).

b). Selectividad a productos:

Es resultado de la imposibilidad que presentan ciertas moléculas de productos de difundirse hacia el exterior de los poros de la zeolita (figura 1.11 b) (Sastre, 1989).

c). Selectividad al estado de transición:

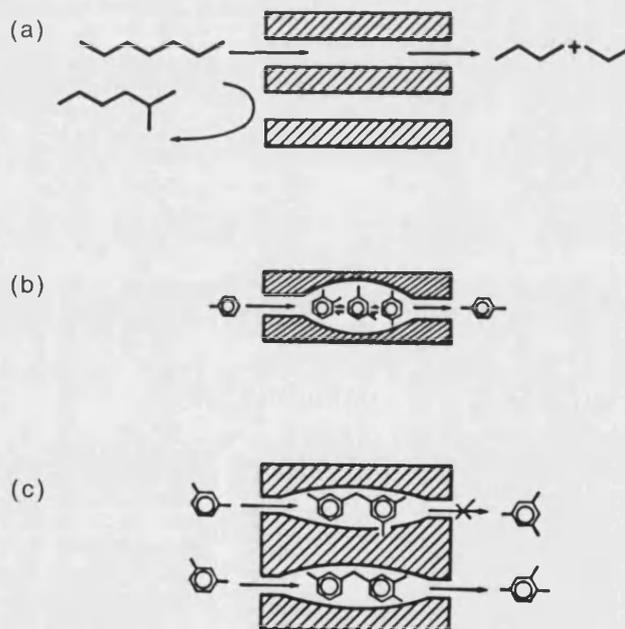
Está relacionada con la dificultad de formación de ciertos estados de transición voluminosos debido a impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos (figura 1.11 c).

También aparecen otras formas menos comunes de selectividad molecular como son:

- El "control de tráfico molecular", en zeolitas que presentan al menos dos sistemas de canales con poros de diferente tamaño o geometría (Derouane & Gabelica, 1980).
- El "efecto de la concentración" describe la creciente concentración de hidrocarburos en las zeolitas, favoreciéndose así las reacciones bimoleculares frente a las monomoleculares (Rabo & col., 1987).

- La selectividad del gradiente de energía tiene en cuenta las diferencias en la tortuosidad de los canales de la zeolita junto con diferencias en el gradiente de campo causadas por la sustitución isomórfica y, por tanto, determina la extensión de las reacciones secundarias que experimenta el reactante (Mirodatos & Barthomeuf, 1985).
- La selectividad de naturaleza electrostática, como consecuencia de la interacción entre el campo eléctrico en la boca del poro y el momento dipolar de la molécula reactante (Chen & Weisz, 1967; Dessau, 1980). Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas.

**Figura 1.11** Selectividad de forma en zeolitas (Csicsery, 1976).



La selectividad de forma de una zeolita se suele caracterizar por su índice de restricción (*Constraint Index*, C.I.), el cual representa la relación entre las constantes de velocidad de craqueo para n-hexano y 3-metilpentano (Frilette & col., 1981). Las zeolitas de poro grande, tales como la X, Y, beta y L, poseen C.I. inferiores a la unidad; las

de poro medio, como la ZSM-5, ZSM-11 o ZSM-22, tienen C.I. comprendidos entre 1 y 12; y las de poro pequeño, como erionita, chabazita o zeolita A, tienen valores de C.I. superiores a 12. Un alto C.I. es indicativo de una alta selectividad de forma (Chen & Garwood, 1986).

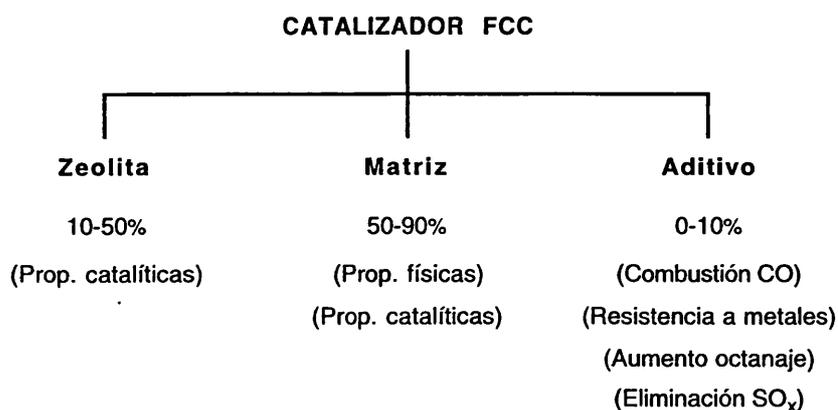
### 1.3.4 COMPONENTES DE LOS CATALIZADORES DE CRAQUEO

Los catalizadores de craqueo FCC contienen normalmente dos componentes principales: zeolita y matriz. Algunos, además, poseen un tercer componente o aditivo que puede incorporarse dentro de la matriz del catalizador o añadirse como partículas separadas.

Las características que ha de poseer un buen catalizador de craqueo son: elevada actividad y selectividad a gasolinas, baja selectividad hacia coque y gas seco, buena fluidización, resistencia a la atrición, elevada estabilidad térmica e hidrotérmica y un volumen y distribución de tamaños de los poros adecuados.

En la figura 1.12 se muestra esquemáticamente la composición más común de un catalizador de craqueo.

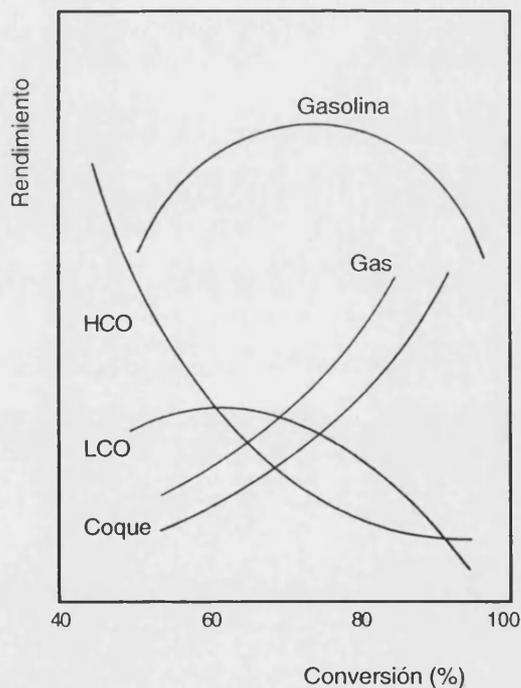
**Figura 1.12** Componentes de un catalizador de craqueo FCC.



La selección de un catalizador FCC para una operación concreta viene determinada por factores tales como el tipo de alimento a tratar, las demandas de los productos, el pretratamiento que haya experimentado el alimento, los límites de operación, los impedimentos medioambientales y su coste.

En general, se puede establecer una serie de tendencias para los rendimientos de productos frente a las conversiones obtenidas con los catalizadores FCC, y se muestran en la figura 1.13 (Scherzer, 1990).

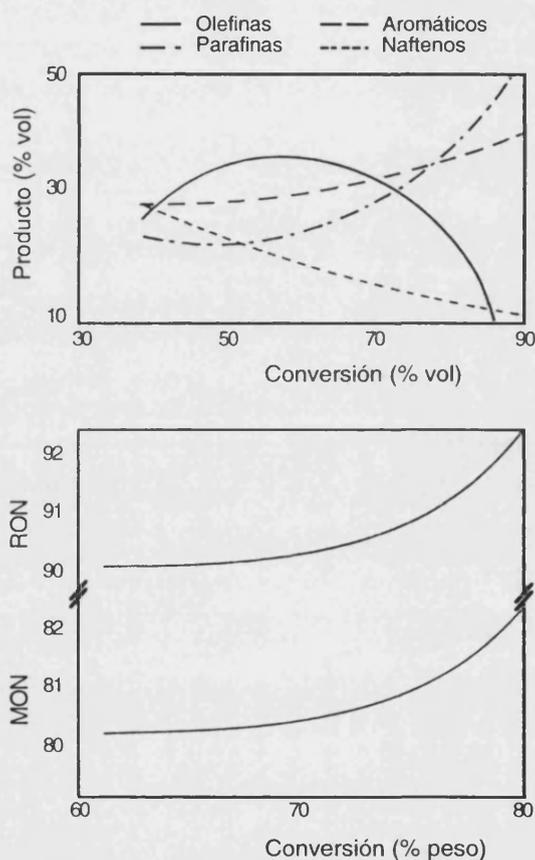
**Figura 1.13** Correlación general entre los rendimientos de productos y la conversión (Scherzer, 1990).



En ella puede observarse que al aumentar la conversión, el rendimiento de gasolina pasa por un máximo y después disminuye debido al *overcracking*. Similar tendencia presenta el rendimiento a LCO (*Light Cycle Oil*). Por otra parte, los rendimientos a coque y gas seco aumentan y el rendimiento a HCO (*Heavy Cycle Oil*) disminuye conforme aumenta la conversión.

También el nivel de conversión va a influir notablemente en la composición de la gasolina obtenida. En la figura 1.14 se observa el efecto de la conversión en la calidad de la gasolina, así como en el octanaje (Andreasson & Upson, 1985).

**Figura 1.14** Influencia de la conversión en la calidad de la gasolina y en el octanaje (Andreasson & Upson, 1985).



Como se puede observar en esta figura, al aumentar la conversión se produce un aumento inicial en el contenido de olefinas y una ligera disminución en la cantidad de parafinas. Posteriormente, para conversiones mayores (50- 60%) se invierte esta tendencia, observándose una drástica disminución de las olefinas y un rápido aumento en el contenido de parafinas y, también, de isómeros ramificados. Además, en la figura 1.14 se muestra cómo al aumentar la conversión se produce también un aumento gradual de la fracción aromática y una reducción del contenido de naftenos. Este cambio en la

distribución de productos se refleja en un aumento del RON y del MON al aumentar la conversión.

La actividad y selectividad de un catalizador FCC depende en gran medida del tipo de zeolita y de su contenido. La zeolita viene caracterizada por su estructura, relación Si/Al, forma de intercambio iónico, fracción de intercambio, contenido de Na residual, grado y método de desaluminización, tamaño de celda unidad, cristalinidad y por su estabilidad a elevadas temperaturas. La actividad y selectividad catalítica viene afectada en menor medida por la composición de la matriz y por sus propiedades físico-químicas como acidez, área superficial, volumen de poro, distribución de tamaños de poro y densidad. La utilización de aditivos también va a afectar al comportamiento catalítico.

Por ello, a continuación se comentará más detalladamente el papel de cada uno de los componentes presentes en un catalizador de craqueo FCC.

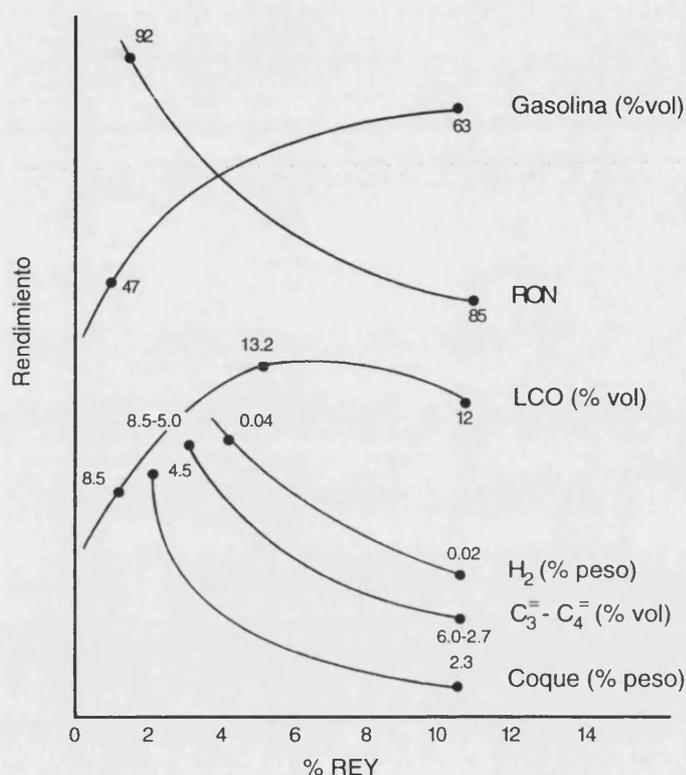
#### 1.3.4.1 Zeolita

La zeolita es la principal responsable de la actividad, selectividad y estabilidad (catalítica, térmica e hidrotérmica) del catalizador.

La zeolita Y es el componente zeolítico mayoritario utilizado actualmente en los catalizadores de las unidades FCC. Esta zeolita se suele utilizar, convencionalmente, intercambiada con tierras raras (REY) o, en casos más particulares, ultraestabilizada (USY). Posteriormente se comentarán aspectos relativos a su estructura.

Un aumento en el contenido zeolítico de un catalizador FCC resulta en una mayor actividad catalítica, independientemente del tipo de zeolita Y empleado (convencional o ultraestable). La progresiva introducción de zeolitas REY en el catalizador de craqueo influye considerablemente en los rendimientos de los distintos productos, tal y como se observa en la figura 1.15 (Magee & Blazek, 1976).

**Figura 1.15** Efecto de la introducción de zeolita en los rendimientos de productos a conversión constante (70% vol) (Magee & Blazek, 1976).



En ella se observa que al aumentar la cantidad de zeolita REY presente en el catalizador, se produce un aumento de los rendimientos de gasolina y LCO, mientras que los rendimientos de H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefinas y coque disminuyen.

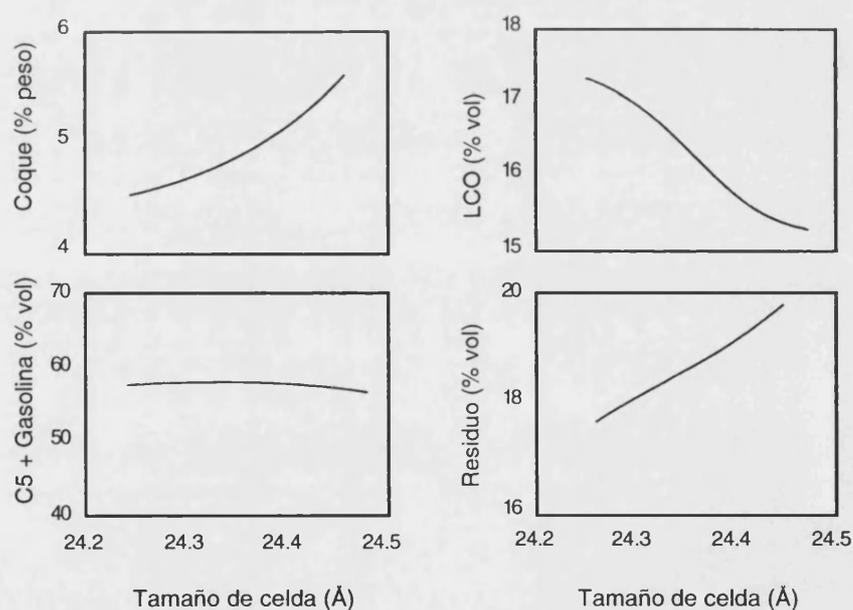
La menor concentración de centros ácidos en las zeolitas USY las hace considerablemente menos activas que las REY (Scherzer & Ritter, 1978). Para compensar esta menor actividad, las zeolitas deficientes en aluminio se utilizan en mayores cantidades (2 ó 3 veces superiores) en los catalizadores de craqueo (Magee & Blazek, 1976).

La relación Si/Al es un parámetro muy influyente en el comportamiento catalítico de la zeolita. Al aumentar este parámetro, esto es, al disminuir el tamaño de celda unidad,

se produce una reducción de la conversión. Por lo tanto, para mantener el nivel de conversión constante, el contenido en zeolita de un catalizador debe ser aumentado si ésta posee una relación Si/Al mayor.

La desaluminización de una zeolita también va a influir en su selectividad, como se muestra en la figura 1.16. Manteniendo constante la conversión, se observa que una disminución en el tamaño de celda unidad de una zeolita ocasiona una menor selectividad a gasolina y a residuo, y una mayor selectividad a LCO (Ritter & col., 1986). También el aumento en la relación Si/Al produce una mayor selectividad a LPG, más olefínico y menos cantidad de coque (Ritter & col., 1985).

**Figura 1.16** Efecto del tamaño de celda unidad en los rendimientos de coque y de productos líquidos, a conversión constante (65% vol) (Ritter & col., 1986).



La calidad de la gasolina también se ve afectada por la relación Si/Al. Si se comparan los resultados obtenidos con un catalizador USY y un catalizador REY (tabla 1.10) se observa que el primero produce una mayor cantidad de olefinas y menor de parafinas, mientras que disminuye ligeramente el contenido en aromáticos (Edwards &

col., 1988). Por tanto, la reducción del tamaño de celda unidad en una zeolita USY ocasiona un aumento en el octanaje de la gasolina obtenida (Ritter & col., 1986).

**Tabla 1.10** Composiciones de la gasolina y rendimientos obtenidos en un reactor de lecho fijo fluidizado (Edwards & col., 1988).

	Catalizador <sup>a</sup>	
	10% REY 90% matriz inerte	20% USY 80% matriz inerte
Relación catalizador/alimento	6.0	4.0
WHSV	20.0	30.0
T (°C)	510	510
Tamaño de celda unidad (Å)	24.46	24.26
Conversión (% en peso) <sup>b</sup>	52.0	53.0
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>		
Parafinas lineales	1.4	1.1
Isoparafinas	12.5	8.9
Olefinas	13.3	19.9
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>		
Parafinas lineales	1.6	1.4
Isoparafinas	10.7	8.0
Olefinas	8.7	14.3
Aromáticos	8.2	6.9
C <sub>9</sub> +		
Parafinas	11.4	10.0
Aromáticos	14.1	13.3
Total		
Parafinas	37.5	29.3
Olefinas	21.9	34.2
Naftenos	12.6	12.1
Aromáticos	22.4	20.2
RON	88.6	92.6
MON	77.4	80.0

<sup>a</sup> Desactivación del catalizador: 816°C, 4 h, 100% vapor

<sup>b</sup> Alimento: Gasoil "West Texas"

Se han estudiado varias zeolitas de poro grande y distintos zeotipos como posibles sustitutos de la zeolita Y, intentando encontrar características adicionales de selectividad

(baja transferencia de hidrógeno, elevada capacidad de isomerización,...), pero manteniendo la conversión y la estabilidad propias de la zeolita Y. Así pues, se ha demostrado que la zeolita ZSM-20 posee una elevada estabilidad hidrotérmica y presenta un comportamiento catalítico similar al de la zeolita Y (Dessau, 1983; Lapierre & col., 1983; Litterer, 1985; Weitkamp & col., 1986), aunque produce más diesel y menos fracciones  $C_1+C_2$  (Dwyer & col., 1990). Cuando la ZSM-20 se introduce en un catalizador FCC se observa una mayor actividad y un mayor carácter aromático de la gasolina obtenida, aunque no se aprecian cambios en el octanaje (Edwards & Peters, 1990; 1992). Sin embargo, el precio de síntesis de esta zeolita es muy elevado, por lo que su aplicación comercial está muy limitada.

La zeolita L, monodireccional, ha demostrado ser activa en el craqueo de gasoil (Himpse & Koermer, 1990), aumentando además el octanaje de la gasolina resultante; no obstante, su baja estabilidad hidrotérmica hace necesario que se someta a procesos de ultraestabilización y a un tratamiento químico posterior para la eliminación de EFAL, lo que ocasiona una pérdida de cristalinidad. Otra zeolita monodireccional, denominada omega, también ha resultado ser activa en el craqueo de gasoil, aunque en menor medida que la zeolita Y (Jacquinot & col., 1989) y, además, presenta el inconveniente de producir grandes cantidades de coque. La H-mordenita es una zeolita muy activa en el craqueo de compuestos puros (Hibino & col., 1988; Abbot & Wojciechowski, 1989 [b]), pero en el craqueo de gasoil posee una actividad más pequeña que la de la zeolita Y, presentando además una menor selectividad a gasolina debido a la estructura de sus canales y a su pequeña accesibilidad; por ello se recomienda su uso en combinación con la zeolita Y (Gladrow & Winter, 1980).

Cuando se utiliza como componente zeolítico para el craqueo de gasoil, la zeolita beta demuestra ser hidrotérmicamente estable, activa y selectiva, pero produce menos gasolina y más gases que las muestras con zeolita Y. No obstante, presenta una elevada selectividad a fracciones olefínicas, debido a su baja actividad en transferencia de hidrógeno (Kennedy & Ware, 1986; Campbell & Winthrop, 1987; Corma & col., 1988 [b]; Jacquinot & col., 1989; Edwards & Peters, 1990; 1992), por lo que resulta un catalizador de craqueo bastante prometedor con vistas a la reformulación de combustibles.

Sin embargo, los costes actuales de síntesis siguen siendo muy altos, lo cual limita su aplicación. El zeotipo SAPO-37 muestra un comportamiento interesante ya que es activo y selectivo en el craqueo de gasoil (Pellet & col., 1988 [a]; Corma & col., 1991 [a]), produciendo más gasolina y diesel y menos coque, aunque presenta dos graves problemas: uno es su elevado coste de síntesis y otro su baja estabilidad hidrotérmica a temperatura ambiente después de haber sido activado a elevadas temperaturas (Lok & col., 1984 [b]; Briend & col., 1989).

Por todo ello, parece que va a ser muy difícil desplazar a la zeolita Y ya que, en sus múltiples formas, no sólo es considerablemente activa, selectiva y estable, sino que también su precio de obtención es relativamente bajo.

#### 1.3.4.2 Matriz

Hasta ahora sólo se ha destacado el papel de las zeolitas en los catalizadores de craqueo FCC. De hecho, es cierto que no se puede obtener un buen catalizador sin un adecuado componente zeolítico. Sin embargo, esto no es suficiente para garantizar su buen funcionamiento en las unidades FCC ya que, además de la actividad y de la selectividad, un catalizador de craqueo debe presentar una serie de propiedades físicas tales como resistencia a la atrición, adecuada densidad y buena fluidización. Todo ello puede conseguirse por dilución de la zeolita en una matriz que, además de presentar la función de aglutinante para evitar las pérdidas del catalizador como finos, cumple otras importantes funciones (Oblad, 1972; Scherzer, 1990) como:

- Transportador de calor, facilitando el transporte de calor durante el craqueo y la regeneración y protegiendo, así, a la zeolita de daños en su estructura por colapsamiento.
- Medio de dilución para las partículas zeolíticas, moderando así la actividad de las reacciones consecutivas que conducen a la formación de gases y coque.

- Medio de difusión para las moléculas de reactantes y de productos de craqueo. La estructura de los poros de la matriz puede, por lo tanto, afectar también a la actividad y selectividad del catalizador.
- Sumidero de los iones de sodio, ya que bajo las severas condiciones de operación, el  $\text{Na}^+$  puede migrar de la zeolita a la matriz, mejorando el comportamiento catalítico y la estabilidad del componente zeolítico.

Las matrices se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios: por su composición química, por el origen de sus componentes (sintética, semisintética o natural), por su papel catalítico (baja, media o elevada actividad), por alguna de sus propiedades físicas o químicas (pequeña o elevada área superficial, densidad, ...), etc.

La mayor parte de las matrices contienen dos o más componentes. Uno actúa como aglutinante y suele estar formado por sílice-alúmina, sílice amorfa, alúmina o sílice-magnesia. El otro componente es una arcilla natural, normalmente caolinita o hallosita, que proporciona la fuerza mecánica al catalizador.

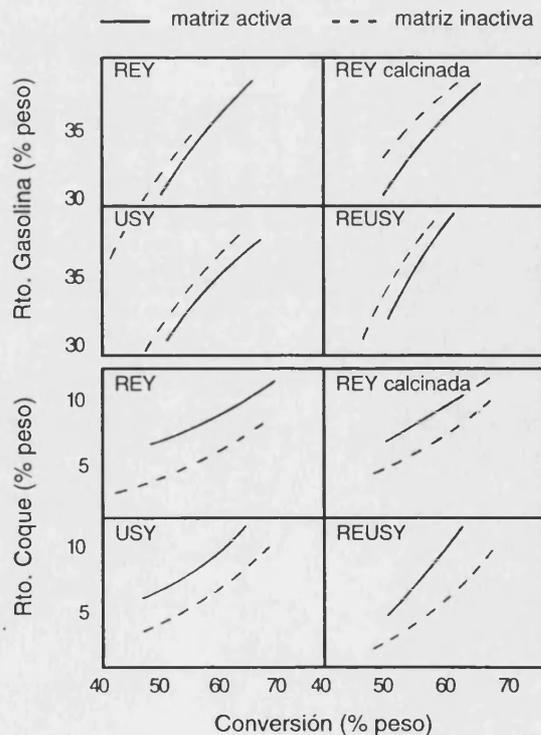
Además de cumplir una serie de funciones físicas en los catalizadores FCC, la matriz puede presentar varias funciones catalíticas. Así, cuando se incorpora una matriz activa (conteniendo normalmente alúmina o sílice-alúmina y una arcilla) en uno de estos catalizadores, tiene lugar un aumento de la actividad de craqueo, ya que se favorece el precraqueo de las moléculas de mayor tamaño del alimento que, de otra forma, no podrían difundirse hacia el interior de los poros de la zeolita.

Cuando se tratan alimentos pesados altamente contaminantes, la matriz proporciona al catalizador una mayor resistencia a los metales (principalmente vanadio), ya que los retiene en su interior evitando daños en la estructura de la zeolita (Upson & Jaras, 1982). Además también mejora la resistencia del catalizador hacia los compuestos nitrogenados, reaccionando con ellos y protegiendo a la zeolita de la desactivación causada por estos compuestos (Scherzer & McArthur, 1986; 1988). Además, puede reducir las

emisiones de  $\text{SO}_x$  del regenerador cuando se tratan alimentos con elevado contenido en azufre (Blanton & Flanders, 1978 [a, b]).

Si se utilizan matrices poco activas (por ejemplo, gel de sílice - arcilla) en los catalizadores de FCC se obtienen menores rendimientos a coque y gas seco, sin observarse cambios notables en el octanaje. Este hecho permite operar en las unidades FCC con una mayor severidad, aumentando de esta forma el octanaje y el craqueo de la fracción residual (Wear & Mott, 1988). Sin embargo, cuando las limitaciones de la unidad FCC obligan a trabajar en condiciones menos severas, se utilizan matrices activas para aumentar la conversión y mejorar el octanaje de la gasolina. Sin embargo, una matriz activa da lugar a un craqueo muy poco selectivo, que conduce a un aumento en el rendimiento de coque, gas seco y relación  $\text{C}_3/\text{C}_4$ , a menudo a expensas de la selectividad a gasolina (figura 1.17) (Otterstedt & col., 1988). Así pues, para que el funcionamiento de un catalizador en una determinada refinería sea óptimo, será muy importante la elección del tipo de matriz.

**Figura 1.17** Efecto del tipo de matriz en la selectividad a gasolina y coque (Otterstedt & col., 1988).



### 1.3.4.3 Aditivos

La flexibilidad del proceso de craqueo catalítico puede aumentar considerablemente mediante la utilización de aditivos, que pueden alterar y controlar determinadas reacciones que tienen lugar en el reactor y en el regenerador.

Los aditivos utilizados en el FCC, con uso comercial o en desarrollo, incluyen:

- Promotores de la combustión total de CO a CO<sub>2</sub> durante la regeneración. Estos aditivos contienen un metal (generalmente platino) soportado sobre una base (alúmina o sílice-alúmina) (Rheaume & col., 1976; Chester & col., 1979; Hartzell & Chester, 1979).
- Reductores de SO<sub>x</sub>, que están formados por alúmina y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que actúan en el regenerador adsorbiendo el SO<sub>x</sub> y liberando posteriormente el azufre como H<sub>2</sub>S en el reactor.
- Pasivadores de metales (níquel y vanadio). Mientras que el níquel favorece la reacción de deshidrogenación, aumentando el rendimiento de coque, el vanadio destruye la estructura cristalina de la zeolita ocasionando una pérdida irreversible de actividad (English & Kowalzyk, 1984). El uso de compuestos de antimonio o bismuto y de estaño disminuye los efectos negativos del níquel y del vanadio, respectivamente.
- Aditivos para el craqueo del residuo (fracción de productos más pesados), que minimicen su rendimiento. Para ello se suelen utilizar matrices activas y/o con elevada área superficial.
- Aditivos para el aumento de octanaje. La zeolita ZSM-5, añadida en pequeñas cantidades (1 - 3%, % en peso), produce un aumento en el índice de octano de la gasolina obtenida en las unidades FCC (Chester & col., 1982; 1983 [b]; Anderson & col., 1984), así como un notable incremento en las fracciones olefínicas C<sub>3</sub>- C<sub>4</sub>. Aunque se observa una disminución en la selectividad a gasolina, obtenida con este

aditivo, el aumento en propileno y butenos (productos que pueden ser utilizados como alquilatos) compensa con creces la reducción en el rendimiento de gasolina (Chester & col., 1983 [a]). Además, el uso de ZSM-5 como aditivo también aumenta los rendimientos de isobuteno e isopentenos, que son utilizados para la obtención de MTBE y de TAME, respectivamente (Schipper & col., 1988). El papel de la zeolita ZSM-5 como aditivo para el aumento de octanaje se debe principalmente a sus propiedades de selectividad de forma, tanto a reactantes como a estados de transición voluminosos debido a su tamaño de poro. Se ha intentado el uso de otros aditivos de tipo zeolítico, tales como la beta (Kennedy & Ware, 1986), erionita, ofretita, ferrierita, SAPO-34, mordenita, etc., pero hasta ahora no se ha demostrado su viabilidad comercial (Gladrow & Winter, 1980; Long & col., 1986; Pellet & col., 1988 [b]; Marcilly & col., 1988 [a, b]; 1989). La adición de SAPO-11 a un catalizador FCC que contiene zeolita USY da lugar a un aumento de las relaciones  $i/n$ -parafinas y  $C_3^-/C_4^-$ , manteniendo similar el rendimiento de gasolina (Pellet & col., 1988 [b]). Los mismos investigadores afirman, a partir de sus resultados MAT, que cuando se añade SAPO-5 a un catalizador FCC, y se comparan los resultados con los obtenidos con la ZSM-5, se observa que la adición de SAPO-5 ocasiona una mayor selectividad a gasolina, una mayor aromaticidad de esta gasolina y un aumento de la relación  $i/n$ -hexano.

En conclusión, se puede decir que si se tienen en cuenta factores tales como actividad, selectividad y precio de producción, la zeolita Y es la mejor opción como componente activo de los catalizadores de craqueo FCC. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, en el craqueo de gasoil se puede mejorar la actividad utilizando diferentes aditivos zeolíticos que puedan actuar sobre distintas fracciones de reactantes y productos, optimizando de esta forma la distribución de productos y rentabilizando al máximo las unidades FCC.

---

## **2. OBJETIVOS**

---

## 2. OBJETIVOS

La aplicación de la nueva legislación dirigida a regular la composición de los combustibles de automoción va a obligar a las refinerías a revisar sus esquemas de producción. De esta forma, la introducción de la gasolina reformulada, en la que se han suprimido los compuestos de plomo y se ha reducido el contenido en benceno y aromáticos, supone una disminución del octanaje de la misma que puede ser compensada mediante la adición de gasolinas de alquilación así como de compuestos oxigenados (MTBE, TAME). Así pues, va a ser necesario un aumento en la producción de las materias primas utilizadas tanto para la alquilación, isobutano y olefinas lineales  $C_3$ -  $C_5$ , como para la obtención de MTBE y TAME, isobuteno e isoamilenos, respectivamente.

Dada la flexibilidad de las unidades de FCC, se puede pensar en el craqueo catalítico como el proceso clave para hacer frente a la actual y futura producción de combustibles reformulados, mediante una adecuada combinación de catalizadores y condiciones de operación, de manera que se mejore la selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina. Por este motivo, la investigación en craqueo catalítico se dirige hacia la búsqueda de nuevos catalizadores que, usados como aditivos, permitan aumentar el rendimiento de los productos utilizados en la fabricación de alquilatos y de compuestos oxigenados.

Como ya se ha comentado anteriormente en la introducción, la zeolita Y, de poro grande, es el componente activo de los catalizadores de craqueo. No obstante, su selectividad ha sido mejorada mediante la utilización de aditivos, como la ZSM-5, de poro medio, que producen un aumento del octanaje. En este sentido, parece muy interesante la obtención de catalizadores zeolíticos que posean estructuras diferentes a las de los

anteriores, de manera que se pueda aumentar o disminuir la selectividad a determinados productos mediante cambios en la forma y dimensiones de los poros del catalizador.

Así pues, posee un gran interés no sólo la síntesis de zeolitas con poros de tamaño grande (beta, SSZ-24, ITQ-4, mordenita) o medio (ferrierita), ya sean uni- o multidireccionales, sino también la obtención de catalizadores que posean simultáneamente canales de ambos tipos, independientes entre sí o interconectados. De esta forma se combinaría en una sola estructura las posibilidades de conversión de moléculas de gran tamaño, en los canales de poro grande, junto a las de selectividad de forma, propias de los canales de poro medio, que permitirían obtener mayores cantidades de los productos implicados en la RFG. Recientemente se ha sintetizado una serie de zeolitas que cumplen esta particularidad estructural, aunque cada una de ellas con unas características únicas, entre las que cabe destacar la MCM-22, la NU-87, la NU-86 y los zeotipos SSZ-33, SSZ-26 y CIT-1.

El objetivo de la presente investigación es el estudio de la reacción de craqueo catalítico de un compuesto parafínico, de la fracción gasolina, sobre las zeolitas anteriormente citadas, con el fin de evaluar el comportamiento selectivo de cada una de ellas hacia los productos implicados en la RFG, haciendo especial hincapié en la influencia de la estructura zeolítica, y de poder determinar su viabilidad como futuros aditivos de los catalizadores de craqueo FCC.

En este estudio se ha elegido como molécula reactante al n-heptano, ya que a partir de los resultados obtenidos durante el craqueo de esta parafina, cuya interpretación no resulta demasiado complicada, se puede determinar un grupo de parámetros de selectividad extrapolables al caso más complejo de un gasoil y, además, se puede calcular la actividad intrínseca de cada catalizador para la reacción de craqueo. A su vez, se pretende establecer una serie de correlaciones entre la selectividad a determinados productos y las características estructurales de cada una de las zeolitas empleadas, de manera que se pueda deducir no sólo la localización de los centros ácidos que intervienen en la formación de dichos productos, sino también el tipo de canales presentes en una zeolita de estructura desconocida.

Por otra parte, una vez elegido el catalizador que parezca más prometedor de cara a su utilización como aditivo, se pretende estudiar su comportamiento catalítico en el craqueo de compuestos más representativos de la fracción gasoil, como parafinas lineales de cadena más larga o diferentes especies nafténicas. En ambos casos se intentará determinar la influencia de la estructura zeolítica del aditivo en la selectividad a los productos de reacción, analizando también la influencia de la longitud de la cadena del reactante, en el primer caso, y el mecanismo de craqueo de compuestos nafténicos, en el segundo.

## **2.1 PLAN DE TRABAJO**

Para alcanzar los objetivos propuestos se estableció el siguiente plan de trabajo:

- 1.- Diseño y montaje de una instalación, provista de un reactor integral de lecho catalítico fijo, con todos los dispositivos necesarios para la medida y control de las variables de operación.
- 2.- Elección y puesta a punto del método analítico para la separación y determinación de todos los productos de reacción.
- 3.- Estudio de la contribución de la reacción homogénea y selección de las condiciones de operación.
- 4.- Elección y caracterización de diversas zeolitas, cada una de ellas con una configuración estructural distinta.
- 5.- Determinación de la actividad de cada una de las zeolitas y de la distribución de productos durante el craqueo de n-heptano, para diferentes tiempos de reacción y relaciones cat/oil.

- 6.- Estudio de la selectividad y del comportamiento de los productos de reacción.  
Análisis de la influencia de la estructura del catalizador.
- 7.- Estudio de la cinética del proceso y de la desactivación del catalizador.
- 8.- Elección de la zeolita que, desde el punto de vista de la selectividad, resulte más prometedora como aditivo de los catalizadores de craqueo FCC.
- 9.- Estudio del craqueo catalítico de n-parafinas de cadena más larga (n-decano y n-dodecano) sobre la zeolita elegida. Determinación de la influencia de la longitud de la cadena en la selectividad, y análisis del comportamiento selectivo del aditivo frente al correspondiente a una zeolita de tipo Y.
- 10.- Estudio del craqueo catalítico de compuestos nafténicos (cis-decalina y tetralina) sobre la zeolita elegida. Análisis del mecanismo de craqueo y comportamiento selectivo del aditivo, comparándolos con los correspondientes a una zeolita Y.

---

### ***3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***

---

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados en la presente investigación se describen brevemente a continuación.

#### 3.1.1 GASES

Todos los gases empleados fueron suministrados por la Sociedad Española de Carburos Metálicos, presentando las siguientes características:

- Nitrógeno tipo C-50 (pureza  $\geq$  99.999%)
- Helio tipo C-50 (pureza  $\geq$  99.999%)
- Aire tipo C-45 (pureza  $\geq$  99.995%)
- Hidrógeno tipo C-50 (pureza  $\geq$  99.999%)
- Dióxido de carbono (gas criogénico)

#### 3.1.2 LIQUIDOS

Todos los reactantes líquidos fueron suministrados por Aldrich-Chemie. En la tabla 3.1 se muestran algunas características de estos reactivos.

**Tabla 3.1** Propiedades de los distintos reactantes.

Reactante	Pureza <sup>*</sup> (%)	Masa molecular (g/mol)	T <sub>normal eb.</sub> (°C)	Densidad (g/ml)
n-Heptano	99+	110.21	98	0.684
n-Decano	99+	142.29	174	0.730
n-Dodecano	99+	170.34	215	0.748
Tetralina	97	132.21	207	0.973
cis-Decalina	99	138.25	193	0.897

\* La pureza de los reactantes fue comprobada mediante cromatografía gaseosa

### 3.1.3 SOLIDOS

- Drierita: compuesta por sulfato cálcico anhidro (97%) con indicador (3%  $\text{CoCl}_2$ ) (tamaño: 8 mesh). Fue suministrada por W. A. Hammond Drierite Company.
- Ascarita: compuesta por sílice y NaOH. Fue suministrada por Carlo Erba (Divisione Chimica Industriale).

## 3.2 CATALIZADORES

Todos los catalizadores que se han estudiado en este trabajo se sintetizaron en el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC. A continuación se comentará brevemente el procedimiento empleado en su síntesis, así como algunas características físico-químicas y de acidez de cada una de las zeolitas empleadas.

### 3.2.1 SINTESIS

#### 3.2.1.1 Zeolita USY

El catalizador USY utilizado en esta investigación se preparó a partir de una zeolita sódica SK-40 de Linde, tras someterla a diversos procedimientos de desaluminización. En primer lugar, la zeolita original se sometió a dos procesos de intercambio-calcinación seguidos de tratamiento con vapor a una temperatura de 600 y 650 °C, respectivamente. Posteriormente, la muestra resultante se trató con una disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (0.4 M) a 90 °C durante 3 horas. La zeolita final presenta un tamaño de celda unidad de 24.34 Å, una cristalinidad del 71% respecto a la muestra inicial y una relación Si/Al de 15 obtenida a partir de XRD.

#### 3.2.1.2 Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 fue sintetizada siguiendo el procedimiento descrito por Szostak (1989) y, tras ser calcinada a 580 °C, fue sometida a un proceso de intercambio con una solución amónica y posterior calcinación a la misma temperatura durante 3 horas. Este catalizador presenta una relación Si/Al de 17.6, con un tamaño de cristal inferior a 0.1  $\mu\text{m}$  y un área superficial (BET) de 372  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### 3.2.1.3 Zeolita BETA

Este catalizador fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento descrito por Cambor y Pérez-Pariente (1991). La muestra resultante presenta una relación Si/Al de 16, un área superficial (BET) de 600  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño medio de cristal inferior a 0.2  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2.1.4 Zeolita MORDENITA

La zeolita mordenita utilizada en esta investigación se preparó a partir de una muestra sódica comercial (VALFOR C9500-11) suministrada por PQ Corporation. La zeolita original fue sometida, inicialmente, a un proceso de intercambio con HCl (0.5 M) y, posteriormente, a un tratamiento hidrotérmico durante 2 horas a 550 °C seguido de un tratamiento ácido con una disolución de HCl (4.0 M) durante 2 horas. La muestra final posee una relación Si/Al de 34.6, un área superficial (BET) de 485 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de cristal comprendido entre 0.3 y 0.5 μm.

#### 3.2.1.5 Zeolita MCM-22

La zeolita MCM-22 fue sintetizada, utilizando hexametilénimina como agente director de la estructura (*template*) y siguiendo el procedimiento descrito por Corma y colaboradores (1995), con una relación Si/Al de 15. La muestra obtenida tras la cristalización del gel de síntesis fue sometida a un proceso de calcinación a 580 °C durante 3 horas, seguido de intercambio con una solución de NH<sub>4</sub>Cl y posterior calcinación a la misma temperatura, obteniéndose así la forma ácida de la zeolita. Este catalizador presenta un área superficial (BET) de 400 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de cristal inferior a 0.38 μm.

#### 3.2.1.6 Zeolita CIT-1

El borosilicato CIT-1 fue sintetizado siguiendo el método descrito por Lobo y Davis (1995). Posteriormente la muestra calcinada fue tratada con una disolución de HCl y otra de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, obteniéndose así el aluminosilicato correspondiente. Este presenta una relación Si/Al de 44.5, con un tamaño de cristal entre 1- 3 μm y un área superficial (BET) de 500 m<sup>2</sup>/g.

#### 3.2.1.7 Zeolita SSZ-24

El borosilicato SSZ-24, sintetizado según Van Nordstrand y colaboradores (1992), fue calcinado y tratado con una disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , obteniéndose en forma aluminica. La muestra final presenta una relación Si/Al de 295, un tamaño medio de cristal de  $3 \cdot 0.5 \mu\text{m}$  y un área superficial (BET) de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 3.2.1.8 Zeolita NU-86

Este material zeolítico fue sintetizado siguiendo el método descrito por Casci (1992). La muestra obtenida posee una relación Si/Al de 10.8, un tamaño de cristal menor de  $0.2 \mu\text{m}$  y un área superficial (BET) de  $376 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 3.2.1.9 Zeolita NU-87

Esta zeolita se sintetizó de acuerdo con el método propuesto por Casci y Steward (1990). El material resultante posee una relación Si/Al de 17.2, un tamaño de cristal comprendido entre  $0.3$  y  $0.4 \mu\text{m}$  y un área superficial (BET) de  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 3.2.1.10 Zeolita FERRIERITA

Esta zeolita, sintetizada según Nanne y colaboradores (1981), posee una relación Si/Al de 5, un área superficial (BET) de  $310 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño de cristal de  $0.3$ -  $0.4 \mu\text{m}$ .

#### 3.2.1.11 Zeolita ITQ-4

Este nuevo material zeolítico ha sido sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Villaescusa y colaboradores (1996). La muestra que se ha utilizado en esta

investigación posee una relación Si/Al de 32, un área superficial (BET) de 430 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de cristal de 0.6 · 0.2 · 0.2 μm.

### 3.2.2 ACIDEZ. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja (I.R.) es una de las técnicas más útiles y eficaces que se emplean para la caracterización de la acidez en catalizadores sólidos. La aplicación de la técnica de I.R. en combinación con la adsorción/desorción de piridina proporciona información sobre el tipo, fuerza, distribución y cantidad de centros ácidos presentes en el catalizador.

La piridina interacciona con los centros ácidos tipo Lewis y Brønsted, produciendo bandas características a 1450 y 1545 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Mediante los coeficientes de extinción de estas bandas es posible cuantificar la cantidad de piridina coordinada con centros Lewis y la cantidad de piridina protonada por los centros Brønsted del catalizador (Hughes & White, 1967; Emeis, 1993).

El espectro infrarrojo en la zona de vibración de los enlaces O-H, comprendido entre 3000 y 4000 cm<sup>-1</sup>, también se ve afectado por la adsorción de la piridina. Cuando esta base es protonada por los grupos hidroxilo presentes en la red, las bandas asociadas a estos centros ácidos (3660 - 3600 cm<sup>-1</sup>) desaparecen. La desorción de la piridina produce una recuperación de estas bandas conforme estos centros OH dejan de interactuar con ella.

Por otra parte, la desorción de la piridina a diferentes temperaturas permite estudiar la variación del número de centros que retienen esta base a temperaturas cada vez más altas, obteniéndose de esta forma una distribución del número de centros presentes en función de su fuerza ácida.

En la tabla 3.2 aparecen los resultados obtenidos al aplicar esta técnica a los distintos catalizadores utilizados en esta investigación. En dicha tabla se muestra la cantidad de piridina protonada por los centros Brönsted o coordinada a los centros Lewis, presentes en cada una de las zeolitas, cuando la desorción de esta base se lleva a cabo a tres temperaturas diferentes (250, 350 y 400 °C).

**Tabla 3.2** Acidez de las distintas zeolitas, medida por espectroscopía I.R. con adsorción/desorción de piridina a diferentes temperaturas.

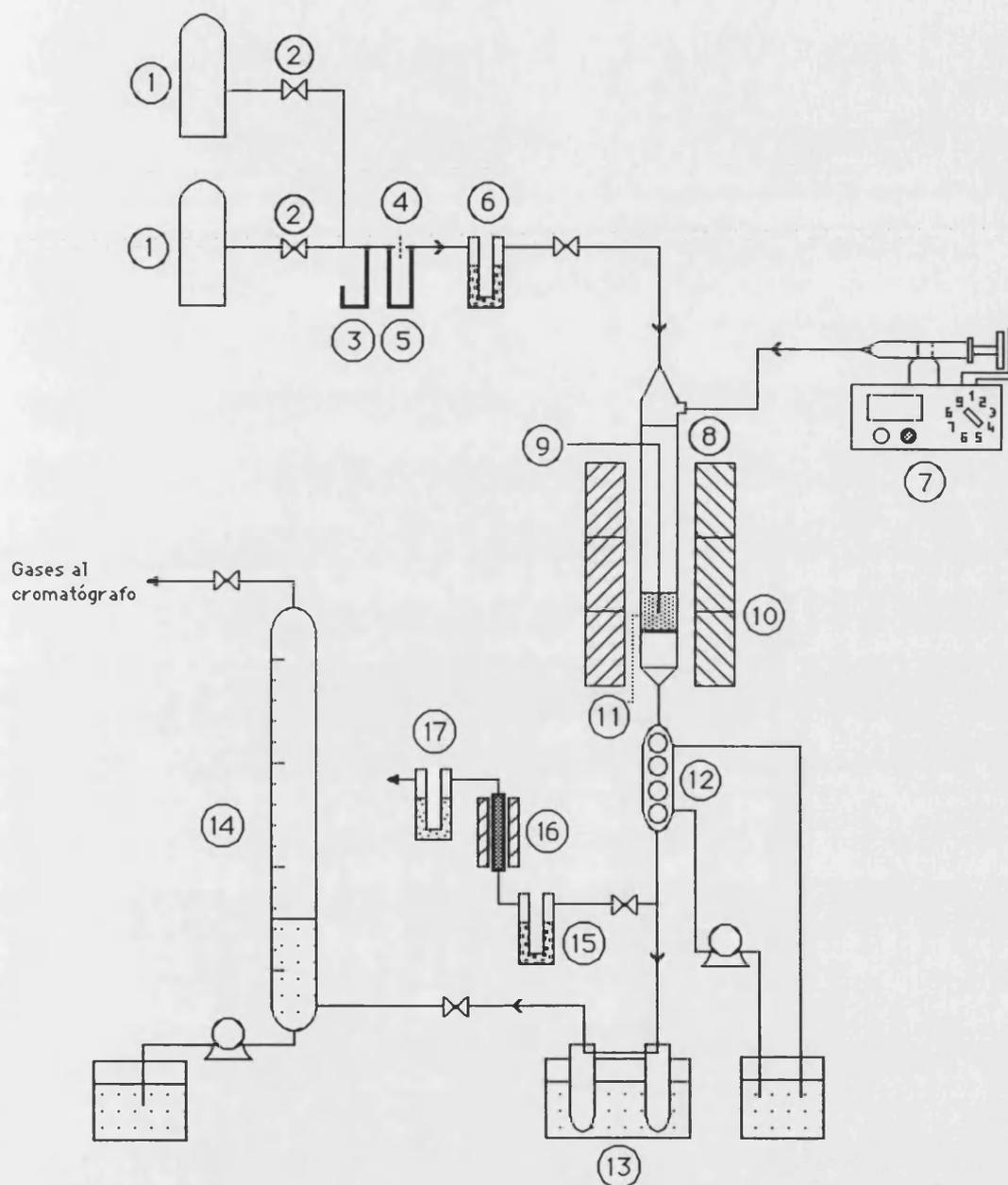
Catalizadores	Acidez ( $\mu\text{mol}$ piridina / g catalizador) <sup>a</sup>					
	Brönsted			Lewis		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
USY	44	16	5	19	13	9
ZSM-5	36	24	14	13	13	11
BETA	22	9	5	37	35	33
MORDENITA	25	13	3	6	5	3
MCM-22	42	33	24	21	20	18
CIT-1	36	22	10	10	7	6
SSZ-24	1	-	-	1	-	-
NU-86	71	61	29	40	33	22
NU-87	72	57	41	11	7	11
FERRIERITA	77	57	37	5	8	8
ITQ-4	39	37	25	9	8	5

<sup>a</sup> Determinada mediante los coeficientes de Emeis (1993)

### 3.3 SISTEMA DE REACCION

El dispositivo experimental utilizado en esta investigación se muestra, de forma esquemática, en la figura 3.1.

Figura 3.1 Esquema del sistema de reacción.

(1) Balas a presión de  $N_2$  y aire

(2) Válvulas de aguja

(3), (5) Manómetros

(4) Orificio medidor

(6), (15) Lechos de drierita

(7) Bomba perfusora

(8) Reactor

(9) Termopar

(10) Horno

(11) Lecho catalítico

(12) Refrigerante

(13) Recipientes para líquidos

(14) Bureta para gases

(16) Lecho de  $CuO$ 

(17) Lecho de ascariita

### 3.3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION DE GASES Y LIQUIDOS

El reactante se introduce en el reactor en forma líquida, mediante un perfusor B. Braun Melsungen AG que permite su entrada con el caudal deseado y de forma constante.

El nitrógeno y el aire provienen de balas a presión, y su caudal se regula mediante válvulas de aguja de gran precisión, determinándose su valor mediante un dispositivo medidor del caudal. Los gases, antes de entrar al reactor, atraviesan un lecho de drierita donde quedan retenidas las trazas de vapor de agua que puedan contener.

### 3.3.2 REACTOR

El reactor es de tipo tubular, de lecho fijo y opera en continuo. Está construido en vidrio Pyrex con un diámetro interno de 1.5 cm y 23 cm de longitud. En la zona superior presenta una conexión lateral de vidrio por la que se introduce, a través de un septum de goma, una aguja metálica conectada al perfusor. En el interior del reactor y a lo largo de su eje se aloja una funda de vidrio donde está ubicado un termopar de Chromel-Alumel, el cual permite la medida y el control de la temperatura de reacción en el lecho catalítico.

La zona de reacción está constituida por el catalizador, con un tamaño de partícula entre 0.3 y 0.5 mm, mezclado con 5 gramos de esferas de vidrio de un tamaño ligeramente superior (0.75 - 1 mm). De esta forma se consigue mantener constante la altura del lecho catalítico (2 cm) y, al mismo tiempo, reducir los efectos térmicos que se producen como consecuencia de la naturaleza endotérmica de la reacción de craqueo.

El lecho catalítico, soportado mediante una placa porosa de vidrio, se encuentra aproximadamente a 10 cm de la base del horno, ya que se había comprobado de forma experimental que en esta zona el gradiente longitudinal de temperatura era mínimo. La zona del reactor situada por encima del lecho se rellena con anillos Rasching (4 · 5 mm), actuando como vaporizador y precalentador del alimento.

### 3.3.3 SISTEMA DE CALEFACCION

La calefacción del reactor se lleva a cabo mediante tres hornos tubulares independientes, dispuestos en serie, con un diámetro externo de 16 cm y una longitud total de 30 cm. Estos hornos presentan un orificio interior de 2 cm de diámetro a lo largo del cual se aloja el reactor. Cada horno consta de una resistencia de Nichrome-Khantal ( $500 \Omega$ ) dispuesta en el interior del refractario del horno, cuyas paredes externas son metálicas. Cada uno de estos hornos lleva acoplado, en su pared interna, un termopar de Chromel-Alumel conectado a su correspondiente controlador automático de temperatura (Plastomatic SCR o Ultra-Therm).

El control de la temperatura de reacción puede efectuarse mediante el termopar situado en la funda de vidrio en el interior del lecho catalítico o mediante el termopar situado sobre la pared interna del horno central, ya que éste es el más próximo a la zona de reacción.

### 3.3.4 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS

Los gases de salida del reactor pasan a través de un refrigerante de bolas por el que circula agua, que proviene de un baño de hielo y agua. Los productos que condensan son recogidos en dos recipientes de vidrio, sumergidos en otro baño similar, para evitar la evaporación de las fracciones más ligeras.

Los productos de reacción que no han condensado al atravesar el refrigerante son recogidos en una bureta de vidrio, con un diámetro interno de unos 3 cm y una longitud de 55 cm, que contiene una solución saturada de agua y NaCl para evitar la disolución parcial de los productos gaseosos. La entrada de gases a la bureta provoca el desplazamiento del agua hacia un depósito situado en la parte inferior de la misma. Una escala graduada permite la lectura del volumen de gas recogido en cada experimento.

### 3.3.5 SISTEMA DE DETERMINACION DE COQUE

Los gases de combustión del coque, principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con algo de  $\text{CO}$  si la combustión no es completa, salen del reactor durante el proceso de regeneración y atraviesan un lecho de drierita donde se adsorbe el vapor de agua que contienen. Posteriormente estos gases pasan a través de un lecho de  $\text{CuO}$ , que se encuentra alojado en el interior de un horno a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , en el cual el  $\text{CO}$  se oxida totalmente a  $\text{CO}_2$ . A continuación, todo el  $\text{CO}_2$  formado es adsorbido en un lecho de ascarita. Por diferencia de pesadas de los dos lechos, antes y después de la regeneración, puede calcularse el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$  formados durante la combustión del coque, de forma que sumando la cantidad de carbono e hidrógeno obtendremos el coque producido durante la reacción.

### 3.4 IDENTIFICACION Y ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Todos los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo utilizado ha sido un Hewlett Packard 6890 Series, equipado con dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID), conectados en serie. El FID se utilizó para el análisis de todos los productos de reacción, mientras que con el TCD se determinó únicamente el nitrógeno presente en la mezcla de productos gaseosos. Este cromatógrafo dispone de una electroválvula criogénica para la inyección de  $\text{CO}_2$  líquido, con el fin de obtener condiciones de temperatura subambiente y mejorar la separación de los productos detectados. Un integrador Hewlett Packard 6890 Series, conectado directamente al cromatógrafo, era el encargado de medir las áreas encerradas bajo los picos de los cromatogramas. Este integrador dispone de dos canales para la recogida simultánea de datos procedentes de los dos detectores.

La identificación de la mayor parte de los productos de craqueo de las n-parafinas se llevó a cabo mediante la adición de compuestos puros. Sin embargo, en el craqueo de

naftenos se tuvo que recurrir a la utilización de un espectrofotómetro de masas Fisons Instruments MD-800, debido a la gran variedad de productos de reacción.

### 3.4.1 ANALISIS DE PRODUCTOS GASEOSOS

La separación de los productos gaseosos se ha realizado mediante una columna capilar HP-1, suministrada por Hewlett-Packard, conectada a un TCD (para la determinación del nitrógeno) y a un FID, dispuestos en serie. Esta columna capilar de sílice fundida tiene una longitud de 100 m y posee un diámetro interno de 0.25 mm y un espesor de película de 0.50  $\mu\text{m}$ . Las condiciones de operación utilizadas durante el análisis de los productos gaseosos se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Condiciones de operación del cromatógrafo durante el análisis de los productos gaseosos.

Detector	Condiciones de análisis	
FID	Flujo de Helio (columna)	1 ml/min
	Flujo de Helio ( <i>make-up</i> )	25 ml/min
	Flujo de Hidrógeno	30 ml/min
	Flujo de Aire	450 ml/min
	Relación de split	1 : 150
	Temperatura del detector	300 °C
	Temperatura del inyector	250 °C
	Temperatura del gas auxiliar	100 °C
	Programa de temperaturas del horno	
	Temperatura inicial	-25 °C
	Tiempo inicial	25 min
Rampa de calentamiento	5 °C/min	
Temperatura final	70 °C	
Tiempo final	15 min	
TCD	Flujo de Helio ( <i>make-up</i> )	10 ml/min
	Temperatura del detector	200 °C
	Otros parámetros	(Ver FID)

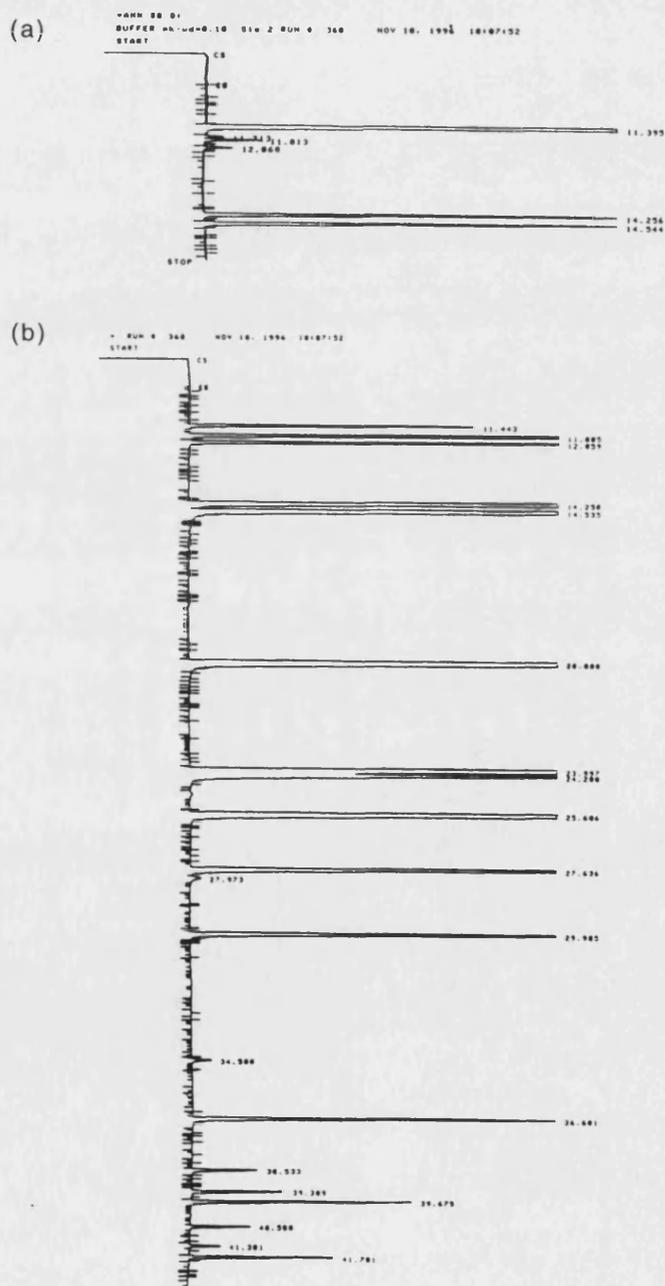
En estas condiciones de análisis, los tiempos de retención correspondientes a cada uno de los productos detectados en la fracción gaseosa se indican en la tabla 3.4. En esta tabla también se incluyen los valores del factor de respuesta másico del TCD, así como las sensibilidades relativas del FID propuestos en la bibliografía para cada uno de estos productos (Dietz, 1967), y que se utilizarán posteriormente en el cálculo del rendimiento de los productos gaseosos.

**Tabla 3.4** *Tiempos de retención ( $t_R$ ), factor de respuesta másico (WF) del TCD y sensibilidad relativa (SR) del FID, para los productos gaseosos.*

Producto	WF (TCD)	SR (FID)	$t_R$ (min) (TCD)	$t_R$ (min) (FID)
Nitrógeno	0.670	-	11.395	-
Metano	0.450	0.97	11.713	11.443
Etileno	0.585	1.02	11.813	11.805
Etano	0.590	0.97	12.068	12.059
Propileno	0.652	1.00	14.256	14.250
Propano	0.680	0.98	14.544	14.535
i-Butano		1.00		20.080
i-Buteno		1.00		23.997
1-Buteno		1.00		24.200
n-Butano		1.09		25.606
t-2-Buteno		1.00		27.636
c-2-Buteno		1.00		29.985
3-Metil-1-Buteno		1.00		34.580
i-Pentano		1.05		36.681
1-Penteno		1.00		38.533
2-Metil-1-Buteno		1.00		39.309
n-Pentano		1.04		39.675
t-2-Penteno		1.00		40.588
c-2-Penteno		1.00		41.301
2-Metil-2-Buteno		1.00		41.701

En la figura 3.2 se muestran, a modo de ejemplo, los cromatogramas correspondientes al análisis de los productos gaseosos obtenidos durante el craqueo de n-heptano.

**Figura 3.2** Cromatogramas del análisis correspondiente a los productos gaseosos: TCD (a), FID (b).



### 3.4.2 ANALISIS DE PRODUCTOS LIQUIDOS

Para el análisis de los productos líquidos se ha utilizado la misma columna capilar HP-1 que se empleó en la separación de los productos gaseosos, aunque en este caso conectada únicamente al FID. En la tabla 3.5 se muestran las condiciones de operación del cromatógrafo utilizadas durante el análisis de la fracción líquida de los productos de reacción.

**Tabla 3.5** Condiciones de operación del cromatógrafo durante el análisis de los productos líquidos.

Detector	Condiciones de análisis	
FID	Flujo de Helio (columna)	1 ml/min
	Flujo de Helio ( <i>make-up</i> )	25 ml/min
	Flujo de Hidrógeno	30 ml/min
	Flujo de Aire	450 ml/min
	Relación de split	1 : 150
	Temperatura del detector	300 °C
	Temperatura del inyector	250 °C
	Temperatura del gas auxiliar	100 °C
	Programa de temperaturas del horno	
	Temperatura inicial	20 °C
	Tiempo inicial	5 min
	Rampa de calentamiento	4 °C/min
	Temperatura final	200 °C
Tiempo final	15 min	

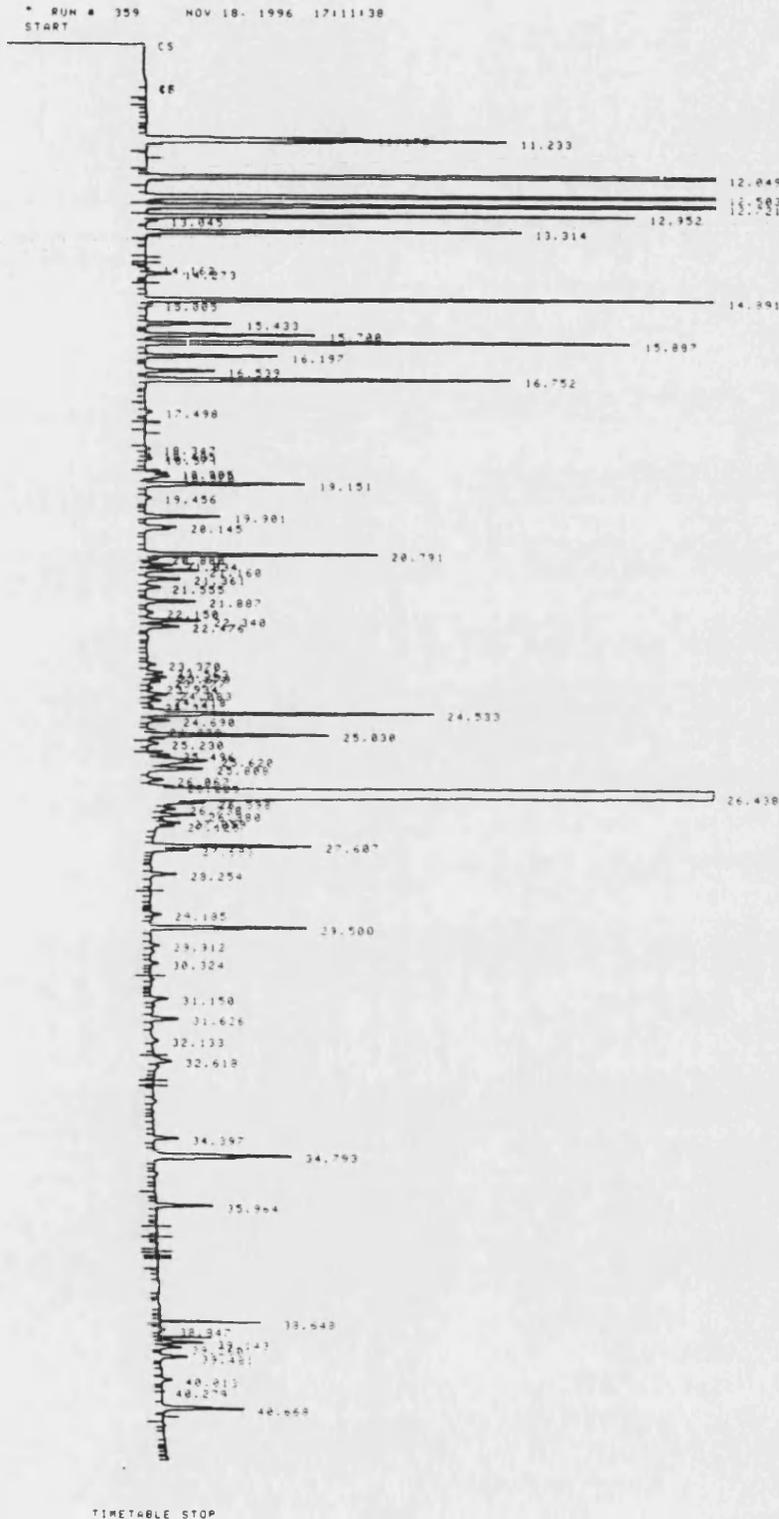
Por su parte, en la tabla 3.6 aparecen los productos líquidos identificados en el FID junto a los tiempos de retención correspondientes a las condiciones de análisis anteriormente citadas, y las sensibilidades relativas de este detector a dichos productos (Dietz, 1967), que después se utilizarán en el cálculo del rendimiento de los productos líquidos.

**Tabla 3.6** Tiempos de retención ( $t_R$ ) y sensibilidades relativas (SR) de los productos líquidos identificados en el FID.

Producto	SR (FID)	$t_R$ (min)	Producto	SR (FID)	$t_R$ (min)
Propileno	1.00	11.175	3,3-DimetilPentano	1.03	23.934
Propano	0.98	11.233	CicloHexano	1.01	24.218
i-Butano	1.00	12.049	2-MetilHexano	1.02	24.533
i-Buteno	1.00	12.503	2,3-DimetilPentano	0.99	24.690
1-Buteno	1.00	12.503	3-MetilHexano	1.02	25.030
n-Butano	1.09	12.721	Heptenos	1.00	25.496 - 25.808
t-2-Buteno	1.00	12.952	n-Heptano	1.00	26.438
c-2-Buteno	1.00	13.314	MetilcicloHexano	1.01	27.607
3-Metil-1-Buteno	1.00	14.273	Tolueno	1.07	29.500
i-Pentano	1.05	14.891	EtilBenceno	1.03	34.397
1-Penteno	1.00	15.433	m-, p-Xilenos	1.02	34.793
2-Metil-1-Buteno	1.00	15.700	o-Xileno	1.02	35.964
n-Pentano	1.04	15.887	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.99	37.453 ; 39.481
t-2-Penteno	1.00	16.197			40.668 ; 41.919
c-2-Penteno	1.00	16.539	n-Decano	1.00	41.030
2-Metil-2-Buteno	1.00	16.752	C <sub>9</sub> Olef./Naft. Arom.	1.00	43.853
2,2-DimetilButano	1.04	17.498	C <sub>10</sub> Aromáticos	1.00	44.863 - 45.328
2,3-DimetilButano	1.03	18.970	C <sub>10</sub> Olef./Naft. Arom.	1.00	45.958 ; 46.193
2-MetilPentano	1.05	19.151	C <sub>10</sub> Diolef. / Olef.+Naft. Arom.	1.00	48.814 - 49.083
3-MetilPentano	1.04	19.901	Decalina	1.00	47.364
n-Hexano	1.03	20.791	Tetralina	1.00	49.353
Hexenos	0.99	18.905 ; 20.145 20.880 - 21.887	Naftaleno	1.00	50.178
MetilcicloPentano	1.00	21.950	n-Dodecano	1.00	50.367
2,2-DimetilPentano	1.02	22.150	C <sub>11</sub> Olef./Naft. Arom.	1.00	50.523 ; 50.945
2,4-DimetilPentano	1.02	22.476			53.596 ; 54.643
2,2,3-TrimetilButano	1.00	22.800	Metilnaftalenos	1.00	55.254 ; 57.103
Benceno	1.12	23.679	C <sub>12</sub> Olef./Naft. Arom.	1.00	58.357

En la figura 3.3 se muestra un cromatograma correspondiente al análisis, en el detector de ionización de llama, de los productos líquidos obtenidos en el craqueo de n-heptano.

Figura 3.3 Cromatograma de un análisis de productos líquidos en el FID.



### 3.5 CALCULOS Y BALANCES

Los detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID) del cromatógrafo producen señales proporcionales a la cantidad de muestra detectada, la cual queda representada por el área encerrada bajo el pico del cromatograma, correspondiente a dicho componente, y registrada en el integrador. Estas áreas, sin embargo, deben ser corregidas mediante factores de respuesta que dependen del tipo de producto y del detector utilizado. Dichos factores de corrección son independientes de la temperatura, del tipo y flujo de gas portador y de la concentración de productos, teniendo un error de  $\pm 3\%$  (Dietz, 1967).

En el caso del detector de ionización de llama, cada área se debe dividir por la sensibilidad relativa del compuesto correspondiente (tablas 3.4 y 3.6) para obtener el área real:

$$A_{c_j} = \frac{A_j}{SR_j}$$

donde:

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

Cuando se utiliza un detector de conductividad térmica, la determinación del área real se realiza multiplicando el área del cromatograma de cada compuesto por el factor de respuesta másico correspondiente (tabla 3.4):

$$A_{c'_j} = A'_j \cdot WF_j$$

donde:

- $A'_j$       Área cromatográfica del compuesto j en el TCD
- $WF_j$     Factor de respuesta másico del compuesto j

$A_{c_j}$  Area corregida del compuesto j en el TCD

En el caso del análisis de los productos líquidos, la normalización de las áreas corregidas proporciona la fracción másica líquida de cada componente ( $\omega_j$ ):

$$\omega_j = \frac{A_{c_j}}{\sum_{j=1}^L A_{c_j}}$$

El número de moles de cada producto en la fracción líquida se determinó a partir de la fracción másica y el peso molecular correspondiente, teniendo en cuenta la cantidad de muestra líquida recogida en los recipientes de vidrio:

$$N_j = \frac{\omega_j \cdot M_L}{Pm_j}$$

donde:

$M_L$	Masa de productos líquidos recogida (g)
$Pm_j$	Peso molecular del compuesto j (g/mol)
$N_j$	Moles del compuesto j en el líquido

Dado que se había utilizado un FID para el análisis de los productos gaseosos, fue necesaria la determinación de la cantidad de nitrógeno presente en la muestra para poder calcular la fracción másica de cada uno de los componentes. La evaluación del nitrógeno se llevó a cabo utilizando un detector de conductividad térmica, como ya se comentó en el apartado 3.4.1.

La razón másica de nitrógeno, con respecto a otro componente tomado como referencia, se puede determinar para una muestra dada dividiendo el área corregida del nitrógeno por el área corregida del compuesto de referencia. Esta razón másica, determinada mediante el TCD, debe mantenerse en el análisis efectuado mediante el FID. De

esta forma, es posible la determinación del área hipotética del nitrógeno en el FID una vez conocida el área real del compuesto de referencia en este detector:

$$A_{C_{N_2}} = \frac{A'_{N_2} \cdot WF_{N_2}}{A'_{REF} \cdot WF_{REF}} \cdot \frac{A_{REF}}{SR_{REF}}$$

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

Al igual que sucedía con la fracción líquida, la normalización de las áreas corregidas, incluida la correspondiente al nitrógeno, proporciona directamente la fracción másica de cada componente en la fase gas.

El número de moles de cada producto en la fracción gaseosa se calculó a partir de la fracción másica y el peso molecular correspondiente, una vez conocida la masa de gas almacenada en la bureta. Esta cantidad puede calcularse a partir del número total de moles de gas, los cuales pueden determinarse aplicando la ecuación de los gases perfectos, conocido el volumen de gas recogido en la bureta:

$$n_j = \frac{\omega_j \cdot M_G}{Pm_j} = \frac{\omega_j}{Pm_j} \cdot \frac{n_T}{\sum_{j=1}^G \frac{\omega_j}{Pm_j}}$$

$$n_T = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

donde:

$M_G$	Masa de productos gaseosos (g)
$n_T$	Número total de moles de gas, calculados en las condiciones en las que se encuentra el gas en la bureta (25 °C, 1 atm)

El coque es el único producto de reacción que no puede ser evaluado por análisis cromatográfico, sin embargo su contribución debía ser cuantificada. A partir de las cantidades de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> retenidas en los lechos de drierita y ascarita, respectivamente, se determinó la cantidad de coque (C + H) formado durante la reacción.

El rendimiento molar de cada producto, definido como moles formados de dicho producto por cada 100 moles de reactante alimentado, se calculó aplicando la expresión:

$$R_{\text{mol}_j} (\%) = \frac{n_j + N_j}{N_K} \cdot 100$$

donde:

$n_j, N_j$	Moles del producto $j$ en las fracciones gas y líquida, respectivamente
$N_K$	Moles de reactante $K$ alimentados
$R_{\text{mol}_j}$	Rendimiento molar del producto $j$

El grado de conversión medio se calculó en términos de átomos de carbono, considerando la relación entre el número de átomos de carbono de los productos formados ( $N_{C_j}$ ) y el número de átomos de carbono del reactante alimentado ( $N_{C_K}$ ). La expresión utilizada para el cálculo de la conversión media ( $\bar{X}$ ) fue:

$$\bar{X} (\%) = \frac{\sum_{j=1; j \neq K}^s R_{\text{mol}_j} (\%) \cdot N_{C_j}}{N_{C_K}}$$

Las selectividades molares a cada producto de reacción, definidas como los moles de producto obtenidos por cada 100 moles de reactante reaccionado, fueron calculadas mediante la siguiente expresión:

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

Para determinar la bondad de los datos obtenidos experimentalmente se consideró el porcentaje en peso de la suma de todos los productos de reacción (líquidos, gases y coque) respecto a la masa de reactante K alimentado:

$$\text{Balance de Materia (\%)} = \frac{M_L + M_G + M_{\text{COQUE}}}{M_K} \cdot 100$$

De todos los experimentos llevados a cabo se rechazaron aquellos en los que se obtuvo un balance de materia inferior al 95%.

También se tuvieron en cuenta los balances atómicos de carbono e hidrógeno a partir de las selectividades molares a los distintos productos de reacción, aplicando las siguientes ecuaciones:

$$S_C = \sum_{j=1; j \neq K}^s (S_{\text{mol}_j} (\%) \cdot N_{C_j}) \cdot \frac{1}{100}$$

$$S_H = \sum_{j=1; j \neq K}^s (S_{\text{mol}_j} (\%) \cdot N_{H_j}) \cdot \frac{1}{100}$$

donde:

$S_C$	Selectividad atómica de carbono (átomos de C obtenidos por molécula de reactante reaccionada)
$S_H$	Selectividad atómica de hidrógeno (átomos de H obtenidos por molécula de reactante reaccionada)

Para el cálculo de la conversión media obtenida en cada experimento, así como de los distintos balances y de los rendimientos y selectividades molares de los productos de reacción, se utilizó una hoja de cálculo en la que se incluyeron todas las ecuaciones planteadas anteriormente. En la tabla 3.7 se muestra, a modo de ejemplo, la información obtenida utilizando dicha hoja de cálculo.

Tabla 3.7 Hoja de cálculo. Presentación de cálculos y balances.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	
<b>CRÁQUEO DE HIDROCARBUROS</b>																		
5	Reactante	n-HEPTANO			Qv reactante (mol/h)	6.61												
6	Catalizador	U37			F molar reactante (moles)	1.2536-05												
7	Massa reactante atm (g)	0			[C]m (mol/m <sup>3</sup> )	16.26												
8	Massa catalizador (g)	0.1000			[W] (g catalizador)	79.79												
9	Temperatura (°C)	450			[WHSV]1 (g cat/g react)	79.63												
10	T O S (s)	1592.5			[WHSV] (g react/g cat/h)	1.2559E-02												
11	catol (g cat/g react)	0.0600			Moles tot. Prod. Gaseo	1.9341E-02												
12	Volumen Prod. Gaseo (L)	489			Massa tot. Prod. Gaseo + N2 (g)	5.7801E-01												
13	Massa Prod. Líquido (g)	1.7853			Densidad reactante (g/ml)	0.684												
14					Pm reactante (atm)	100.21												
16	Experimento n°	U37-00-9			COQUE (C,H,N)													
17	Fecha	9.9.97			Lado Diarita (g H <sub>2</sub> O)	0.0047	moles H <sub>2</sub> O	2.6111E-04										
18					Lado Alcarita (g CO <sub>2</sub> )	0.0185	moles CO <sub>2</sub>	4.2045E-04										
19					gamma H <sub>2</sub>	5.2222E-04	moles H <sub>2</sub> (m)	5.2222E-04										
20					gamma C	5.0455E-03	moles C (m)	4.2045E-04										
21					Coque (at)	5.5677E-03	CM (m <sup>2</sup> ) =	0.8051										
22					Coke on catalyst (COC) (%)	5.5677												
23					Rendimiento máximo (%)	0.3784												
24																		
25																		
26																		
27																		
28																		
29																		
30																		
31																		
32																		
33																		
34																		
35																		
36																		
37																		
38																		
39																		
40																		
41																		
42																		
43																		
44																		
45																		
46																		
47																		
48																		
49																		
50																		
51																		
52																		
53																		
54																		
55																		
56																		
57																		
58																		
59																		
60																		
61																		
62																		
63																		
64																		
65																		
66																		
67																		
68																		
69																		
70																		
71																		
72																		
73																		
74																		
75																		
76																		
77																		
78																		
79																		
80																		
81																		
82																		
83																		
84																		
85																		
86																		
87																		
88																		
89																		
90																		
91																		
92																		
93																		
94																		
95																		
96																		
97																		
98																		
99																		
100																		
101																		
102																		
103																		
104																		
105																		
106																		
107																		
108																		
109																		
110																		
111																		
112																		

## 3.6 DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS

Todos los experimentos se realizaron bajo unas condiciones en las que sobre el proceso global no existió un control de las etapas físicas. Con la técnica experimental utilizada en esta investigación, no es previsible una influencia de la etapa de transferencia de materia externa sobre el proceso global de reacción, ya que el reactante no se diluye con ningún inerte. Por otra parte, se ha comprobado que para un tamaño de partícula comprendido entre 0.3 y 0.5 mm no tiene importancia la etapa de difusión interna (Orchillés, 1984).

Además, se llevó a cabo una serie de pruebas, previas a la obtención de datos experimentales, con el fin de fijar determinadas variables de operación como los tiempos de alimentación, el tiempo mínimo de regeneración o la influencia del craqueo térmico.

### 3.6.1 CAUDALES Y TIEMPOS DE ALIMENTACION

La bomba perfusora mediante la cual se alimenta el hidrocarburo reactante puede operar con 10 velocidades diferentes, correspondientes a 10 posiciones del selector, y puede utilizar tres jeringas de distinta capacidad (10, 20 ó 50 ml). Esto permite obtener 30 caudales de alimentación distintos que varían entre 0.19 y 601 ml/h.

En todos los experimentos de craqueo se ha utilizado únicamente la jeringa intermedia, con una capacidad de 20 ml, y se han seleccionado 5 caudales volumétricos de alimentación distintos, siendo éstos los correspondientes a las posiciones 5 - 9 del selector del perfusor. Estos caudales se muestran en la tabla 3.8.

Dado que la cantidad de reactante alimentada era siempre constante e igual a 2 gramos, para cada posición del perfusor los tiempos de alimentación dependían exclusivamente de la densidad del hidrocarburo en cuestión. Los tiempos de alimentación (TOS) se muestran también en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8** Caudales volumétricos ( $Q_L$ ) y tiempos de alimentación (TOS) para cada uno de los reactantes, en las distintas posiciones del perfusor (jeringa: 20 ml).

Posición	$Q_L$ (ml/h)	TOS (s)				
		n-Heptano	n-Decano	n-Dodecano	Tetralina	cis-Decalina
5	6.61	1593	1492	1455	1119	1214
6	16.50	638	597	583	448	486
7	33.00	319	299	291	224	243
8	66.10	159	149	146	112	121
9	165.00	64	59	58	45	49

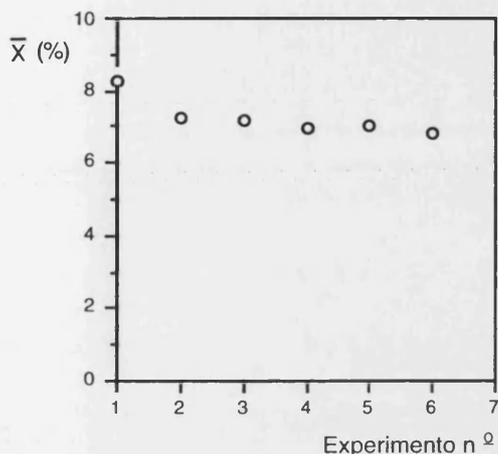
### 3.6.2 REGENERACION

Para poder determinar si el tiempo de regeneración empleado entre dos experimentos consecutivos era suficiente para quemar todo el coque depositado sobre el catalizador y restablecer su actividad, y para poder comprobar la estabilidad del catalizador en experimentos sucesivos se llevó a cabo una serie de 6 experimentos, a TOS constante, con la zeolita MCM-22 a 450 °C. Posteriormente se procedía a regenerarla con aire a 500 °C durante diferentes períodos de tiempo (comprendidos entre 4.5 y 14 horas).

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.4, donde también aparecen los tiempos de regeneración empleados antes de llevar a cabo cada experimento.

Se puede observar que aunque la actividad del catalizador disminuye de forma apreciable después de llevar a cabo el primer experimento de la serie (catalizador fresco), se mantiene aproximadamente constante durante los cinco experimentos siguientes, independientemente del tiempo empleado en la regeneración, siempre que éste sea superior a 4.5 horas.

**Figura 3.4** Conversiones medias ( $\bar{X}$ ) obtenidas en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita MCM-22 para los diferentes experimentos a TOS constante (TOS = 638 s; cat/oil = 0.025).



Exper. n <sup>o</sup>	Tiempo regeneración (h)	$\bar{X}$ (%)
1	-	8.28
2	4.5	7.24
3	14.0	7.14
4	4.5	6.98
5	6.0	7.00
6	6.0	6.82

Por ello, se puede deducir que un tiempo de regeneración de 4.5 horas es suficiente para que el catalizador no pierda su actividad durante el desarrollo de una serie de experimentos a cat/oil constante.

### 3.6.3 CRAQUEO TERMICO

En el estudio de cualquier proceso catalítico es necesario determinar la influencia de la reacción homogénea en el proceso de conversión del reactante. Para ello, se han realizado diversos experimentos sin introducir catalizador en el reactor, pero manteniendo las mismas condiciones de operación (masa de reactante introducida, tiempos de alimentación y temperatura) utilizadas en presencia de catalizador.

En la tabla 3.9 se muestra el grado de conversión medio obtenido para cada tiempo de reacción (TOS) durante el craqueo térmico de los reactantes utilizados en esta investigación, a diferentes temperaturas. Como puede observarse en dicha tabla, la extensión de la reacción homogénea depende de la temperatura y del reactante empleado.

Así, a medida que aumenta la temperatura de reacción o la longitud de la n-parafina se observa un aumento de la contribución de la reacción térmica, no siendo despreciable para una temperatura de 500 °C.

**Tabla 3.9** Conversión media ( $\bar{X}$ ) en el craqueo térmico de los distintos reactantes utilizados.

Reactante	T (°C)	TOS (s)	$\bar{X}$ (%)	Reactante	T (°C)	TOS (s)	$\bar{X}$ (%)
n-Heptano	450	1593	0.52	n-Dodecano	450	1455	1.20
		638	0.28			583	0.73
		319	0.19			291	0.40
		159	0.10			146	0.25
		64	0.08			58	0.14
	500	1593	2.01		500	1455	6.03
		638	1.12			583	2.92
		319	0.72			291	1.93
		159	0.50			146	1.08
		64	0.30			58	0.57
n-Decano	450	1492	0.67	Tetralina	450	1119	1.04
		597	0.30			448	0.72
		290	0.17			224	0.57
		149	0.12			112	0.61
		59	0.08			45	0.52
	500	1492	4.58	cis-Decalina	450	1214	0.28
		597	2.31			486	0.15
		290	1.34			243	0.20
		149	0.70			121	0.13
		59	0.37			49	0.12

Sin embargo, a 450 °C y en el caso más favorable para el craqueo térmico (máximo tiempo de alimentación y n-dodecano como reactante), el grado de conversión medio por craqueo térmico es tan sólo del 1.20%. Por ello, se puede afirmar que, en el caso de los hidrocarburos lineales, la reacción catalítica no viene afectada por las reacciones térmicas inherentes al dispositivo experimental si la temperatura de

operación es de 450 °C o inferior. Lo mismo sucede en el caso de los naftenos estudiados, ya que a esta temperatura la máxima conversión alcanzada es del 1.04% en el caso de la tetralina, la cual se puede considerar despreciable frente a la conversión obtenida en la reacción catalítica.

### 3.7 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

Todos los experimentos de craqueo con cada uno de los catalizadores estudiados se llevaron a cabo a presión atmosférica y a la temperatura de 450 °C. En cada uno de ellos se alimentó una cantidad constante de reactante e igual a 2 gramos. La relación entre la masa de catalizador introducida en el reactor y la masa de reactante alimentada (cat/oil) fue distinta para cada uno de los materiales utilizados, variando entre 0.0063 y 0.4000. Las distintas relaciones cat/oil se obtuvieron modificando la cantidad de catalizador en cada serie de experimentos.

Para una determinada relación cat/oil, se realizaba una serie de 5 experimentos con tiempos de alimentación (TOS) distintos, variando en cada uno de ellos la velocidad de alimentación del reactante. El primer experimento de la serie, correspondiente al mayor TOS, siempre se repetía por considerar que el catalizador podría haber perdido parte de su actividad y no haberla recuperado durante la regeneración.

Durante el transcurso de la reacción el catalizador se desactivaba por la formación de coque sobre él, por lo que entre dos experimentos consecutivos de una misma serie se procedió a su regeneración.

A continuación se comentarán más detenidamente las distintas etapas en que consta la realización de una serie de experimentos a cat/oil constante.

### 3.7.1 ACTIVACION Y ACONDICIONAMIENTO

La cantidad de catalizador deseada, con un tamaño de partícula entre 0.3-0.5 mm, se mezcla con 5 gramos de esferas de vidrio (0.75 - 1 mm) y se introduce en el reactor, de forma que el lecho catalítico formado queda soportado por la placa porosa. La zona superior del reactor se rellena con anillos Rasching. Una vez preparado el reactor se instala en el interior del horno de calefacción y se conectan las resistencias eléctricas.

El proceso de acondicionamiento del catalizador se lleva a cabo aumentando progresivamente la temperatura del reactor, bajo un flujo constante de nitrógeno (60 ml/min). De esta forma no sólo se consigue llevar el catalizador a las condiciones de reacción sino, también, eliminar el agua que pudiera quedar adsorbida sobre él. El programa de temperaturas, controlando desde la pared interior del horno, es el siguiente:

- Aumentar la temperatura hasta 150 °C y mantener 15 minutos.
- Aumentar la temperatura hasta 300 °C y mantener 45 minutos.
- Aumentar la temperatura hasta 450 °C y mantener 60 minutos.

### 3.7.2 PURGA Y REACCION

Una vez finalizado el proceso de acondicionamiento, se pasa a controlar la temperatura del sistema con el termopar ubicado en el interior del lecho catalítico para obtener una medida más exacta y un control más rápido de la temperatura de reacción.

Posteriormente se procede a la purga del sistema con nitrógeno durante 15 minutos, haciendo pasar a través del reactor un caudal de 60 ml/min.

Cuando se ha estabilizado la temperatura en el valor deseado, se concluye el proceso de purga y se comprueba la ausencia de fugas en el sistema. Una vez hecha la

comprobación se lleva a cabo la reacción alimentando una cantidad fija de reactante con un caudal constante, que vendrá fijado por la posición del perfusor (tabla 3.8).

El hidrocarburo se vaporiza al entrar por la zona superior del reactor, alcanzando la temperatura de reacción antes de llegar al lecho catalítico. Una vez allí, reacciona sobre el catalizador, pasando los gases de salida a través del refrigerante. Los productos de reacción que condensen en éste se recogen en los recipientes de vidrio, mientras que los gases que no han condensado se almacenan en una bureta.

### 3.7.3 ARRASTRE DE PRODUCTOS

Al finalizar la reacción, se detiene la alimentación del hidrocarburo y se limpia el sistema con nitrógeno durante 10 minutos, de manera que el reactante y los productos de reacción que han quedado adsorbidos sobre la superficie del catalizador o retenidos en el reactor son arrastrados hacia el refrigerante, y recogidos junto a los demás productos.

Posteriormente se mide el volumen total de gas (nitrógeno y productos gaseosos) almacenado en la bureta y se pesan los líquidos recogidos en los recipientes de vidrio.

### 3.7.4 REGENERACION

Después de cada experimento es necesaria la regeneración del catalizador para quemar el coque depositado sobre él durante la reacción. Este proceso se lleva a cabo haciendo pasar, a través del reactor, un caudal de aire de 50 ml/min, a una temperatura de 500 °C y durante un tiempo mínimo de 4 horas y media. Durante este proceso se conecta la salida del reactor a un lecho de drierita y a otro posterior de ascarita en los cuales quedan retenidos, respectivamente, el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> producidos por la combustión del coque.

---

## ***4. RESULTADOS Y DISCUSION***

---

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Como ya se ha comentado en el capítulo de la introducción, en el craqueo de hidrocarburos sobre zeolitas ácidas tienen una gran importancia, desde el punto de vista tanto de la actividad como de la selectividad, las características estructurales de estos catalizadores. En aquéllos que poseen canales con tamaño de poro grande (12 MR) se favorece la conversión de moléculas voluminosas, influyendo en la actividad del catalizador para la reacción de craqueo, mientras que la presencia de canales de poro medio (10 MR) juega un papel más determinante en la distribución de productos y, por tanto, en la selectividad. También la existencia de una estructura tri- o unidireccional facilita, en mayor o menor medida, la difusión tanto de reactantes hacia los centros ácidos como de productos hacia el exterior del cristal. Otro factor, también a tener en cuenta, puede ser la rectitud o sinuosidad de los canales de las zeolitas, ya que la presencia de canales tortuosos puede impedir la rápida difusión de las moléculas, favoreciendo la consecución de reacciones posteriores a la de craqueo y, por tanto, afectando a la distribución de productos.

Dadas las propiedades, tanto de actividad como de selectividad, que confieren los canales de poro grande y medio, respectivamente, parece muy interesante la conjunción de ambos tipos de canales en una única estructura zeolítica. Así pues, recientemente han sido sintetizadas varias zeolitas que cumplen esta particularidad, aunque cada una de ellas con una singular configuración. Entre éstas cabe destacar a la MCM-22, la NU-87, la NU-86 y la CIT-1.

A continuación, se van a comentar brevemente las características estructurales de las zeolitas empleadas en la presente investigación. Una parte de ellas se utiliza

comercialmente y pertenece a las denominadas zeolitas de poro grande (USY, beta y mordenita) o de poro medio (ZSM-5), mientras que el resto corresponde a nuevos materiales, algunos de los cuales incluyen en su estructura ambos tipos de poros, ya sean independientes entre sí (MCM-22) o interconectados (CIT-1, NU-86 y NU-87). Otras nuevas estructuras zeolíticas estudiadas poseen exclusivamente un sistema de canales unidireccional, tanto de poro grande (SSZ-24 e ITQ-4) como de poro medio (ferrierita), con particularidades distintas a las que presentan las zeolitas comentadas al comienzo de este párrafo.

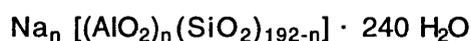
Posteriormente se estudiará el comportamiento catalítico de cada una de ellas en la reacción de craqueo de un compuesto parafínico puro, el n-heptano, con el fin de poder elegir aquella que, desde el punto de vista de la reformulación de combustibles, posea las mejores cualidades como posible futuro aditivo de los catalizadores de craqueo utilizados en las unidades FCC. Dado que estos aditivos han de intervenir sobre los productos de la fracción gasolina, revalorizándolos, en esta investigación se ha utilizado como reactante un compuesto típico perteneciente a dicha fracción. Además, el n-heptano posee un tamaño suficientemente grande como para poder experimentar diferentes tipos de craqueo, así como isomerización, ciclización, etc., en presencia de catalizadores ácidos. Los datos obtenidos en el craqueo de n-heptano sobre las diferentes zeolitas se van a estudiar desde el punto de vista de la selectividad a determinados productos implicados en la reformulación de la gasolina y, también, de la actividad del catalizador para esta reacción, intentando en ambos casos, correlacionar los resultados obtenidos con sus correspondientes características estructurales y físico-químicas.

A continuación, una vez elegido el catalizador que, en base a los resultados de selectividad, presente un comportamiento interesante y prometedor como aditivo de los catalizadores de craqueo de las unidades FCC, se estudiará de una forma más exhaustiva su comportamiento catalítico en el craqueo de otros compuestos puros, tales como parafinas de cadena más larga y naftenos, todos ellos presentes en la formulación de un gasoil.

## 4.1 CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS

### 4.1.1 ZEOLITA Y

La zeolita Y es una zeolita sintética, isoestructural con la zeolita natural faujasita. Actualmente es la zeolita con mayor aplicación industrial desde el punto de vista de la catálisis y constituye el principal componente de los catalizadores de las unidades de craqueo FCC. Su composición química general por celda unitaria, en forma sódica, es:



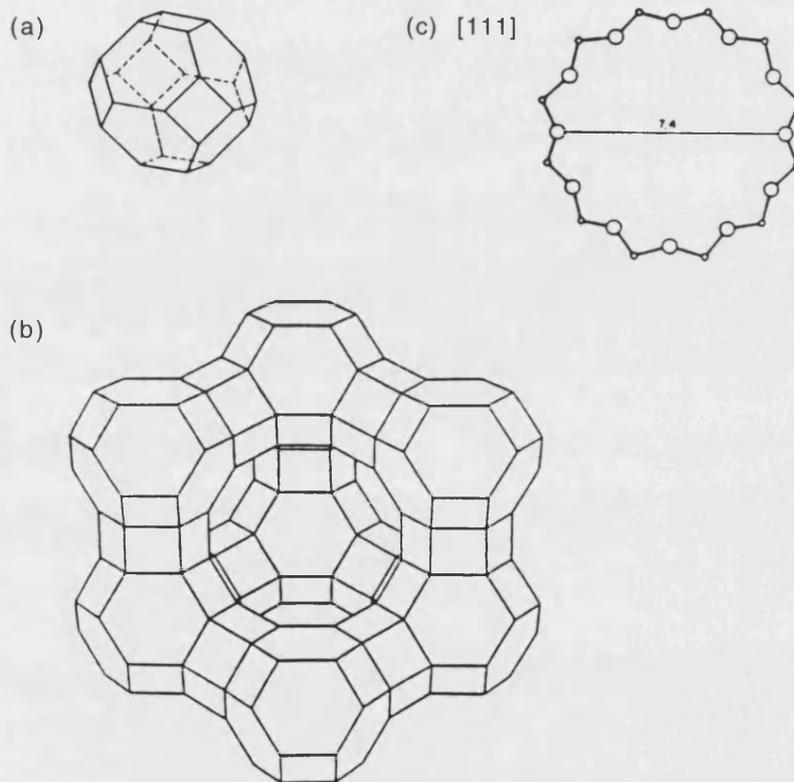
La estructura básica de este catalizador consiste en una distribución tridimensional de tetraedros de  $\text{T}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ , unidos por átomos de oxígeno comunes formando cubooctaedros truncados, denominados unidades de sodalita (cajas  $\beta$ ), de 4.5 Å de diámetro. Cada una de ellas contiene 24 iones de silicio y aluminio y 36 iones de oxígeno, determinando seis caras cuadradas y ocho caras hexagonales (figura 4.1 a). Las unidades de sodalita se unen entre sí por cuatro de sus ocho caras hexagonales a través de átomos de oxígeno comunes (prismas hexagonales), dando lugar a un sistema de canales tridimensionales que conectan poliedros formando grandes cavidades, denominadas supercavidades (cajas  $\alpha$ ), de 12 Å de diámetro interno (figura 4.1 b).

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

- Un sistema formado por la unión de supercavidades  $\alpha$ , al cual se puede acceder a través de anillos de 12 átomos de oxígeno, de 7.4 Å de diámetro (cuatro entradas en cada supercavidad) (figura 4.1 c).
- Otro sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas de sodalita y prismas hexagonales, al cual se accede a través de anillos de 6 átomos de oxígeno (caras hexagonales de las unidades de sodalita), de 2.2 Å de diámetro.

Debido a su pequeño tamaño de poro, este segundo sistema de canales es prácticamente inaccesible a casi todas las moléculas orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, el primer sistema de canales es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de una gran variedad de moléculas, lo cual explica su amplia utilización industrial como catalizador en procesos de refino.

**Figura 4.1** Estructura de la zeolita Y: unidades de sodalita (a), supercavidades  $\alpha$  (b), sección transversal de los poros de 12 MR, según [111] (c).



Como ya se ha comentado anteriormente, la forma sódica de las zeolitas resulta inactiva para las reacciones de craqueo, siendo necesaria la generación de centros ácidos fuertes en la superficie del catalizador. Además, la estabilidad de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas se incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, esto es, al aumentar la relación Si/Al

estructural (McDaniel & Maher, 1968; 1976; Ogata & col., 1985; Camblor & col., 1989). Por todo ello, resulta necesario trabajar con zeolitas HY de alta relación Si/Al, aunque directamente de síntesis sólo se obtienen relaciones entre 2 y 3.2 (Camblor & col., 1989). Por ello, la desaluminización se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas para la modificación de las zeolitas (Szostak, 1991). Los métodos de desaluminización más empleados son el tratamiento con vapor o ultraestabilización (USY) (McDaniel & Maher, 1966; 1968; Kerr, 1968; Ward, 1970) o el tratamiento químico con haluros de silicio, como  $\text{SiCl}_4$  (Beyer & Belenykaja, 1980; Chang, 1981) o  $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$  (Skeels & Breck, 1983; Breck & col., 1985), o con agentes quelantes como EDTA (Kerr, 1967; 1968; McDaniel & Maher, 1974).

Independientemente del método de desaluminización empleado, en la zeolita se produce una disminución del tamaño de celda a medida que aumenta la relación Si/Al, como consecuencia de la diferente longitud de los enlaces Al-O y Si-O (O'Keefe & Hyde, 1981). En el caso de la zeolita Y, algunos investigadores han relacionado el número de aluminios por celda unidad ( $N_{\text{Al}}$ ) con el parámetro de celda  $a_0$  (sistema cúbico) de la zeolita. Las correlaciones empíricas más utilizadas son:

$$N_{\text{Al}} = 115.2 \cdot (a_0 (\text{Å}) - 24.191) \quad \text{Si/Al} < 3 \quad (\text{Breck \& Flanigen, 1968})$$

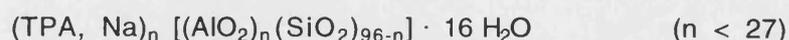
$$N_{\text{Al}} = 112.4 \cdot (a_0 (\text{Å}) - 24.233) \quad \text{Si/Al} > 3 \quad (\text{Fichtner-Schmittler \& col., 1984})$$

#### 4.1.2 ZEOLITA ZSM-5

La zeolita ZSM-5 (*Zeolite Synthetic Mobil-5*), también denominada MFI (*Mobil Five*), es una zeolita sintética, sin equivalente natural, que fue descrita por primera vez por Argauer y Landolt (1972) de la Mobil Oil Co.

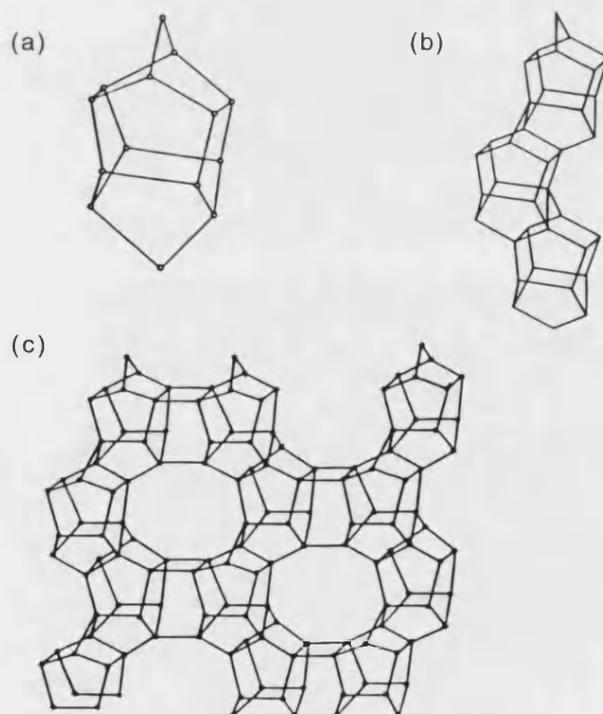
Esta zeolita, perteneciente a la familia pentasil, se caracteriza por su elevado contenido en silicio, ya que ha sido sintetizada con relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desde

aproximadamente 20 hasta valores superiores a 8000 (Argauer & Landolt, 1972; Dwyer & Jenkins, 1976). La composición química por celda unitaria de la ZSM-5, en forma sódica, puede expresarse como:



La estructura de la ZSM-5 (Kokotailo & col., 1978) se obtiene a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros  $\text{T}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  (figura 4.2 a). La asociación de estas unidades conduce a cadenas (figura 4.2 b) que al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (figura 4.2 c). La combinación de estas láminas crea la estructura tridimensional de las zeolitas.

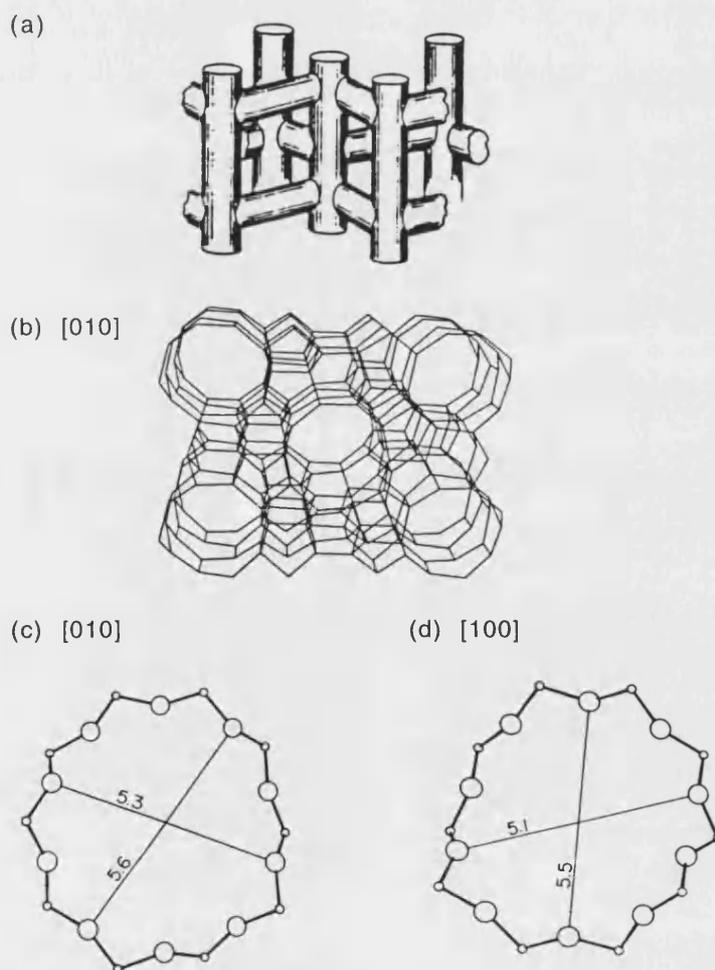
**Figura 4.2** Construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5: unidades (a), cadenas (b), láminas (c).



Esta zeolita, de simetría ortorrómbica ( $a = 20.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.9 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.4 \text{ \AA}$ ), presenta un sistema bidireccional de canales interconectados, uno de los cuales es

rectilíneo y el otro sinusoidal (figura 4.3 a), a los cuales se accede por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno (figura 4.3 b). Los canales rectilíneos poseen aberturas casi circulares ( $5.6 \cdot 5.3 \text{ \AA}$ ) y son paralelos al eje  $b$  (figura 4.3 c), mientras que los canales sinusoidales se disponen a lo largo del eje  $a$  y poseen poros elípticos de dimensiones  $5.5 \cdot 5.1 \text{ \AA}$  (figura 4.3 d) (Derouane & Gabelica, 1980; Meier & col., 1996).

**Figura 4.3** Estructura de la zeolita ZSM-5 (a); representación tridimensional, según  $[010]$  (b); sección transversal de los poros de 10 MR paralelos a  $[010]$  (c) y  $[100]$  (d).

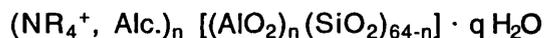


Las intersecciones de los canales son, probablemente, las zonas donde se encuentran localizados los centros ácidos fuertes y, por tanto, la actividad catalítica de la ZSM-5 (Dejaifve & col., 1980; Jacobs & col., 1982).

La ZSM-5 posee, debido a su alta relación Si/Al, una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica. Además, dadas las dimensiones de sus poros, presenta unas propiedades únicas de selectividad de forma. Por todo ello, esta zeolita ha encontrado una gran aplicación no sólo en la industria del refino, sino también en petroquímica y química fina (Vaughan, 1980; Chen & col., 1989). Así pues, la ZSM-5 se utiliza comercialmente en la obtención de combustibles sintéticos (conversión de metanol a gasolina) (Meisel & col., 1976; Chang & Silvestri, 1977), en el refino de petróleo (desparafinado de destilados) (Chen & col., 1977) y en la industria petroquímica (isomerización de xilenos, desproporciónación de tolueno, obtención de etilbenceno) (Chen & Garwood, 1978). Actualmente también se utiliza como aditivo de los catalizadores de craqueo FCC para aumentar el octanaje de la gasolina (Corbett, 1985), así como para producir fracciones olefínicas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> de gran importancia en la reformulación de combustibles.

#### 4.1.3 ZEOLITA BETA

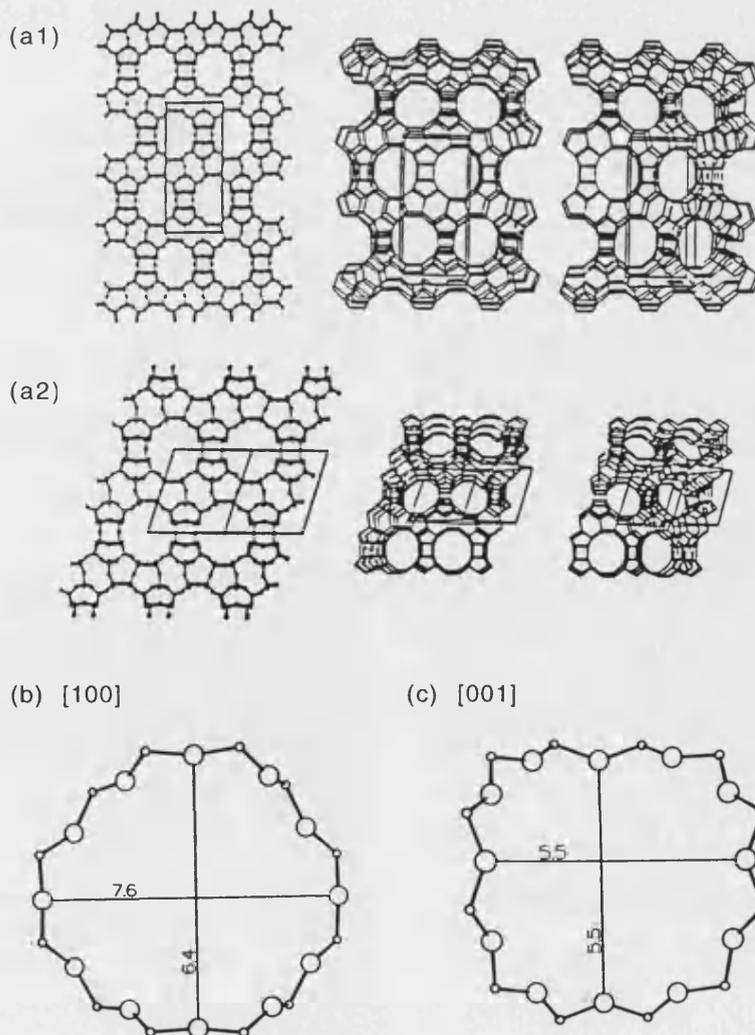
La beta es una zeolita sintética, de poro grande, que puede ser obtenida con un amplio intervalo de relaciones Si/Al (entre 5 y 100), directamente de síntesis (Wadlinger & col., 1967; Rosinski & col., 1982; Pérez-Pariente & col., 1987). Su composición química por celda unidad se puede expresar como:



La zeolita beta presenta una estructura bastante compleja (Treacy & Newsam, 1988; Newsam & col., 1988; Higgins & col., 1988), formada por dos polimorfos denominados A y B, tetragonal y monoclinico respectivamente (figura 4.4 a), combinados de forma desordenada y en diferentes proporciones. Los dos polimorfos poseen un sistema

tridireccional de tres tipos de canales, abiertos a través de anillos de 12 átomos de oxígeno, de sección elíptica y perpendiculares entre sí, coincidiendo con las direcciones de los ejes cristalográficos. Los dos canales paralelos a los ejes  $a$  y  $b$  son rectos, y el paralelo al eje  $c$  es algo más tortuoso. Los canales presentan unas aberturas de poro para las caras  $[100]$  y  $[010]$  de  $7.3 \cdot 6.0 \text{ \AA}$  (polimorfo A) y de  $7.3 \cdot 6.8 \text{ \AA}$  (polimorfo B) (figura 4.4 b), mientras que la cara  $[001]$  presenta un diámetro de poro de  $5.6 \cdot 5.6 \text{ \AA}$  (polimorfo A) y de  $5.5 \cdot 5.5 \text{ \AA}$  (polimorfo B) (figura 4.4 c).

**Figura 4.4** Representación de la estructura de los polimorfos A (a1) y B (a2) en la zeolita beta; sección transversal de los poros de 12 MR, según  $[100]$  (b) y  $[001]$  (c).



A diferencia de la zeolita Y, la estructura de la beta no presenta supercavidades y la intersección de sus canales, en la que sólo coinciden dos y no tres como en aquélla, crea unas cavidades con diámetros que pueden variar entre 9 y 10 Å.

La alta relación Si/Al le confiere a esta zeolita una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica. Además, posee centros ácidos más fuertes que los de la zeolita HY (Corma & col., 1988 [b]; Hedge & col., 1989) y con mayor actividad por centro (TON, *Turnover Number*) para el craqueo de alcanos de cadena corta (Corma & col., 1987 [a]). También resulta muy interesante, desde el punto de vista de la reformulación de la gasolina, la baja capacidad de transferencia de hidrógeno que presenta (Corma & col., 1987 [a]; Bonetto & col., 1992 [a]). Este catalizador ha demostrado ser activo en el craqueo de gasoil, aumentando el rendimiento de la fracción gaseosa y olefínica (Bonetto & col., 1992 [a]).

#### 4.1.4 ZEOLITA MORDENITA

La mordenita es una zeolita sintética, isoestructural con la zeolita natural del mismo nombre (Raatz & col., 1985), y presenta la siguiente composición química por celda unidad:

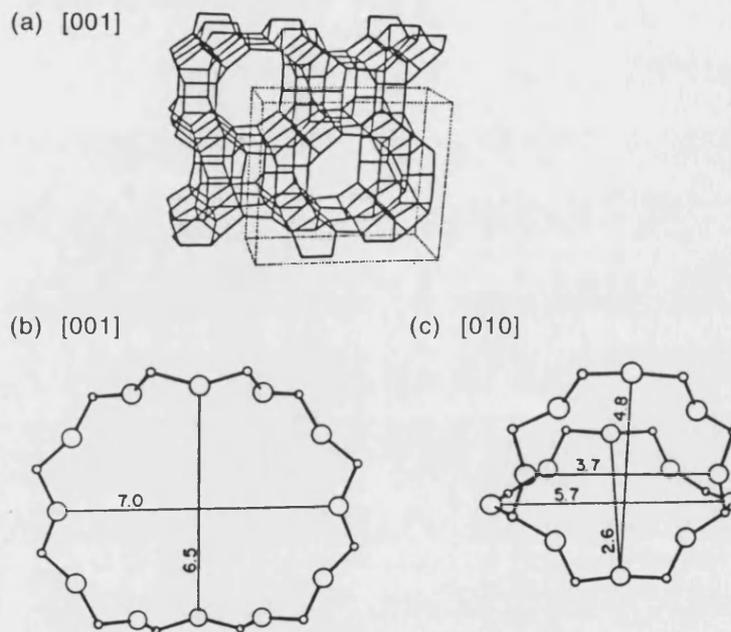


Esta zeolita puede ser sintetizada con relaciones Si/Al  $\geq 5$ , lo cual la hace muy resistente a tratamientos térmicos.

En la figura 4.5 se muestra la estructura de la zeolita mordenita, de simetría ortorrómbica ( $a = 18.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5 \text{ \AA}$ ), y que presenta un sistema de canales de poro grande delimitados por 12 tetraedros, de sección elíptica ( $6.5 \cdot 7.0 \text{ \AA}$ ) y unidireccionales. Además, también posee otro sistema monodireccional de canales, perpendicular al anterior, formado por anillos de 8 átomos de oxígeno ( $2.6 \cdot 5.7 \text{ \AA}$ ) (Meier & col., 1996). Este último sistema de canales es lo suficientemente estrecho como para impedir la difusión de moléculas de hidrocarburos a través de él. La intersección de

los canales de 8 miembros con los de 12 va a producir un ensanchamiento efectivo de éstos últimos, creando un efecto de canal lobulado.

**Figura 4.5** Representación tridimensional de la estructura de la zeolita mordenita (a) y sección transversal de los poros de 12 MR, según [001] (b) y de 8 MR, según [010] (c).

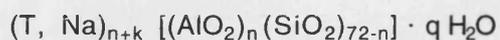


La mordenita se utiliza a escala industrial en la hidroisomerización de las fracciones  $C_5 - C_6$  (Maxwell & Stork, 1991), habiendo demostrado también su elevada selectividad en la alquilación de poliaromáticos con propileno (Corma, 1995).

#### 4.1.5 ZEOLITA MCM-22

La zeolita MCM-22 es una zeolita sintética sin equivalente natural, cuya estructura ha sido propuesta recientemente (Leonowicz & col., 1994) y se muestra en la figura 4.6.

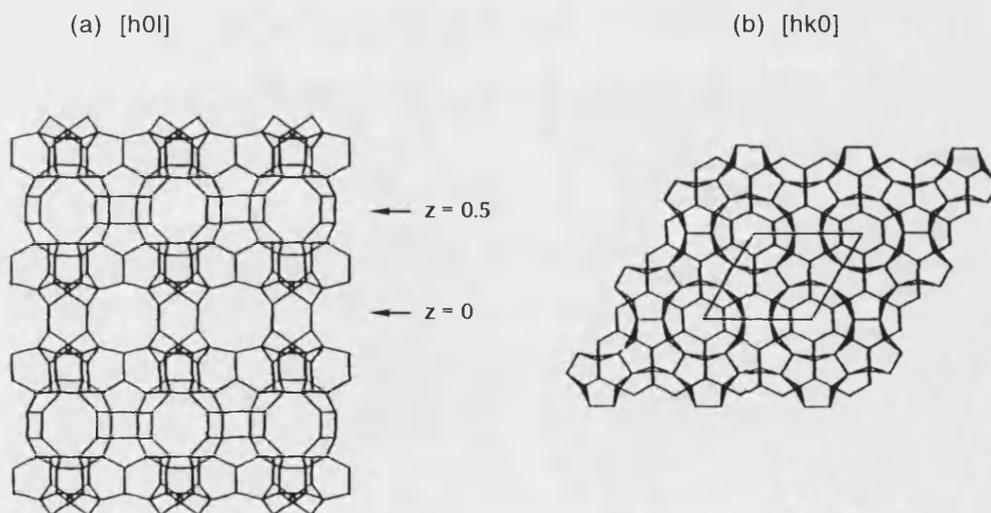
Esta zeolita puede sintetizarse con altas relaciones Si/Al, aproximadamente entre 15 y 50 (Corma & col., 1995), presentando la siguiente composición química por celda unidad:



donde  $1.4 \leq n \leq 5$  y  $k < 8.4$ .

La estructura de esta zeolita presenta geometría hexagonal ( $a = 14.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.9 \text{ \AA}$ ) con dos sistemas de poros, independientes entre sí, a los que se accede a través de anillos delimitados por 10 tetraedros. Uno de estos sistemas, bidimensional, está compuesto por canales sinusoidales con anillos de 10 átomos de oxígeno. El otro sistema está formado por supercavidades, definidas por anillos de 12 miembros, y de dimensiones  $7.1 \cdot 7.1 \cdot 18.2 \text{ \AA}$ . Estas cavidades se encuentran conectadas longitudinalmente por anillos dobles de 6 especies T-O, y lateralmente por anillos de 10 átomos de oxígeno.

**Figura 4.6** Modelo de la estructura de la zeolita MCM-22, proyectada según los planos  $[h0l]$  (a) y  $[hk0]$  (b).



Debido a la presencia de estos dos tipos de canales independientes, este catalizador va a mostrar un comportamiento intermedio entre el de las zeolitas de poro grande y de poro medio, tal y como se ha demostrado en la isomerización de m-xileno y en el craqueo de n-decano (Corma & col., 1994 [a]), así como en la alquilación de tolueno con distintos alcoholes (Corma & col., 1996 [b]). Este catalizador parece bastante prometedor cuando se utiliza como aditivo en el craqueo de gasoil, ya que aunque es menos activo que la ZSM-5, genera menos gas seco y los productos poseen una mayor relación  $C_4^*/C_4$  y  $C_3^*/C_3$  (Corma & Martínez-Triguero, 1997).

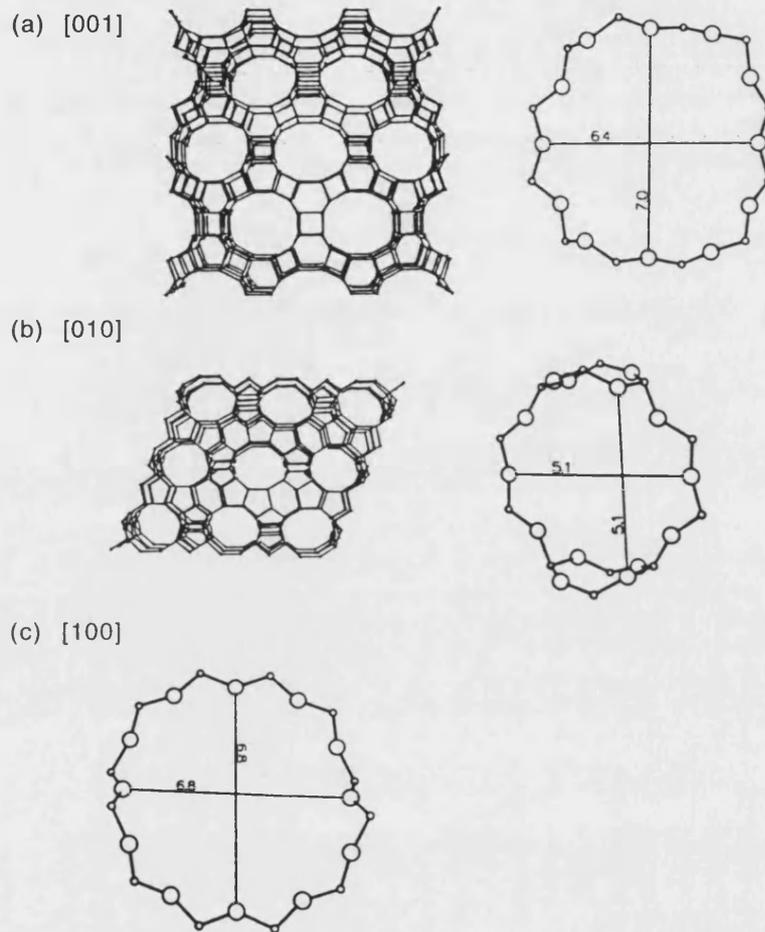
#### 4.1.6 ZEOLITA CIT-1

Los borosilicatos CIT-1 y SSZ-33, y el aluminosilicato SSZ-26, recientemente sintetizados (Lobo & col., 1993; Lobo & col., 1994; Lobo & Davis, 1995) son tres tamices moleculares que poseen un sistema tridimensional de canales entrecruzados, formados por anillos de 10 ( $5.1 \cdot 5.1 \text{ \AA}$ ) y 12 tetraedros ( $6.8 \cdot 6.8 \text{ \AA}$  y  $6.4 \cdot 7.0 \text{ \AA}$ ). El canal de poro medio es paralelo al eje [010], mientras que cada uno de los de poro grande se extiende a lo largo de las direcciones [100] y [001], respectivamente (Meier & col., 1996).

Sus estructuras se obtienen al combinar, en distintas proporciones, dos formas polimórficas: una ortorrómbica y otra monoclinica. La estructura de la CIT-1 se corresponde con la del polimorfo monoclinico puro ( $a = 22.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 68.89^\circ$ ) (Lobo & Davis, 1995). En la figura 4.7 se muestra la estructura de esta zeolita.

Todas estas nuevas estructuras zeolíticas se han sintetizado con elevadas relaciones  $\text{SiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3$  ( $\text{T} = \text{Al}$  ó  $\text{B}$ ). En este trabajo se ha utilizado una CIT-1 modificada, en forma alumínica, la cual se ha demostrado que es activa en el craqueo de n-butano (Lobo & Davis, 1995).

**Figura 4.7** Representación tridimensional de la estructura de la zeolita CIT-1 y sección transversal de sus canales según los ejes [001] (a), [010] (b) y [100] (c).



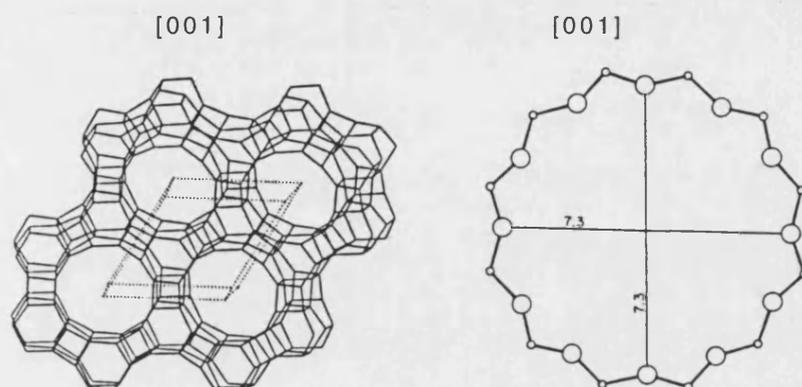
#### 4.1.7 ZEOLITA SSZ-24

La SSZ-24 es una zeolita altamente silíceas, isoestructural con el aluminiofosfato  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (Meier & col., 1996; Bialek & col., 1991).

Este tamiz molecular fue sintetizado por primera vez por Zones y colaboradores (Zones, 1987; Van Nordstrand & col., 1988) en su forma silíceas pura, aunque posteriormente se han desarrollado otras formas de síntesis distintas (Lobo & Davis,

1994) que permiten la incorporación de átomos de boro en la estructura, los cuales pueden ser eliminados y, posteriormente, sustituidos por átomos de Al, creando la forma aluminica de este catalizador.

**Figura 4.8** Estructura de la zeolita SSZ-24.



La estructura de esta zeolita posee simetría hexagonal ( $a = 13.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.48 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ) y presenta un sistema de canales cilíndricos unidimensionales, de sección uniforme, con un diámetro de poro de  $7.3 \text{ \AA}$ , perpendicular a la dirección  $[001]$  y rodeada por anillos de 12 miembros (figura 4.8).

#### 4.1.8 ZEOLITA NU-86

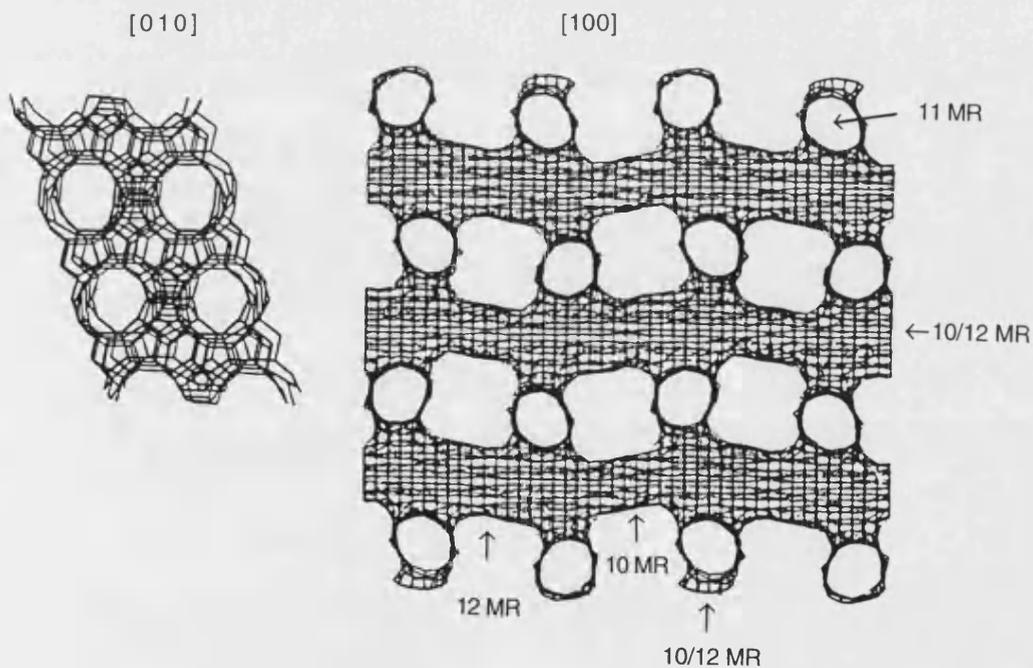
La NU-86 es una nueva zeolita sintética, altamente silíceas (Caschi, 1992), con una estructura tridimensional conteniendo canales con poros definidos por anillos de 10, 11 y 12 átomos de oxígeno (Shannon, 1992; Caschi & col., 1992).

Se puede considerar que la estructura de la NU-86 resulta de la combinación desordenada de dos polimorfos, siendo uno de ellos ortorrómbico ( $a = 12.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.3 \text{ \AA}$ ,

$c = 25.1 \text{ \AA}$ ) y el otro, monoclinico ( $a = 12.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 26.4 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 108.26^\circ$ ) (Shannon & col., en prensa).

Esta zeolita posee una topología con un sistema de poros único. En su estructura posee tres tipos de canales, conectados entre sí. Dos de estos canales son rectos y el tercero es sinusoidal. Uno de los canales rectos posee poros con anillos de 11 miembros, mientras que los otros dos canales contienen anillos de 10 y 12 miembros alternados. En la figura 4.9 se puede ver con más claridad la compleja estructura de esta zeolita.

**Figura 4.9** Esquema de la estructura de la zeolita NU-86.



Aunque se puede acceder mediante aberturas de 12 átomos de oxígeno, la difusión hacia el interior de esta zeolita viene controlada por la presencia de poros con anillos de 11 y 10 miembros, perpendiculares a las direcciones [100] y [010], y con dimensiones de  $6.2 \cdot 5.5 \text{ \AA}$  y  $5.7 \cdot 5.7 \text{ \AA}$ , respectivamente. El tamaño de los anillos de 10 átomos de oxígeno del canal sinusoidal es ligeramente inferior, siendo de  $4.8 \cdot 5.8 \text{ \AA}$ .

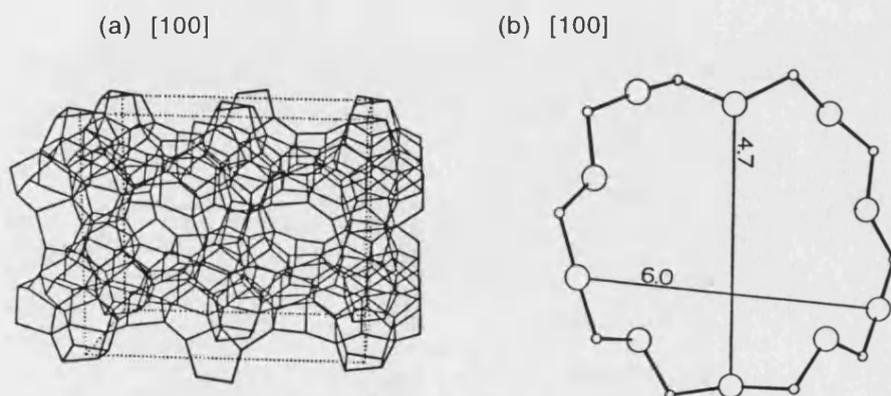
#### 4.1.9 ZEOLITA NU-87

La zeolita NU-87 es una zeolita sintética de poro medio y elevado contenido en silicio (Casci & Steward, 1990).

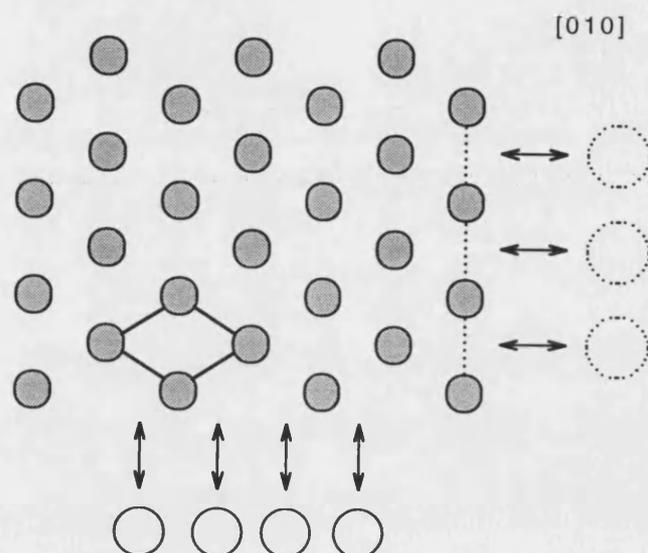
La estructura de esta zeolita, de simetría monoclinica ( $a = 14.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.1 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 152^\circ$ ), presenta un sistema bidimensional de canales definido por anillos de 10 átomos de oxígeno (Shannon & col., 1991). En primer lugar, esta zeolita posee un sistema unidireccional de canales paralelos a la dirección  $[100]$  (figura 4.10 a), con aberturas formadas por anillos con 10 tetraedros y con un diámetro de  $4.6 \cdot 6.2 \text{ \AA}$  y  $4.8 \cdot 5.9 \text{ \AA}$ , alternativamente, a lo largo de cada canal (figura 4.10 b).

Además, estos canales unidireccionales están unidos lateralmente mediante pequeños canales con anillos de 12 miembros, de diámetro  $5.3 \cdot 6.8 \text{ \AA}$ , creándose así la estructura bidimensional de esta zeolita. El acceso a los canales con anillos de 12 miembros sólo se puede llevar a cabo a través de los canales con anillos de 10 tetraedros, como se puede observar en la figura 4.11 (Shannon & col., 1991).

**Figura 4.10** Representación tridimensional de la estructura de la zeolita NU-87 (a) y sección transversal de los anillos de 10 MR (b), según el eje  $[100]$ .



**Figura 4.11** Plano esquemático visto desde [010]: las líneas continuas representan anillos de 10 MR y las discontinuas, anillos de 12 MR.

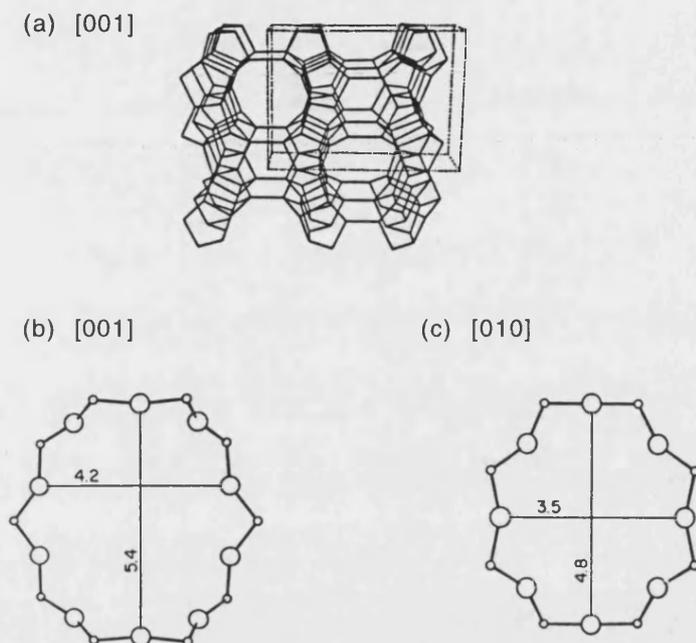


#### 4.1.10 ZEOLITA FERRIERITA

La ferrierita posee una estructura de simetría ortorrómbica ( $a = 19.2 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5 \text{ \AA}$ ) conteniendo canales unidimensionales con anillos de 10 miembros ( $4.2 \cdot 5.4 \text{ \AA}$ ) y otra serie de canales, también unidimensionales, con anillos de 8 miembros ( $3.5 \cdot 4.8 \text{ \AA}$ ) (figura 4.12) (Meier & col., 1996). Ambos sistemas de canales se cruzan perpendicularmente (Vaughan, 1966). Los canales con anillos de 8 miembros contienen cavidades esféricas con un tamaño entre  $6$  y  $7 \text{ \AA}$ , aproximadamente, aunque las dimensiones de estos anillos impiden la difusión de moléculas a su través (Xu & col., 1995).

Este catalizador ha demostrado ser altamente selectivo para la isomerización de *n*-butenos a isobuteno (Grandvallet & col., 1992; Mooiweer & col., 1994; Xu & col., 1995; Pellet & col., 1995).

**Figura 4.12** Representación tridimensional de la estructura de la zeolita ferrierita según la dirección [001] (a), sección transversal de los poros de 10 MR [001] (b) y de 8 MR [010] (c).



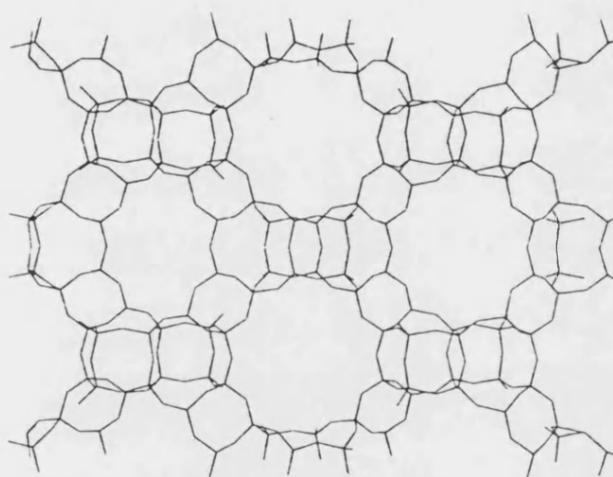
#### 4.1.11 ZEOLITA ITQ-4

Recientemente se ha sintetizado un nuevo material microporoso, polimorfo de sílice pura, denominado ITQ-4 (Villaescusa & col., 1996; Cambor & col., 1997). En su forma aluminica, este material zeolítico muestra una acidez Brönsted muy fuerte y parece un catalizador prometedor para la hidroisomerización de n-alcános de cadena corta y para el reformado de n-parafinas  $C_7 - C_{10}$ .

La estructura de esta zeolita, de simetría monoclnica ( $a = 18.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 101.95^\circ$ ), presenta un canal unidimensional y sinusoidal, a lo largo de la direccin  $c$ . Los poros de este canal, formados por anillos de 12 átomos de oxígeno, tienen unas dimensiones de  $7.2 \cdot 6.2 \text{ \AA}$ . La sinusoidad de dicho canal crea una modulacin de su

sección, con la consiguiente formación de un espacio hueco entre dos anillos consecutivos de 12 miembros. Esta cavidad tiene unas dimensiones aproximadas de  $11.2 \cdot 7.3 \text{ \AA}$ . En la figura 4.13 se muestra más detalladamente la estructura de esta nueva zeolita (Barrett & col., 1997).

**Figura 4.13** Estructura de la zeolita ITQ-4.



## 4.2 CRAQUEO DE n-HEPTANO SOBRE DIFERENTES ZEOLITAS

El primer estudio que se ha realizado en esta investigación, tal y como ya se indicó al comienzo de este capítulo, ha sido el análisis comparativo del comportamiento catalítico mostrado por las zeolitas descritas en el apartado 4.1, en la reacción de craqueo de un compuesto puro, perteneciente a la fracción gasolina, como es el n-heptano. En dicho estudio se pretende observar la influencia de los parámetros estructurales y físico-químicos en la actividad y en el comportamiento selectivo mostrados por cada catalizador.

Todos los experimentos de craqueo de n-heptano sobre las distintas zeolitas empleadas se realizaron a una temperatura de 450 °C y a presión atmosférica. Con cada uno de los catalizadores se llevaron a cabo varias series de experimentos a cat/oil constante, alimentando en todos ellos la misma cantidad de reactante (2 gramos). Con cada carga de catalizador se realizó una serie de 5 experimentos de distinta duración, variando entre ellos la velocidad de alimentación de la parafina y, por tanto, el tiempo de contacto con el catalizador. Modificando la cantidad de zeolita introducida en el reactor y operando de la misma forma se obtuvieron, para cada catalizador, las distintas series de experimentos a cat/oil constante. En la tabla 4.1 se muestran las relaciones cat/oil empleadas con cada una de las zeolitas, durante el estudio del craqueo catalítico de n-heptano.

**Tabla 4.1** Relaciones cat/oil ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) empleadas con cada catalizador.

Zeolita	Relaciones cat/oil ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
USY	0.0250; 0.0500
ZSM-5	0.0125; 0.0250; 0.0500
BETA	0.0125; 0.0250; 0.0500
MORDENITA	0.0125; 0.0250; 0.0500
MCM-22	0.0250; 0.0500; 0.1000
CIT-1	0.0063; 0.0125; 0.0250; 0.0500
NU-87	0.0063; 0.0125; 0.0250; 0.0500
NU-86	0.0031; 0.0063; 0.0125
SSZ-24	0.0500; 0.1000; 0.2000
ITQ-4	0.0031; 0.0063; 0.0125
FERRIERITA	0.0250; 0.0500; 0.1000

En cada experimento se calculó el rendimiento molar de cada uno de los productos de reacción aplicando el procedimiento descrito con anterioridad en el apartado 3.5. En las tablas 6.1 - 6.34 del apéndice 6.3 se muestran los rendimientos de los diferentes productos de craqueo de n-heptano sobre cada una de las zeolitas empleadas en esta investigación, para cada relación cat/oil y cada tiempo de alimentación.

A partir de estos valores y siguiendo el método descrito en el apéndice 6.1 se construyeron las curvas de selectividad para cada producto de reacción. En las figuras 4.14 - 4.24 se han representado estas curvas para algunos productos primarios obtenidos en el craqueo de esta parafina sobre cada uno de los catalizadores, correspondiendo las líneas de trazo discontinuo a los experimentos realizados a una relación cat/oil constante y las de trazo continuo, a las OPEs. A partir de la tangente trazada sobre cada curva OPE en el origen, se determinó la selectividad molar inicial a cada producto de reacción, las cuales se muestran en las tablas 4.2 - 4.12, así como también el tipo de comportamiento del producto en cuestión (primario y/o secundario, estable o inestable).

#### 4.2.1 CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DURANTE EL CRAQUEO DE n-HEPTANO SOBRE LAS ZEOLITAS EMPLEADAS

##### 4.2.1.1 Zeolita USY

**Figura 4.14** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de n-heptano sobre una zeolita USY.

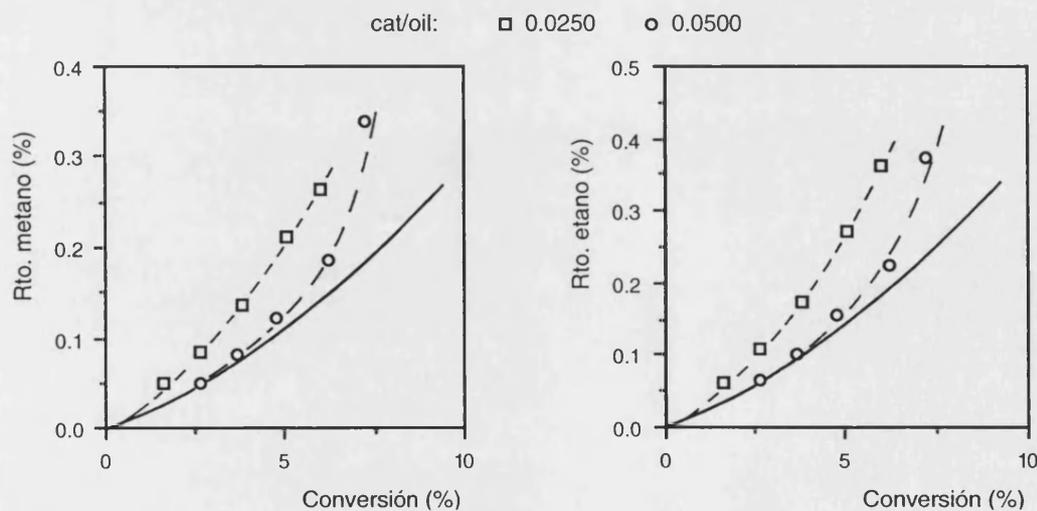


Figura 4.14 (Continuación)

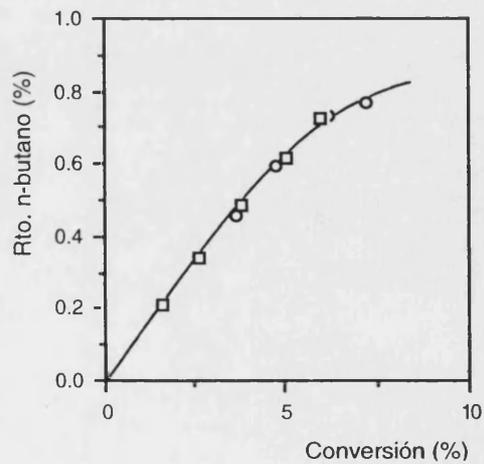
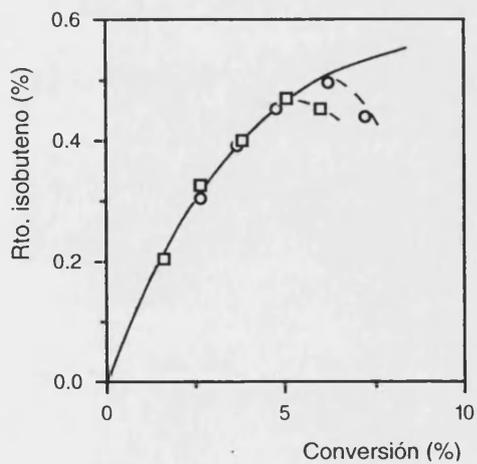
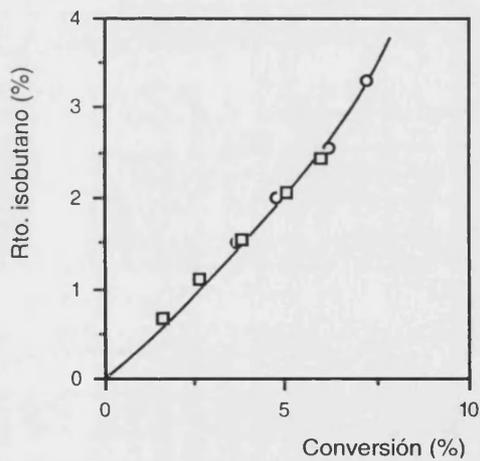
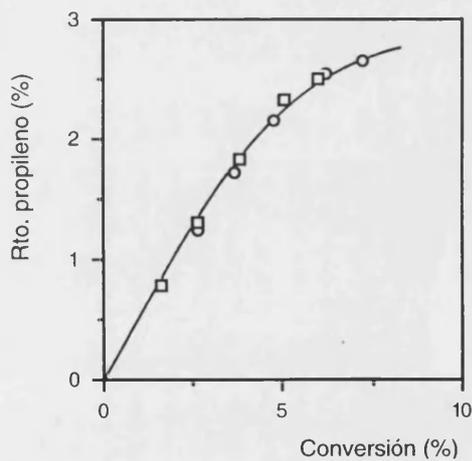
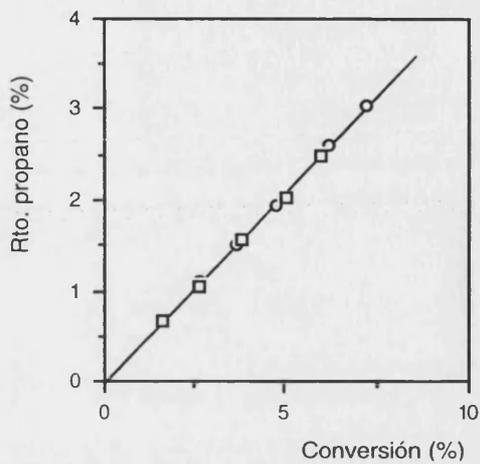
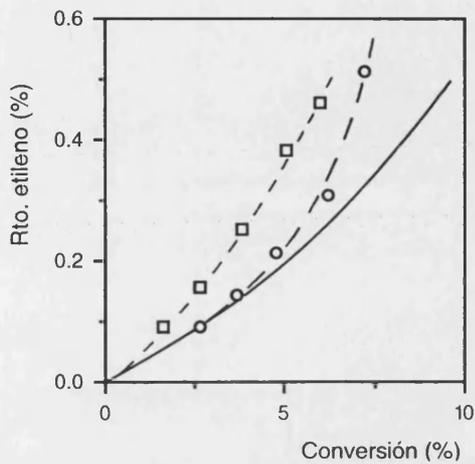


Figura 4.14 (Continuación)

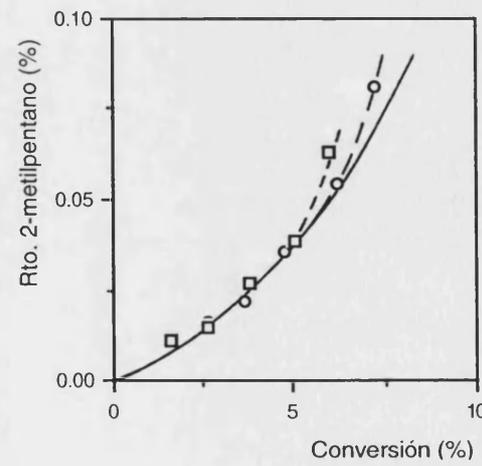
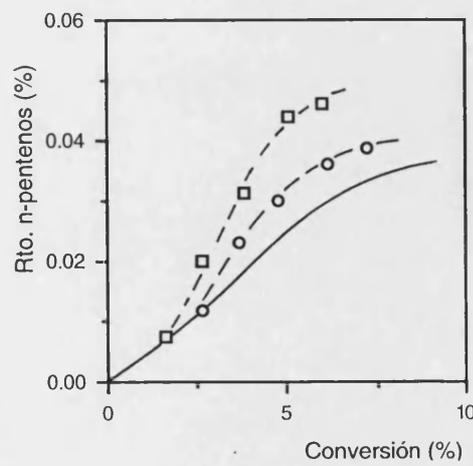
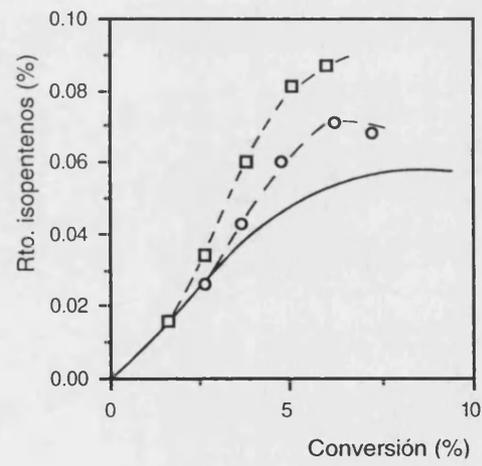
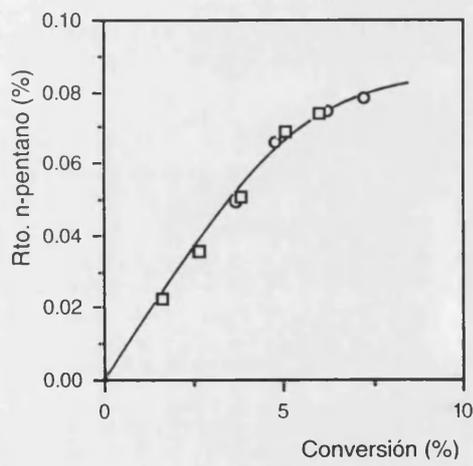
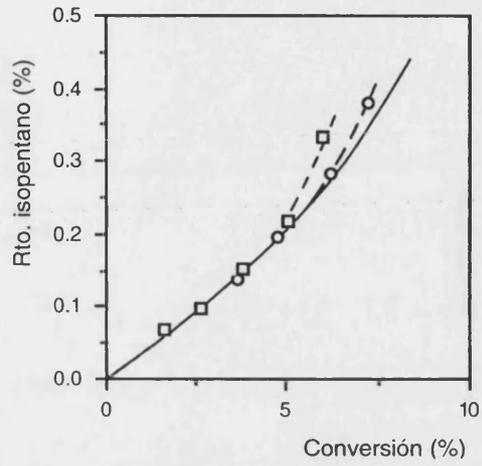
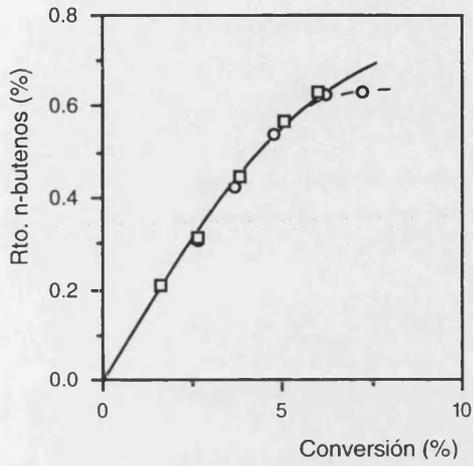


Figura 4.14 (Continuación)

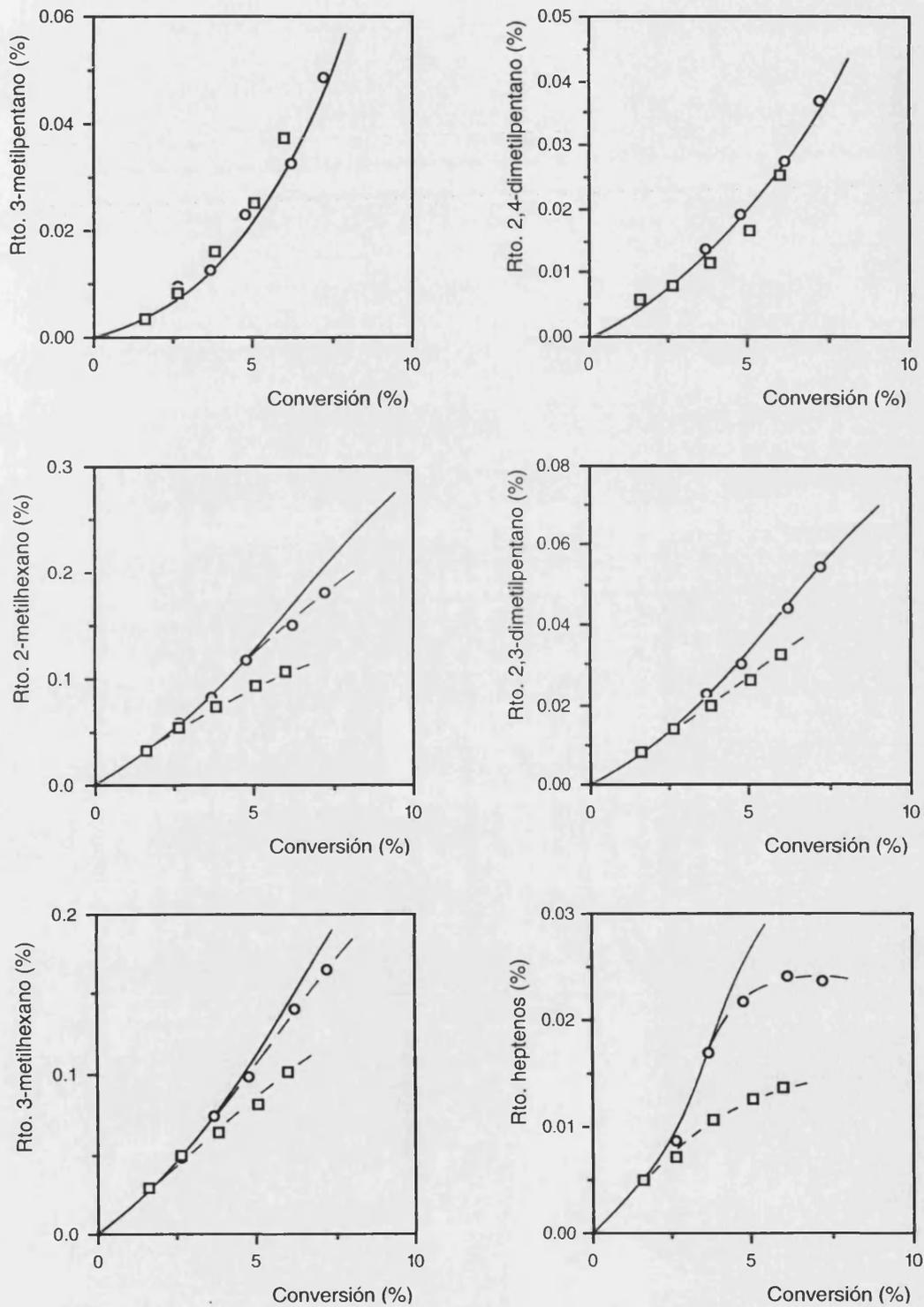
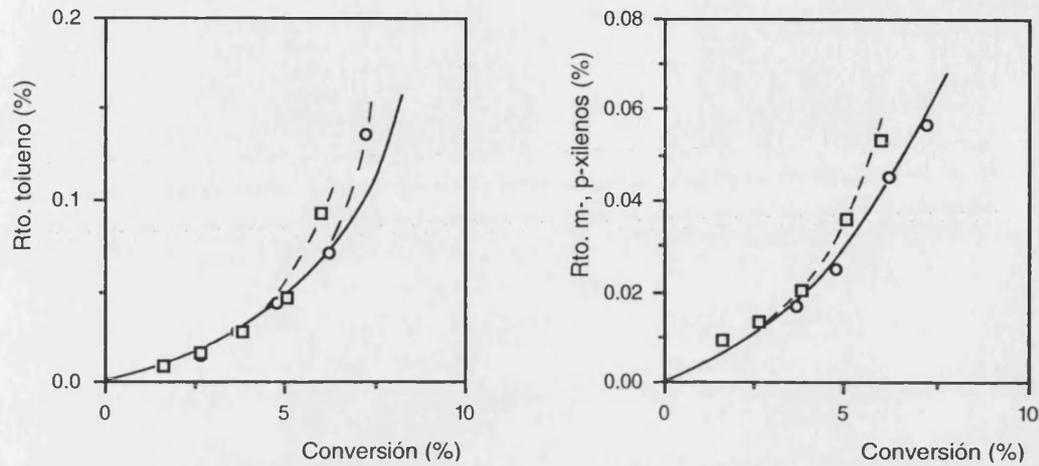


Figura 4.14 (Continuación)



**Tabla 4.2** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita USY.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0191	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	-	2 I
Etileno	0.0354	1 + 2 E	Hexenos	-	-
Etano	0.0247	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.4850	1 I	2,4-DimetilPentano	0.0030	1 + 2 E
Propano	0.4115	1 E	Benceno	-	-
<i>i</i> -Butano	0.4097	1 + 2 E	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1253	1 I	CicloHexano	-	-
<i>n</i> -Butano	0.1273	1 I	2-MetilHexano	0.0196	1 + 2 I
<i>n</i> -Butenos	0.1291	1 I	2,3-DimetilPentano	0.0050	1 + 2 I
<i>i</i> -Pentano	0.0411	1 + 2 E	3-MetilHexano	0.0174	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentano	0.0139	1 I	Heptenos	0.0031	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0045	1 + 2 I	Tolueno	0.0056	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0099	1 + 2 I	EtilBenceno	-	-
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0051	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	-	2 E	<i>o</i> -Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	0.0061	1 + 2 E	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0064	1 + 2 I
3-MetilPentano	0.0022	1 + 2 E	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	0.0170	1 + 2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.2 Zeolita ZSM-5

Figura 4.15 Curvas experimentales de selectividad para los productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita ZSM-5.

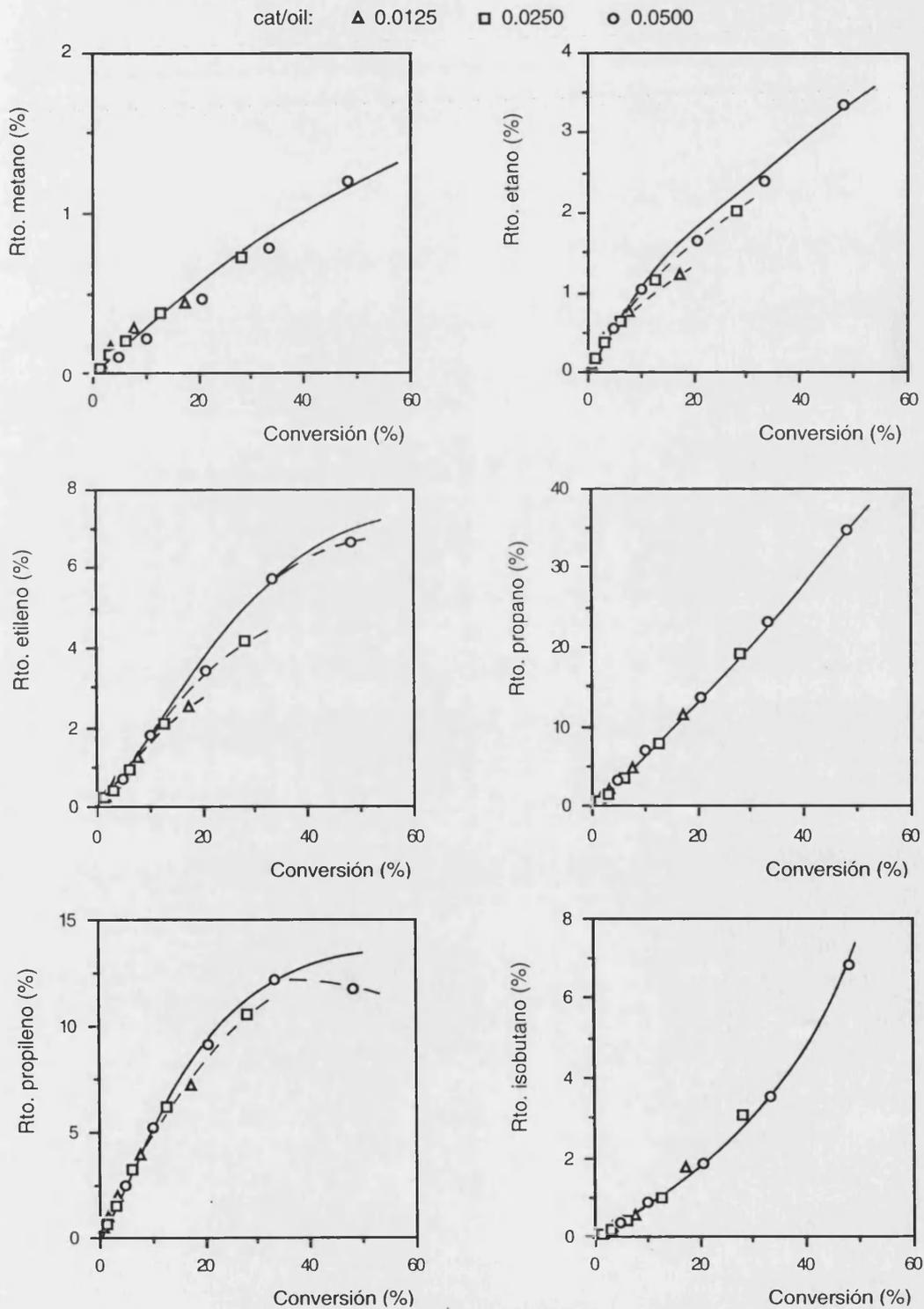


Figura 4.15 (Continuación)

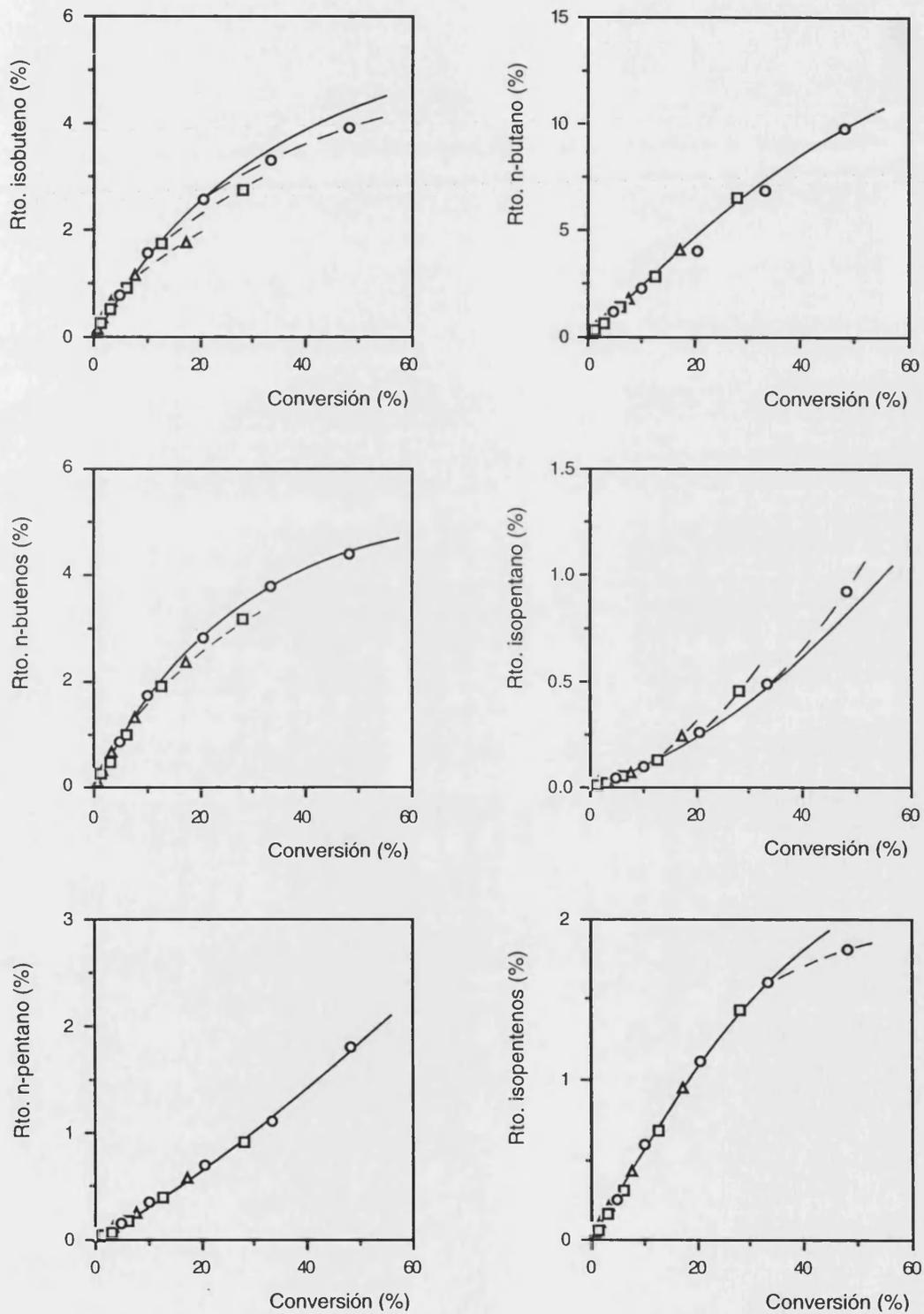
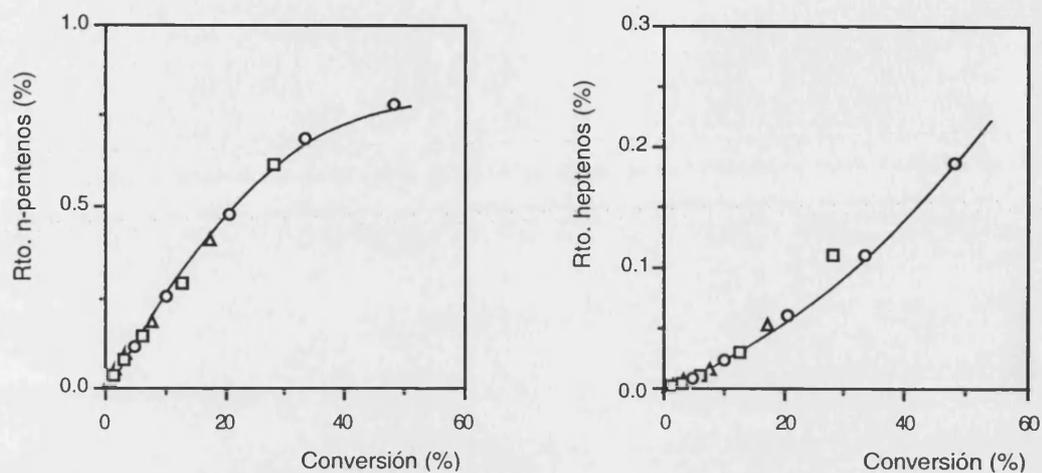


Figura 4.15 (Continuación)



**Tabla 4.3** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de n-heptano sobre una zeolita ZSM-5.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0212	1 + 2 I	n-Hexano	-	2 E
Etileno	0.1359	1 + 2 I	Hexenos	-	2 I
Etano	0.1095	1 I	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.5549	1 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.5554	1 + 2 E	Benceno	-	2 E
i-Butano	0.0699	1 + 2 E	3,3-DimetilPentano	-	-
i-Buteno	0.1743	1 I	CicloHexano	-	2 E
n-Butano	0.2071	1 + 2 I	2-MetilHexano	-	1 I
n-Butenos	0.1894	1 I	2,3-DimetilPentano	-	-
i-Pentano	0.0077	1 + 2 E	3-MetilHexano	-	1 I
n-Pentano	0.0313	1 + 2 E	Heptenos	0.0019	1 + 2 E
n-Pentenos	0.0266	1 + 2 I	Tolueno	-	2 E
i-Pentenos	0.0503	1 + 2 I	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	-	m-, p-Xilenos	-	2 E
2,3-DimetilButano	-	2 E	o-Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	-	2 E	C <sub>9</sub> Aromáticos	-	2 E
3-MetilPentano	-	2 E	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.3 Zeolita BETA

**Figura 4.16** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita beta.

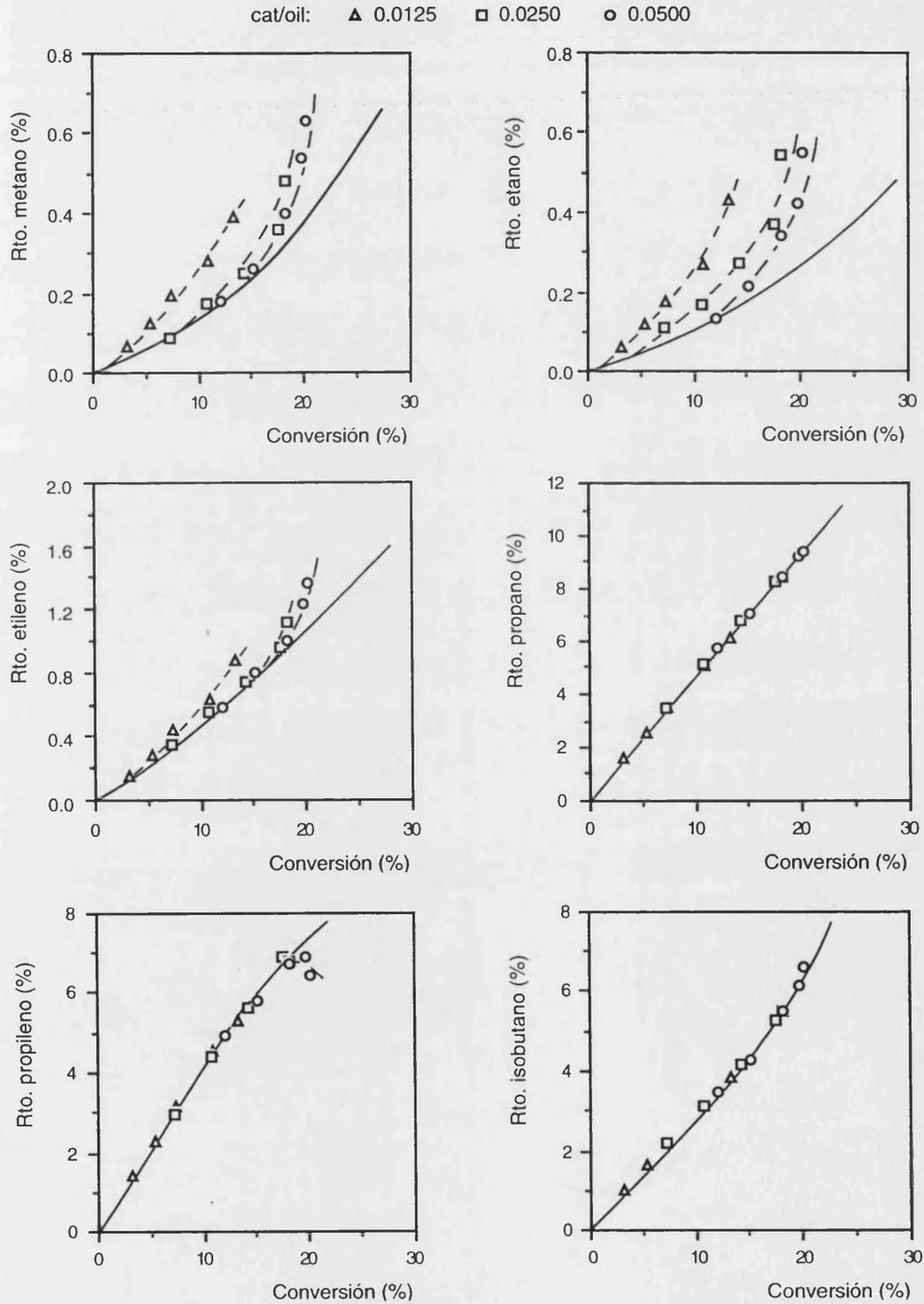


Figura 4.16 (Continuación)

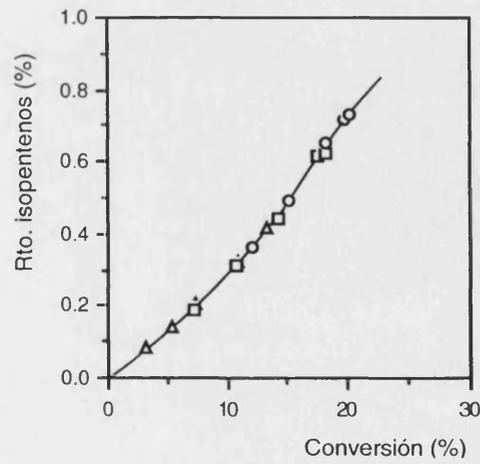
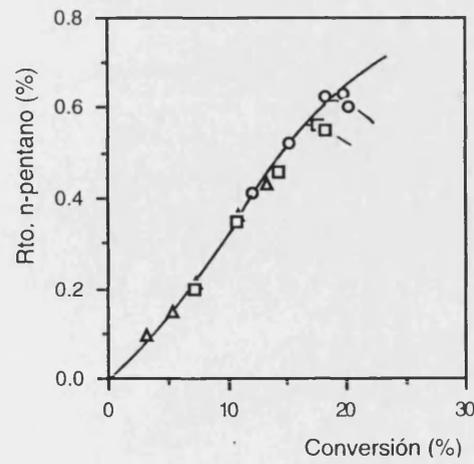
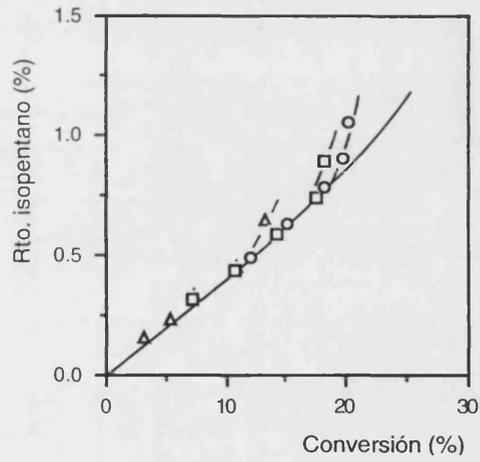
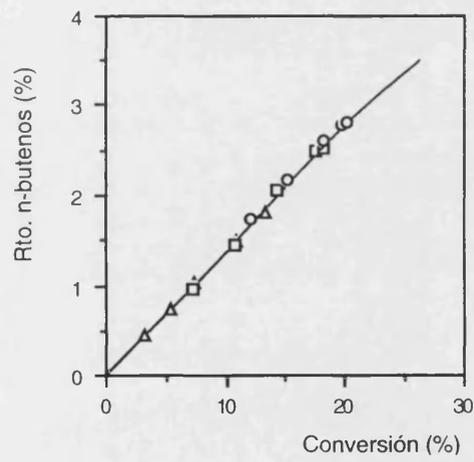
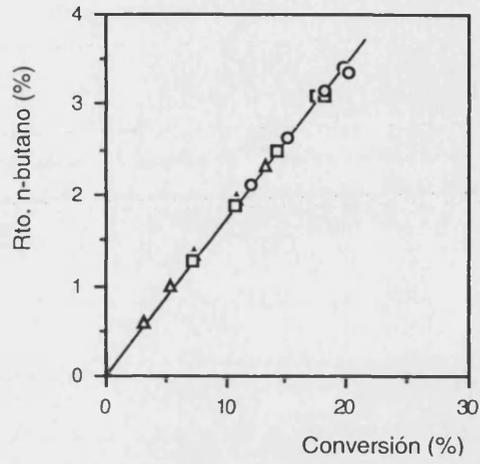
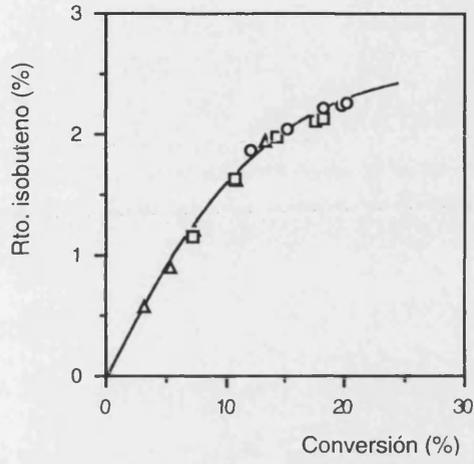


Figura 4.16 (Continuación)

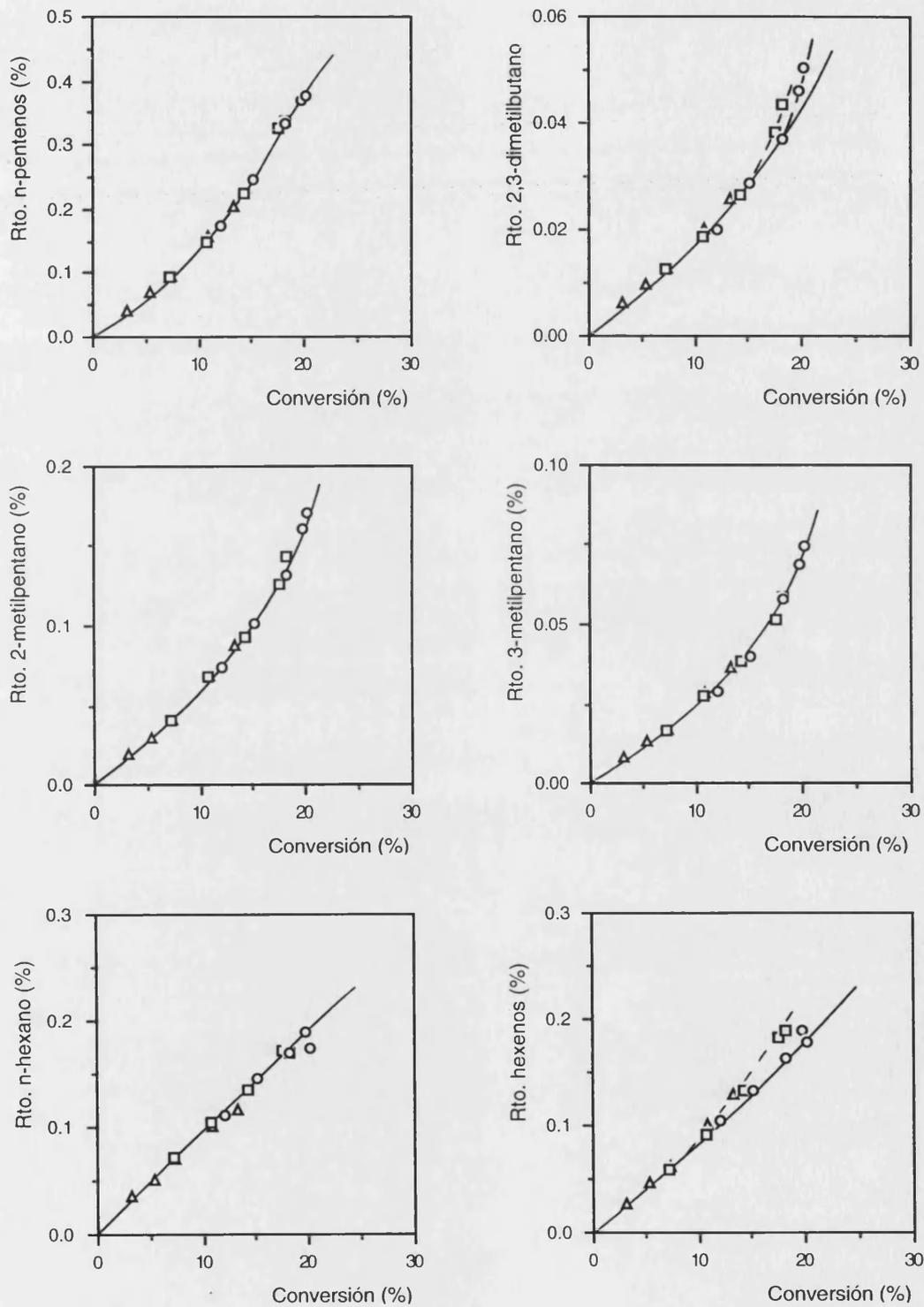


Figura 4.16 (Continuación)

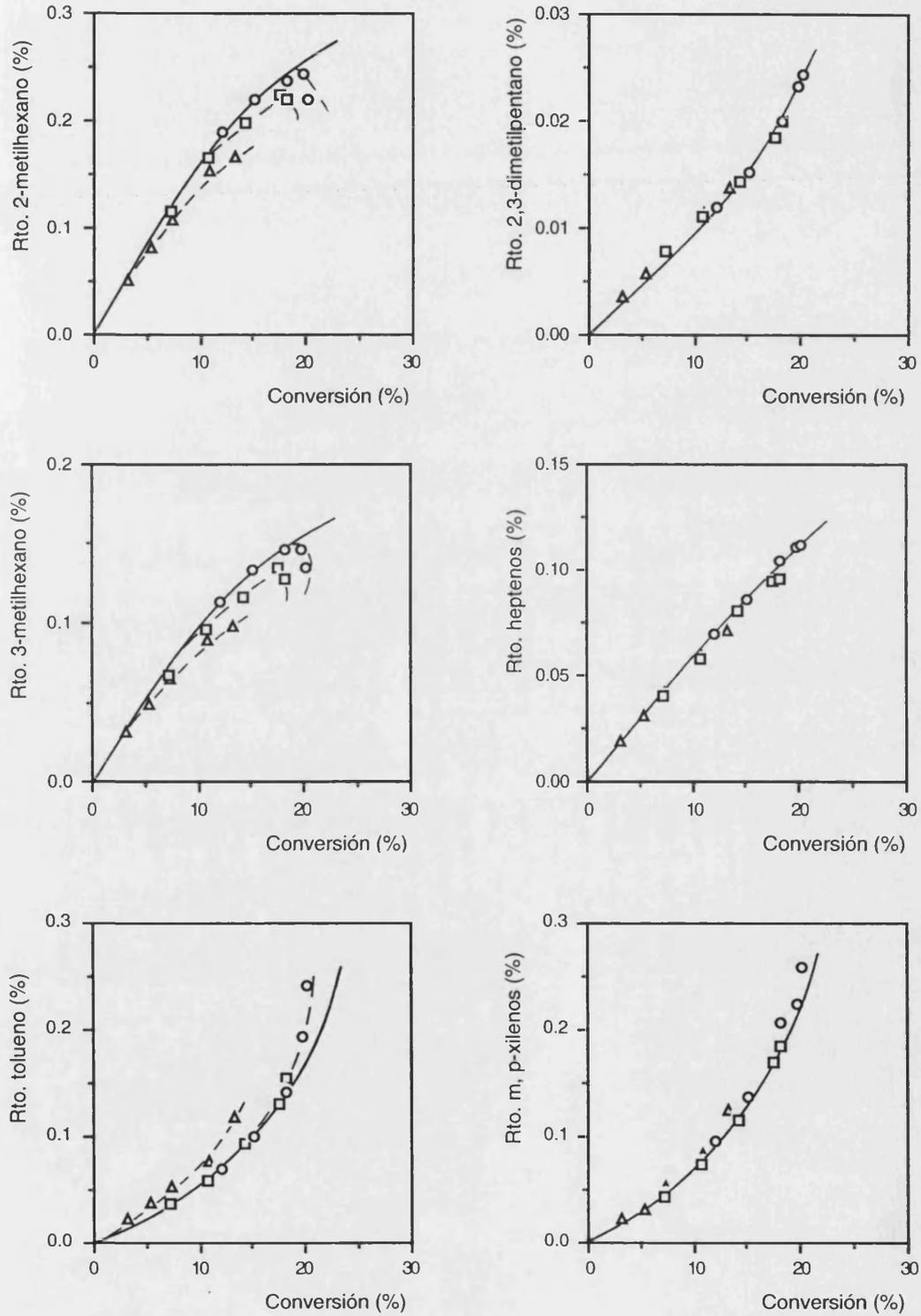
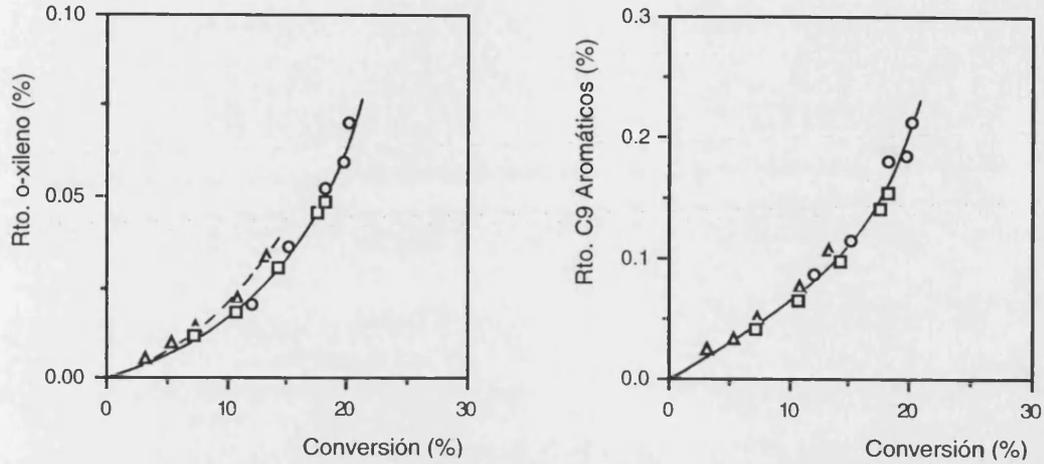


Figura 4.16 (Continuación)



**Tabla 4.4** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita beta.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0114	1 + 2 I	<i>n</i> -Hexano	0.0098	1 I
Etileno	0.0484	1 + 2 E	Hexenos	0.0082	1 + 2 E
Etano	0.0110	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	2 I
Propileno	0.4145	1 I	2,4-DimetilPentano	0.0015	1 + 2 E
Propano	0.4712	1 E	Benceno	-	2 E
<i>i</i> -Butano	0.2953	1 + 2 E	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1692	1 I	CicloHexano	0.0024	1 I
<i>n</i> -Butano	0.1758	1 E	2-MetilHexano	0.0153	1 I
<i>n</i> -Butenos	0.1336	1 + 2 I	2,3-DimetilPentano	0.0010	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentano	0.0413	1 + 2 E	3-MetilHexano	0.0092	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0271	1 + 2 I	Heptenos	0.0057	1 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0128	1 + 2 I	Tolueno	0.0055	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0257	1 + 2 I	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	2 E	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0063	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	0.0017	1 + 2 E	<i>o</i> -Xileno	0.0017	1 + 2 E
2-MetilPentano	0.0055	1 + 2 E	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0060	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0023	1 + 2 E	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.4 Zeolita MORDENITA

Figura 4.17 Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita mordenita.

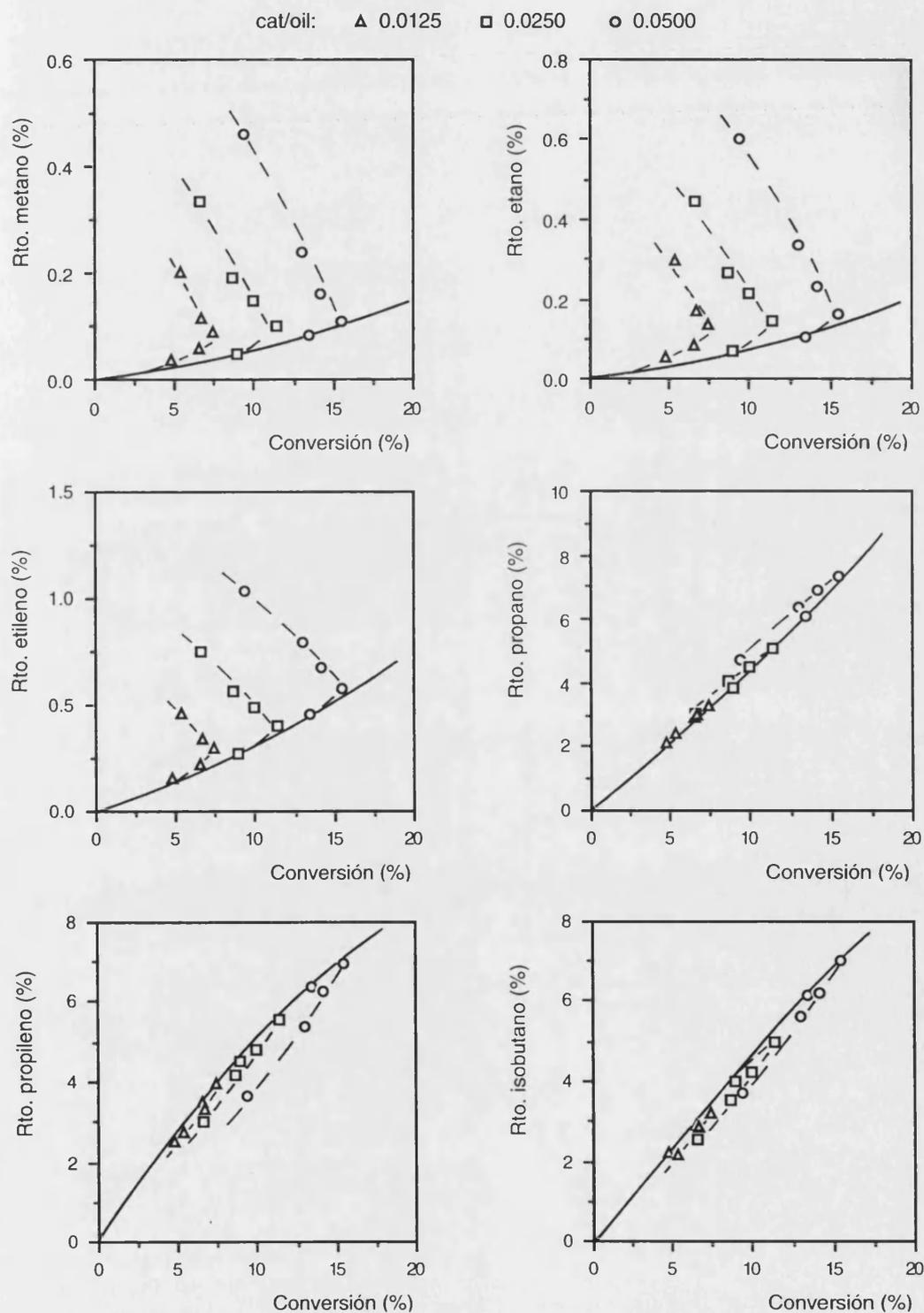


Figura 4.17 (Continuación)

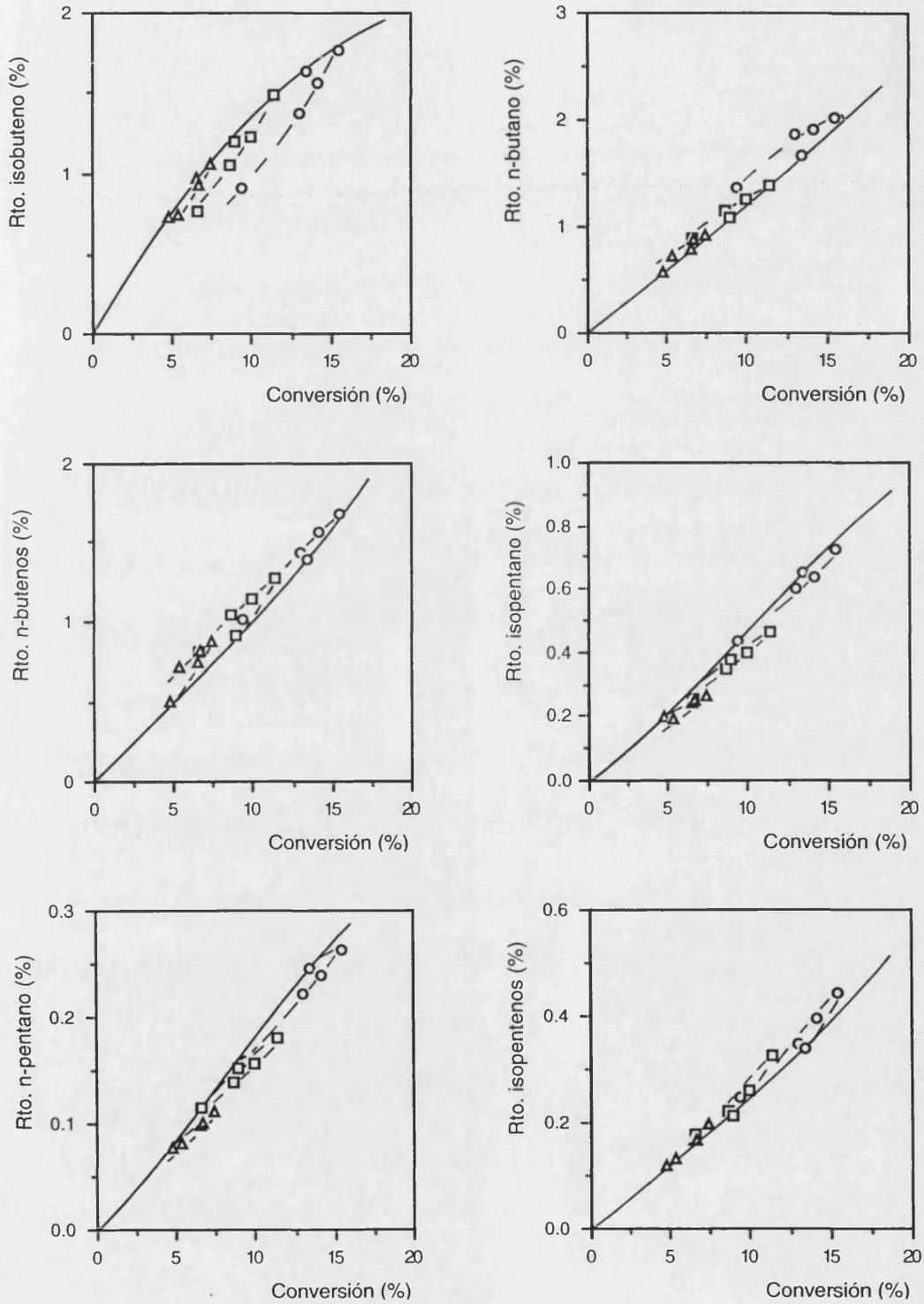


Figura 4.17 (Continuación)

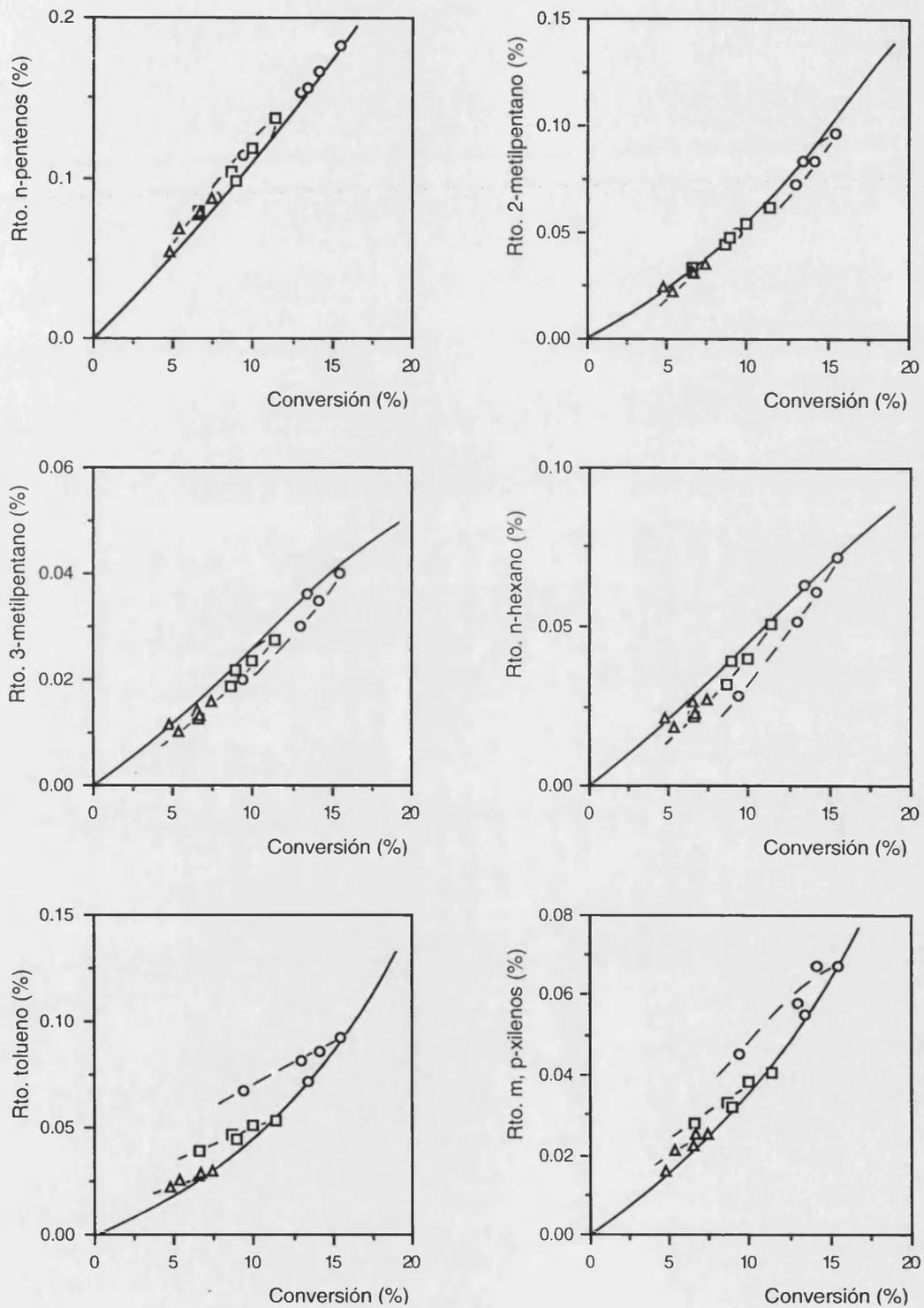
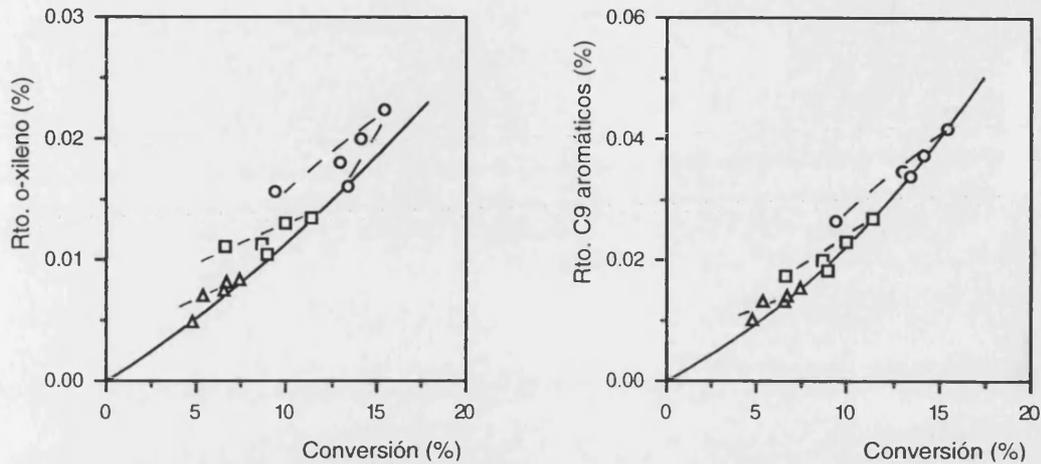


Figura 4.17 (Continuación)



**Tabla 4.5** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita mordenita.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0039	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0043	1 + 2 I
Etileno	0.0304	1 + 2 E	Hexenos	0.0062	1 + 2 I
Etano	0.0060	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.5254	1 + 2 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.4240	1 + 2 E	Benceno	-	2 E
<i>i</i> -Butano	0.4549	1 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1491	1 I	CicloHexano	-	-
<i>n</i> -Butano	0.1182	1 + 2 E	2-MetilHexano	0.0074	1 + 2 I
<i>n</i> -Butenos	0.1035	1 + 2 E	2,3-DimetilPentano	-	2 I
<i>i</i> -Pentano	0.0400	1 + 2 I	3-MetilHexano	0.0035	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0159	1 + 2 I	Heptenos	0.0021	1 + 2 E
<i>n</i> -Pentenos	0.0112	1 + 2 E	Tolueno	0.0042	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0246	1 + 2 E	EtilBenceno	-	2 I
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0032	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	-	2 I	<i>o</i> -Xileno	0.0010	1 + 2 E
2-MetilPentano	0.0049	1 + 2 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0021	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0024	1 + 2 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.5 Zeolita MCM-22

**Figura 4.18** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita MCM-22.

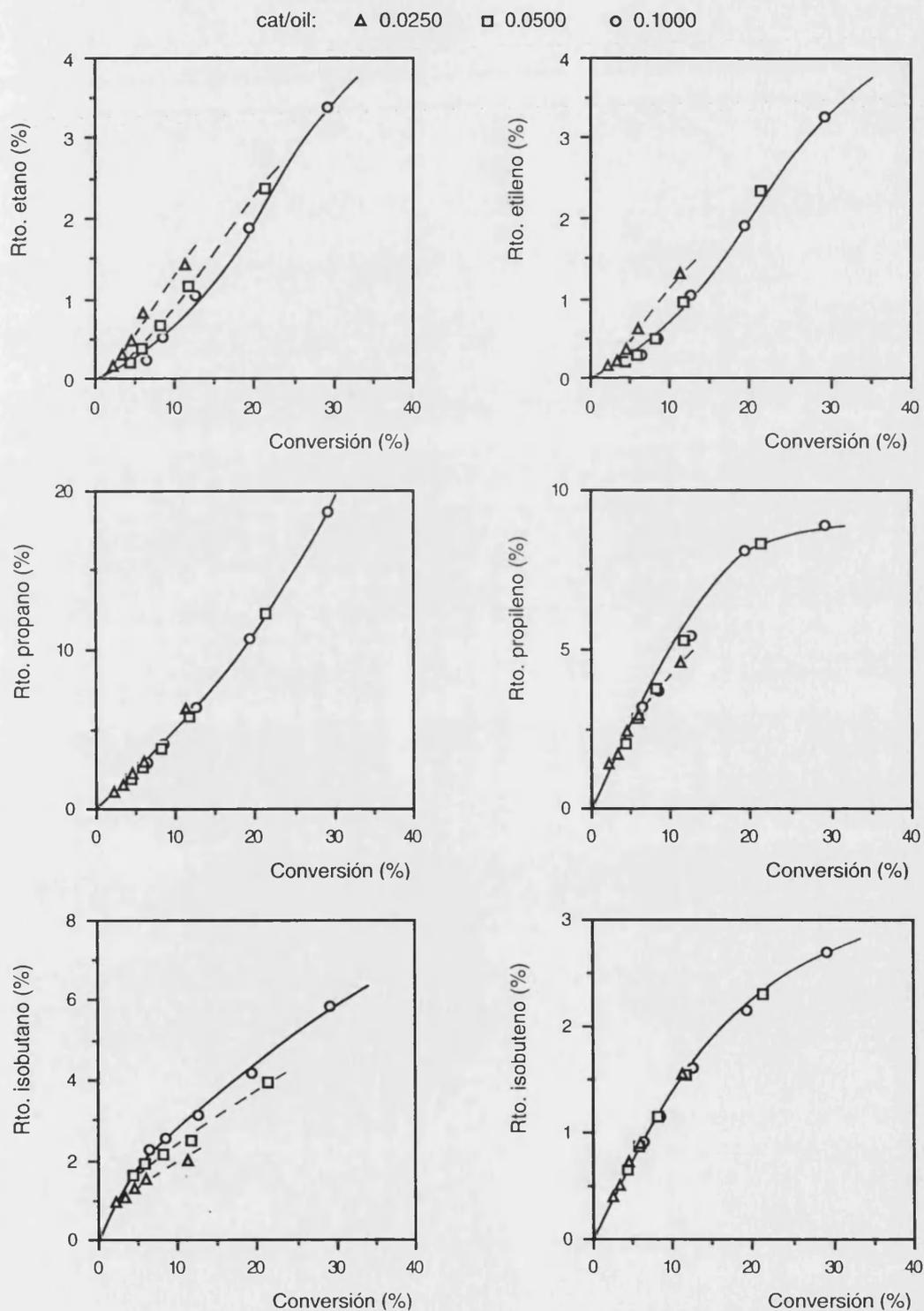


Figura 4.18 (Continuación)

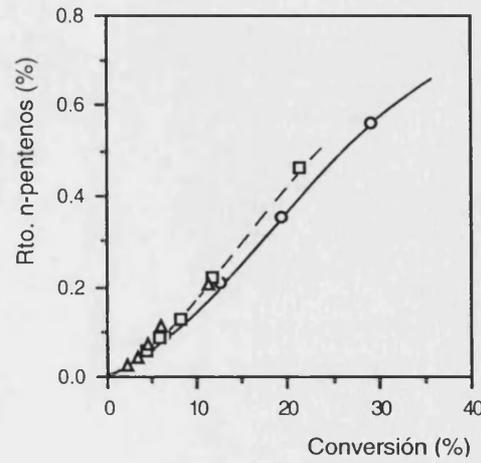
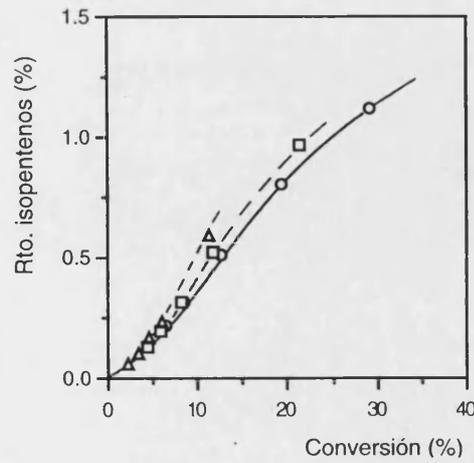
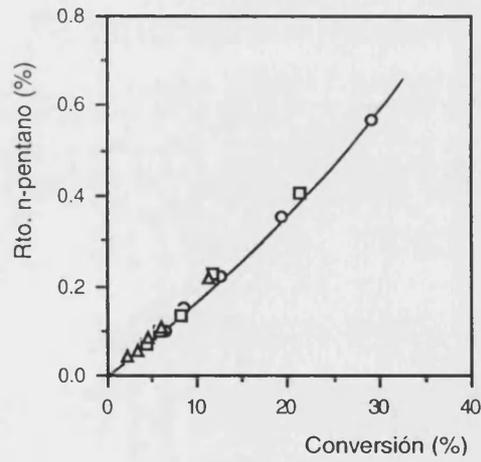
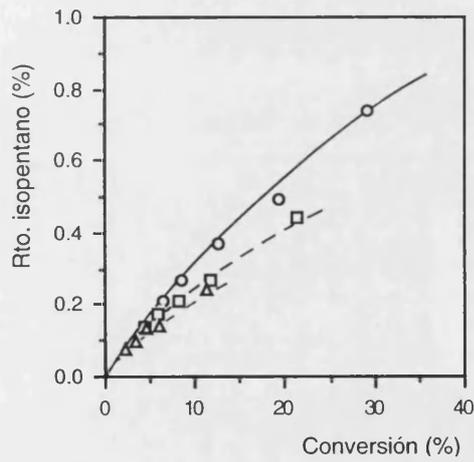
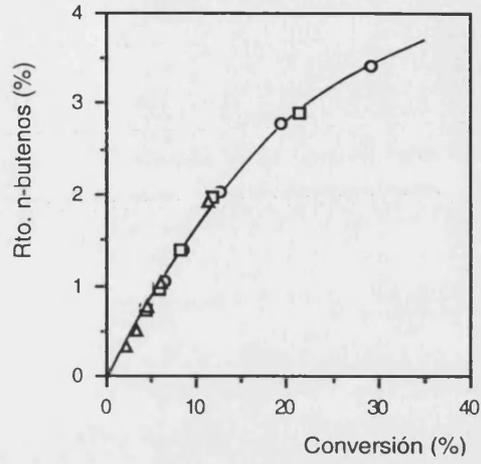
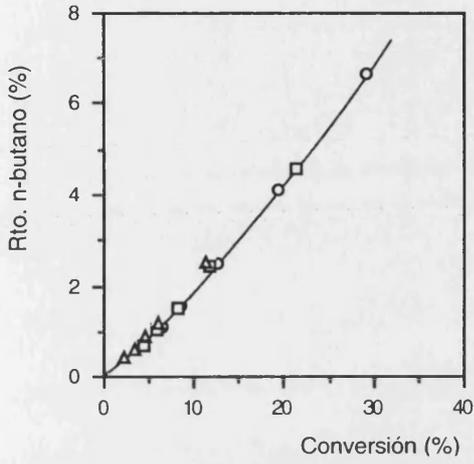


Figura 4.18 (Continuación)

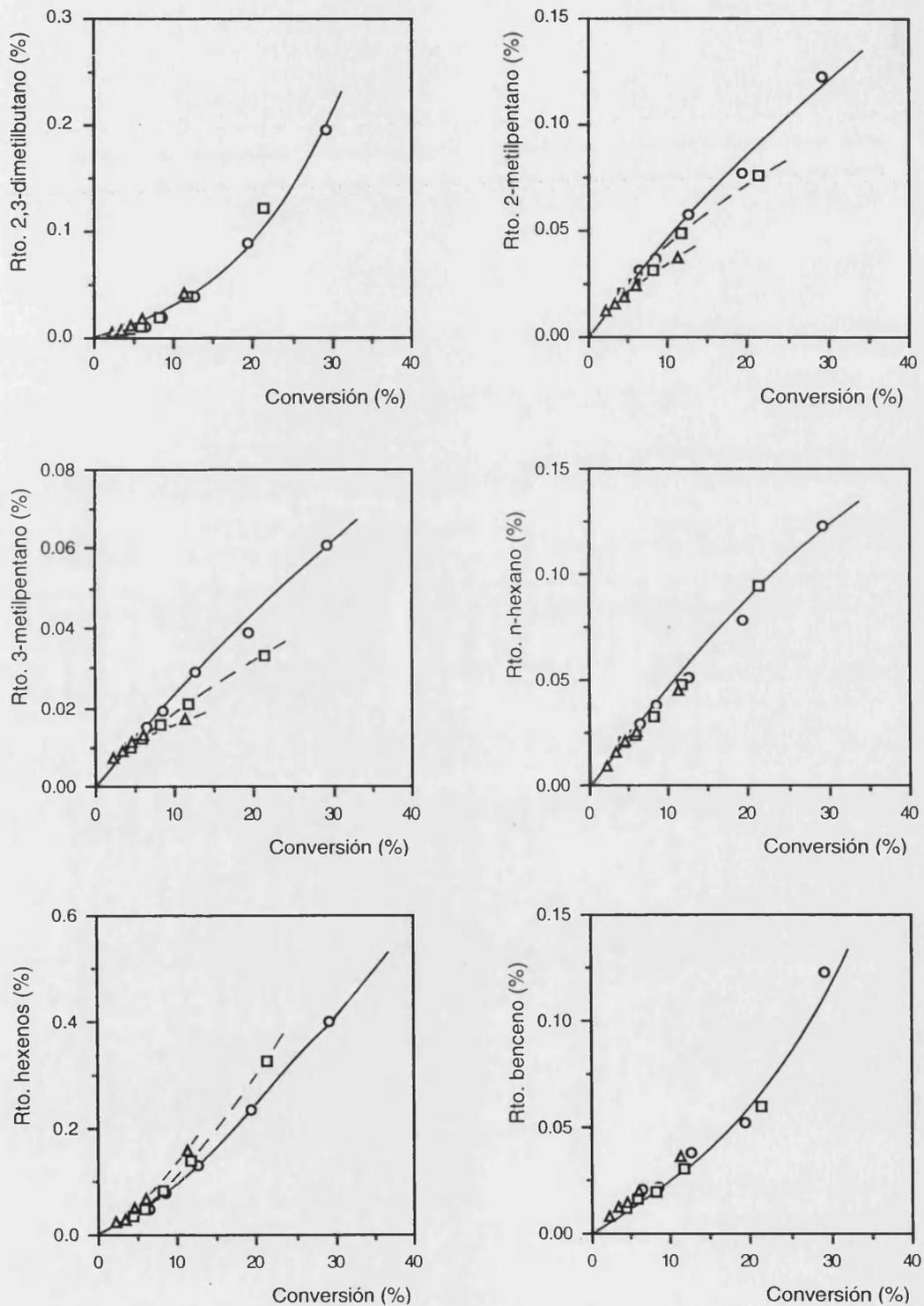


Figura 4.18 (Continuación)

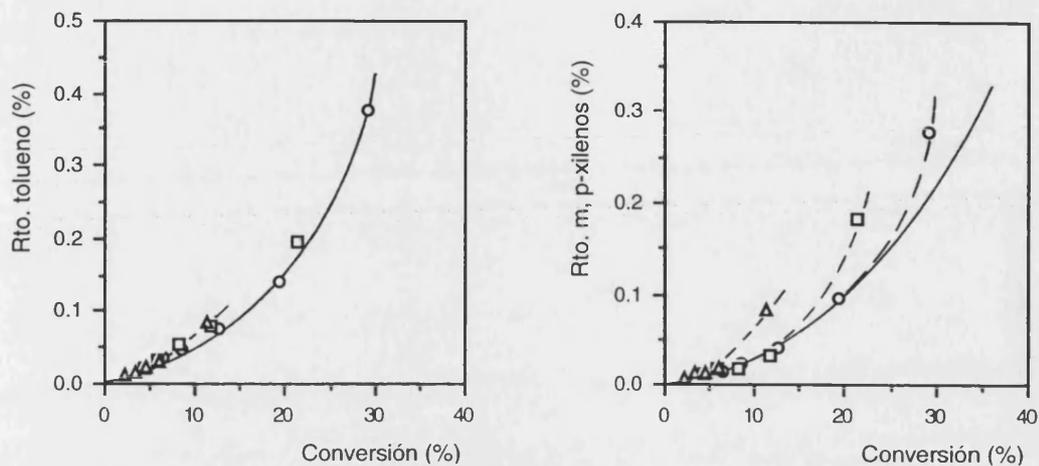


Tabla 4.6 Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita MCM-22.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	-	2 I	<i>n</i> -Hexano	0.0045	1 I
Etileno	0.0443	1 + 2 I	Hexenos	0.0080	1 + 2 E
Etano	0.0350	1 + 2 I	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.5401	1 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.4080	1 + 2 E	Benceno	0.0027	1 + 2 E
<i>i</i> -Butano	0.3694	1 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1529	1 I	CicloHexano	0.0016	1 I
<i>n</i> -Butano	0.1597	1 + 2 E	2-MetilHexano	0.0109	1 I
<i>n</i> -Butenos	0.1282	1 + 2 I	2,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Pentano	0.0319	1 I	3-MetilHexano	0.0053	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0154	1 + 2 E	Heptenos	0.0028	1 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0093	1 + 2 I	Tolueno	0.0047	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0235	1 + 2 I	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	2 I	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0022	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	0.0021	1 + 2 E	<i>o</i> -Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	0.0047	1 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	-	2 E
3-MetilPentano	0.0028	1 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.6 Zeolita CIT-1

**Figura 4.19** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita CIT-1.

cat/oil:  $\diamond$  0.0063  $\triangle$  0.0125  $\square$  0.0250  $\circ$  0.0500

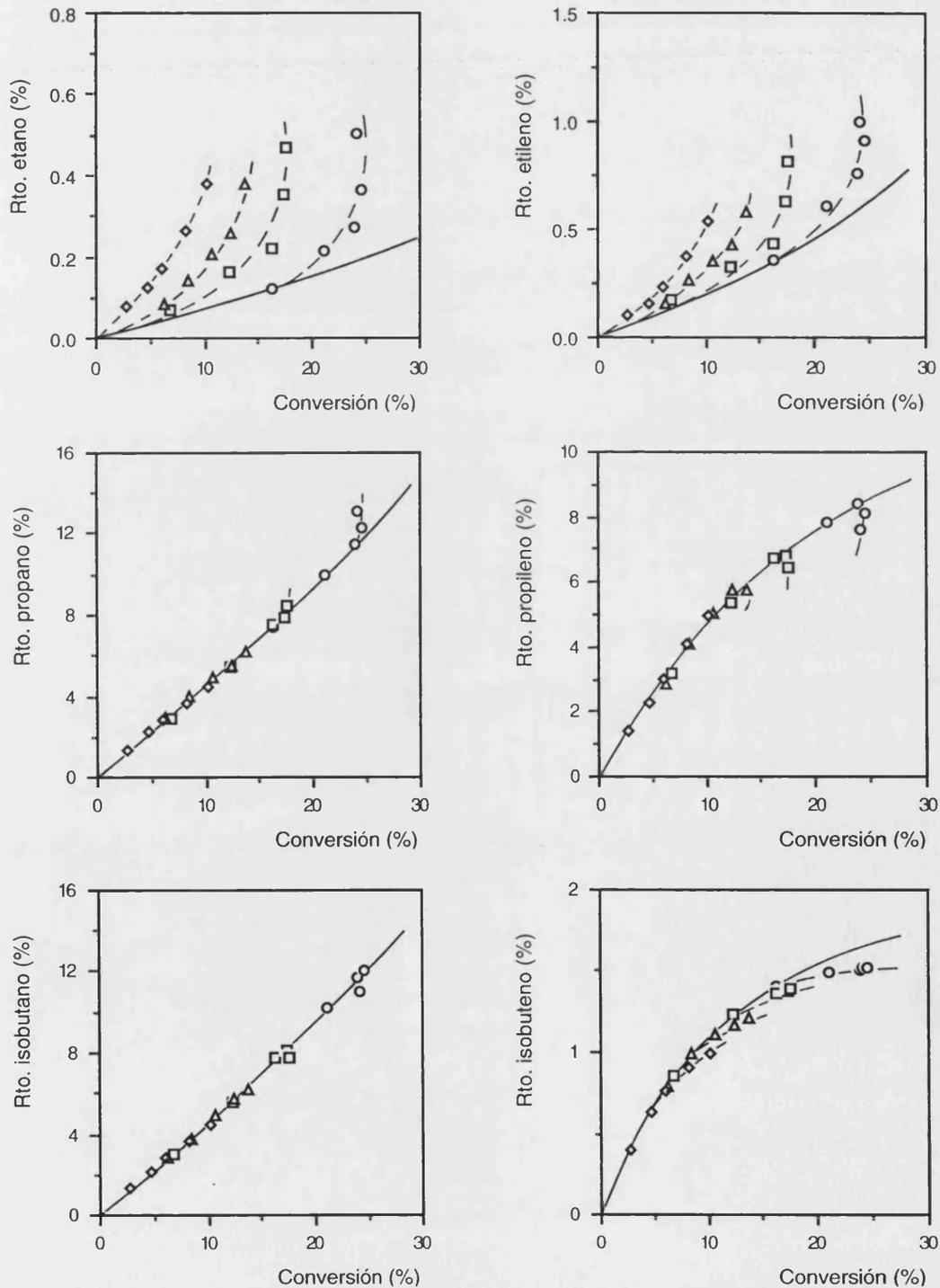


Figura 4.19 (Continuación)

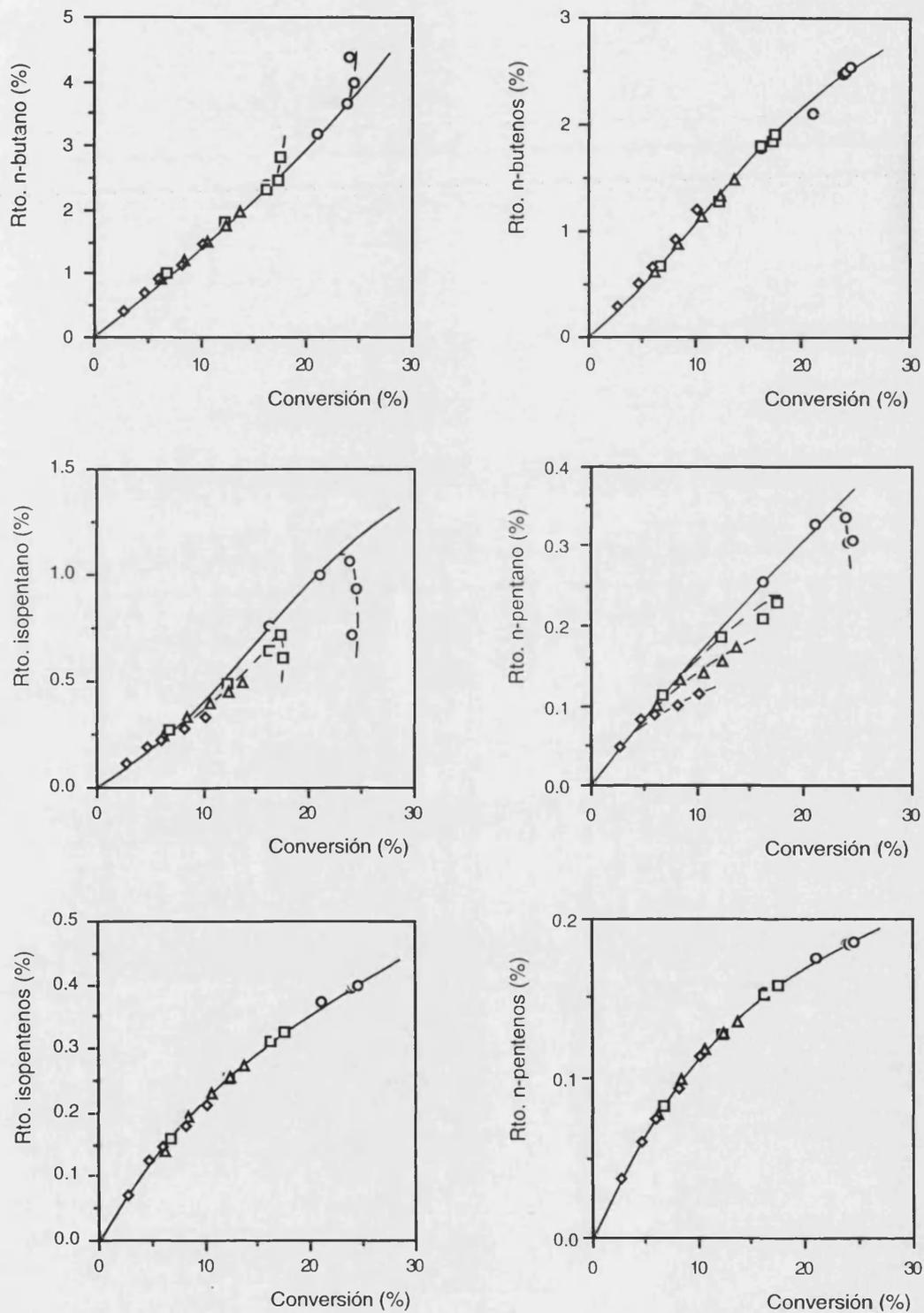


Figura 4.19 (Continuación)

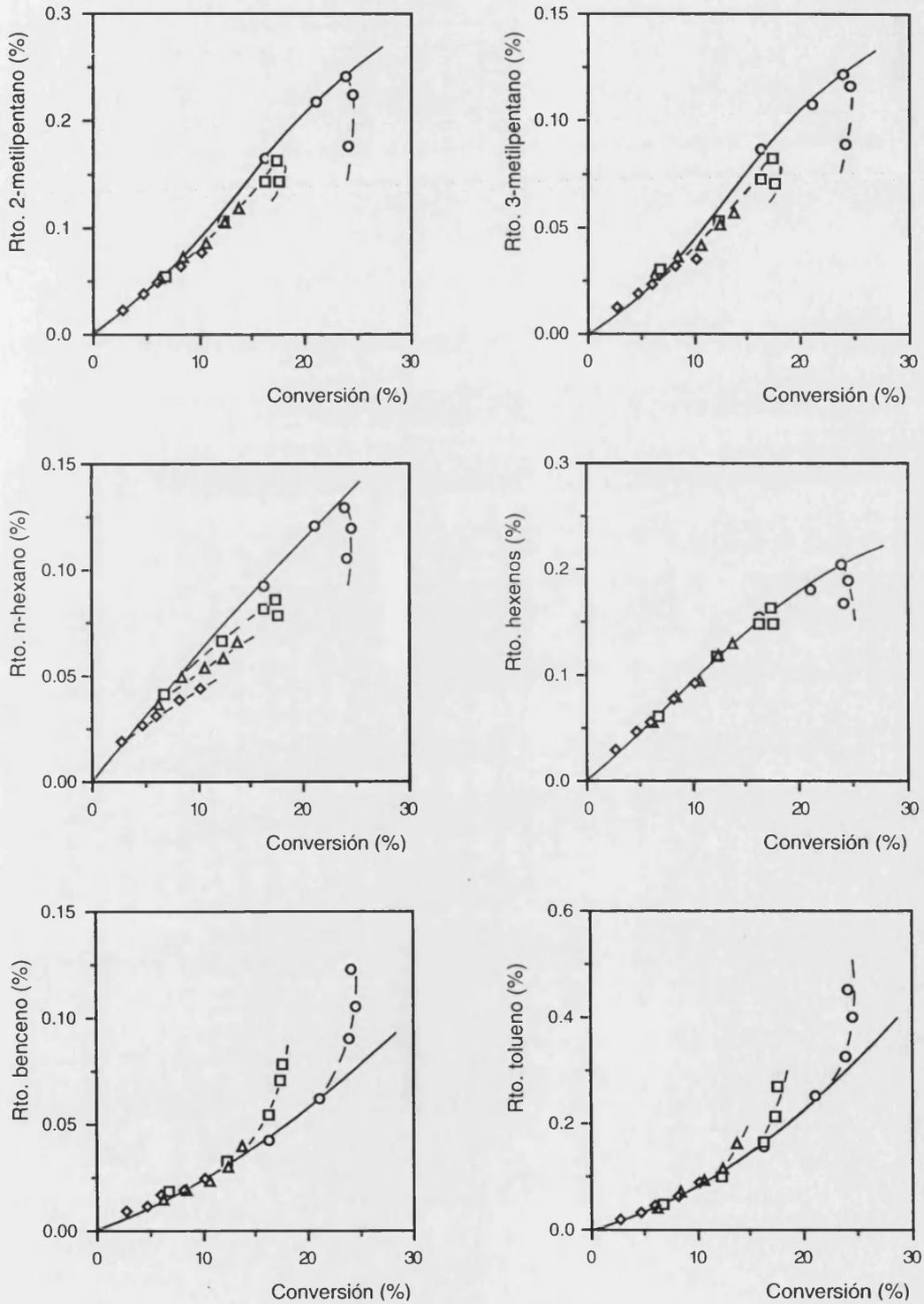
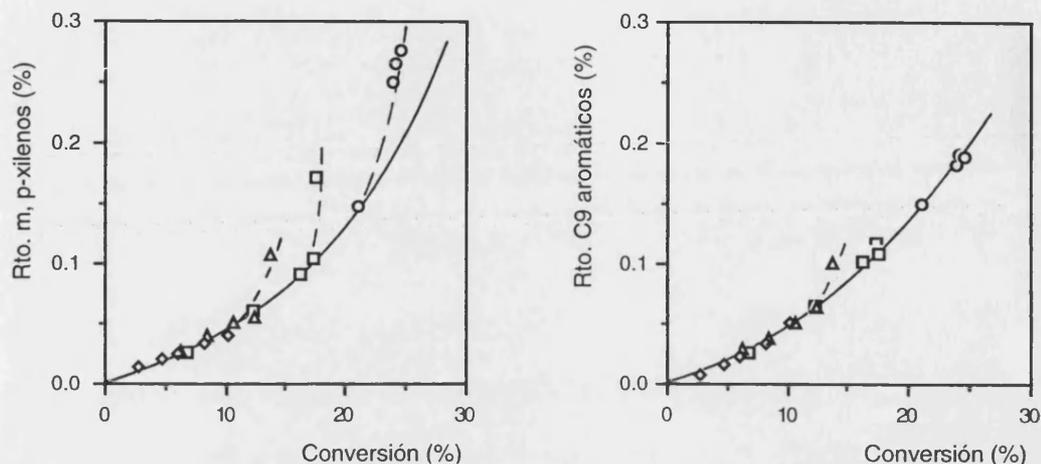


Figura 4.19 (Continuación)



**Tabla 4.7** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita CIT-1.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	-	2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0057	1 I
Etileno	0.0244	1 + 2 E	Hexenos	0.0096	1 + 2 I
Etano	0.0076	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	2 I
Propileno	0.4880	1 I	2,4-DimetilPentano	0.0017	1 + 2 I
Propano	0.4261	1 + 2 E	Benceno	0.0024	1 + 2 E
<i>i</i> -Butano	0.4295	1 + 2 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1337	1 I	CicloHexano	0.0020	1 I
<i>n</i> -Butano	0.1395	1 + 2 E	2-MetilHexano	0.0116	1 + 2 E
<i>n</i> -Butenos	0.0977	1 + 2 I	2,3-DimetilPentano	0.0019	1 + 2 I
<i>i</i> -Pentano	0.0362	1 + 2 I	3-MetilHexano	0.0094	1 + 2 E
<i>n</i> -Pentano	0.0156	1 I	Heptenos	0.0030	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0123	1 I	Tolueno	0.0068	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0238	1 I	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	2 I	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0038	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	0.0033	1 I	<i>o</i> -Xileno	0.0016	1 + 2 E
2-MetilPentano	0.0077	1 + 2 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0030	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0043	1 + 2 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.7 Zeolita SSZ-24

**Figura 4.20** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita SSZ-24.

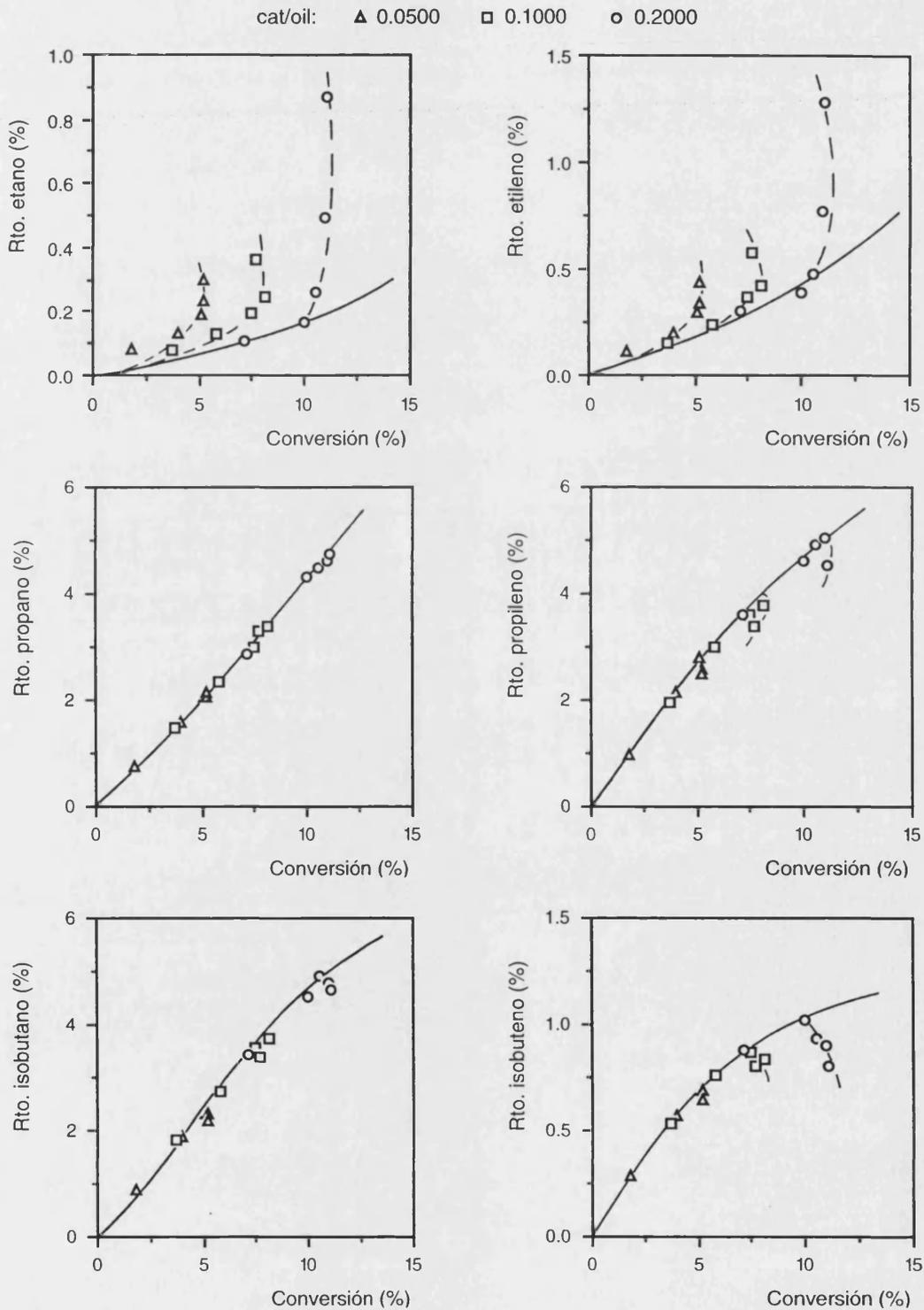


Figura 4.20 (Continuación)

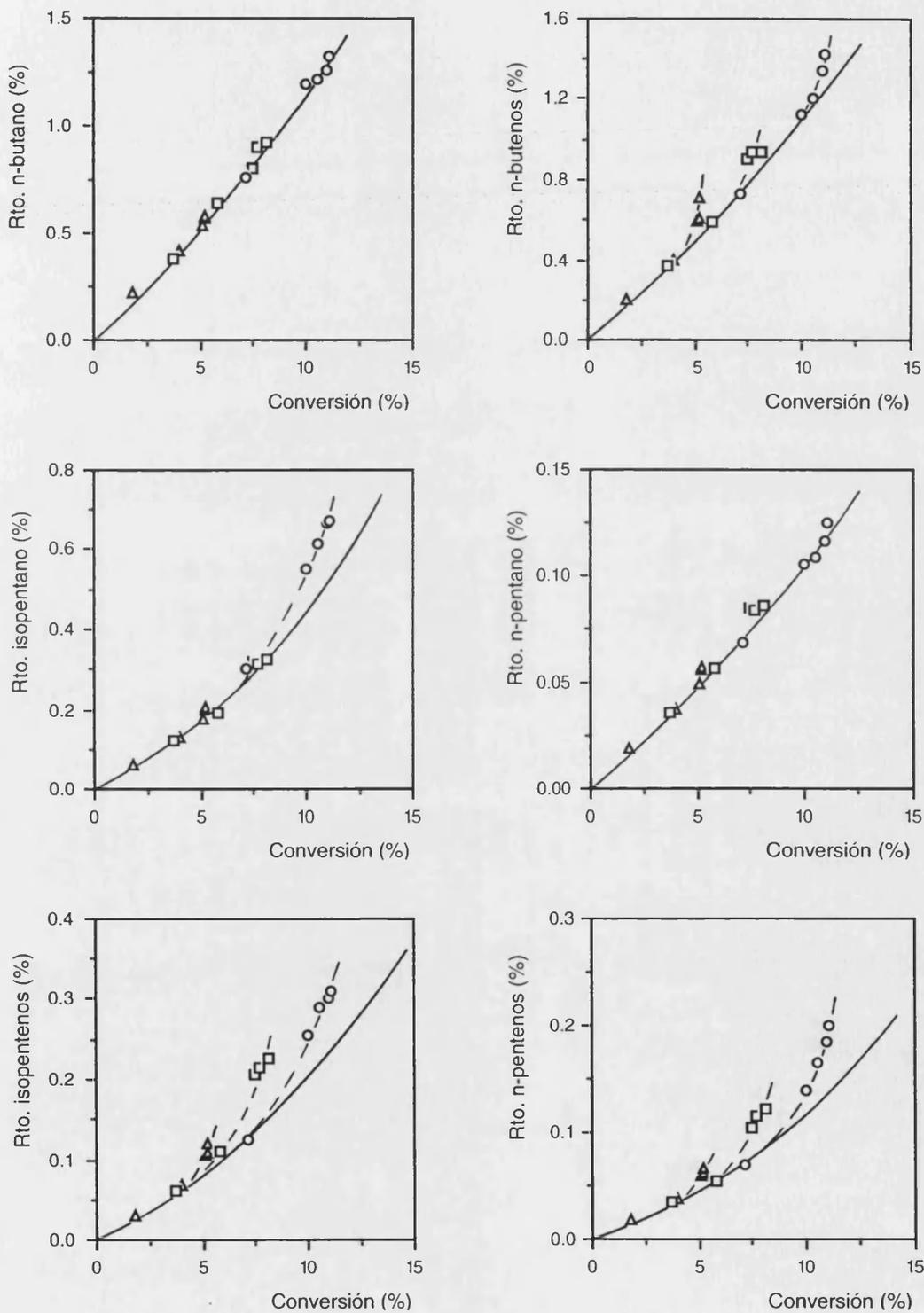


Figura 4.20 (Continuación)

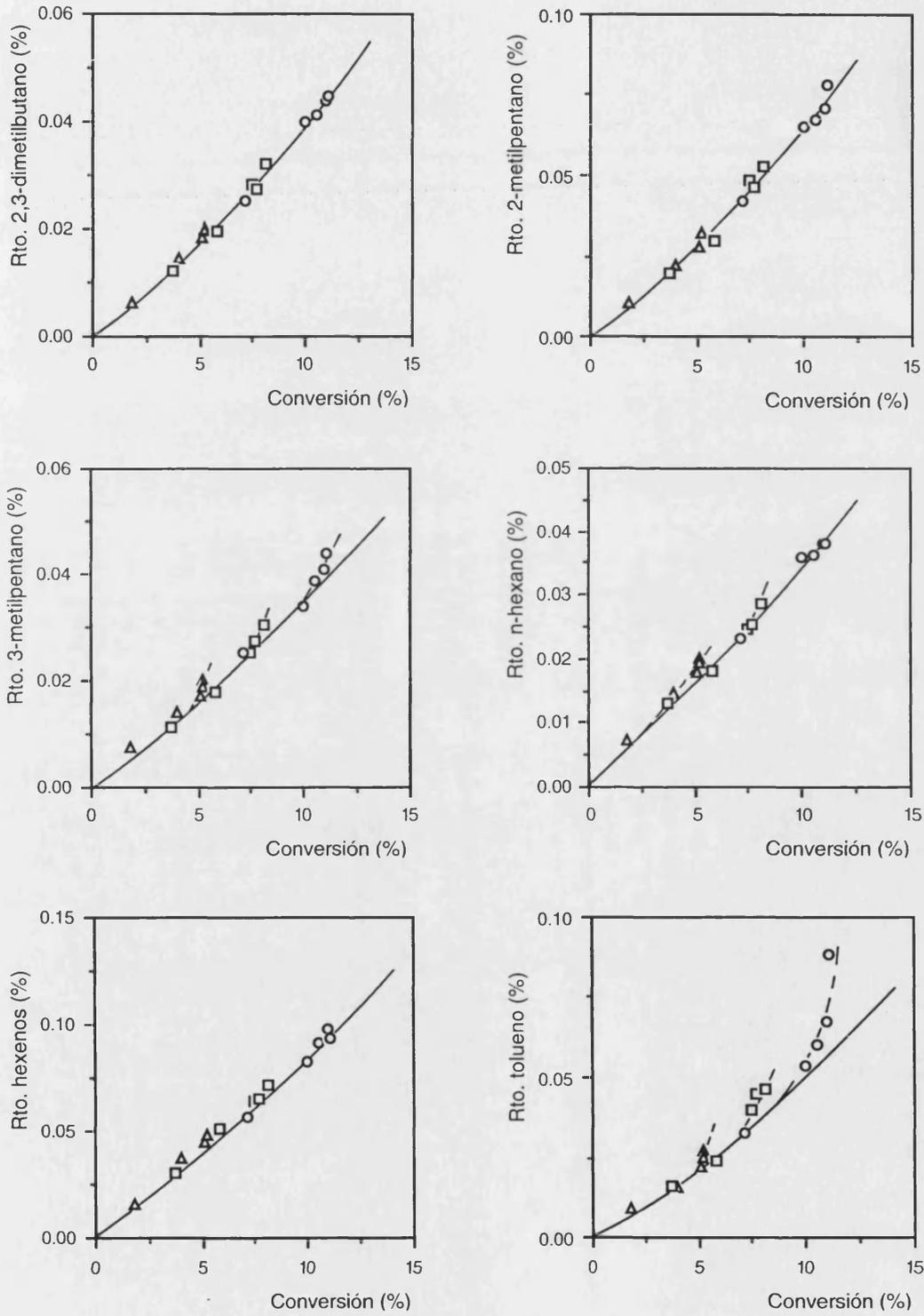
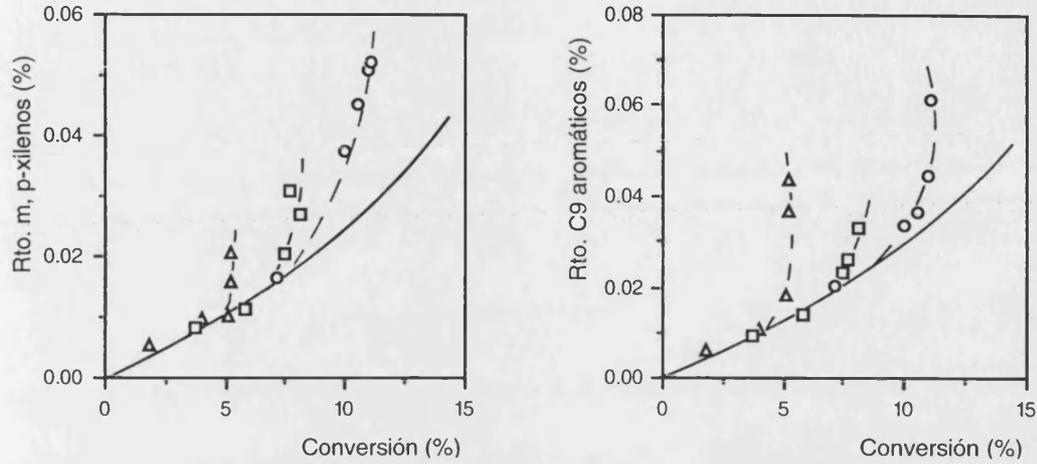


Figura 4.20 (Continuación)



**Tabla 4.8** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita SSZ-24.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	-	2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0033	1 + 2 E
Etileno	0.0409	1 + 2 E	Hexenos	0.0080	1 + 2 E
Etano	0.0149	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	2 E
Propileno	0.5345	1 I	2,4-DimetilPentano	0.0018	1 + 2 I
Propano	0.3914	1 + 2 E	Benceno	0.0017	1 + 2 E
<i>i</i> -Butano	0.4622	1 + 2 I	3,3-DimetilPentano	-	2 E
<i>i</i> -Buteno	0.1510	1 I	CicloHexano	0.0024	1 I
<i>n</i> -Butano	0.1031	1 + 2 E	2-MetilHexano	0.0146	1 I
<i>n</i> -Butenos	0.1060	1 + 2 E	2,3-DimetilPentano	0.0037	1 I
<i>i</i> -Pentano	0.0313	1 + 2 E	3-MetilHexano	0.0092	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0096	1 + 2 E	Heptenos	0.0039	1 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0099	1 + 2 E	Tolueno	0.0043	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0161	1 + 2 E	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	2 I	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0022	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	0.0032	1 + 2 E	<i>o</i> -Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	0.0054	1 + 2 E	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0027	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0031	1 + 2 E	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.8 Zeolita NU-86

Figura 4.21 Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita NU-86.

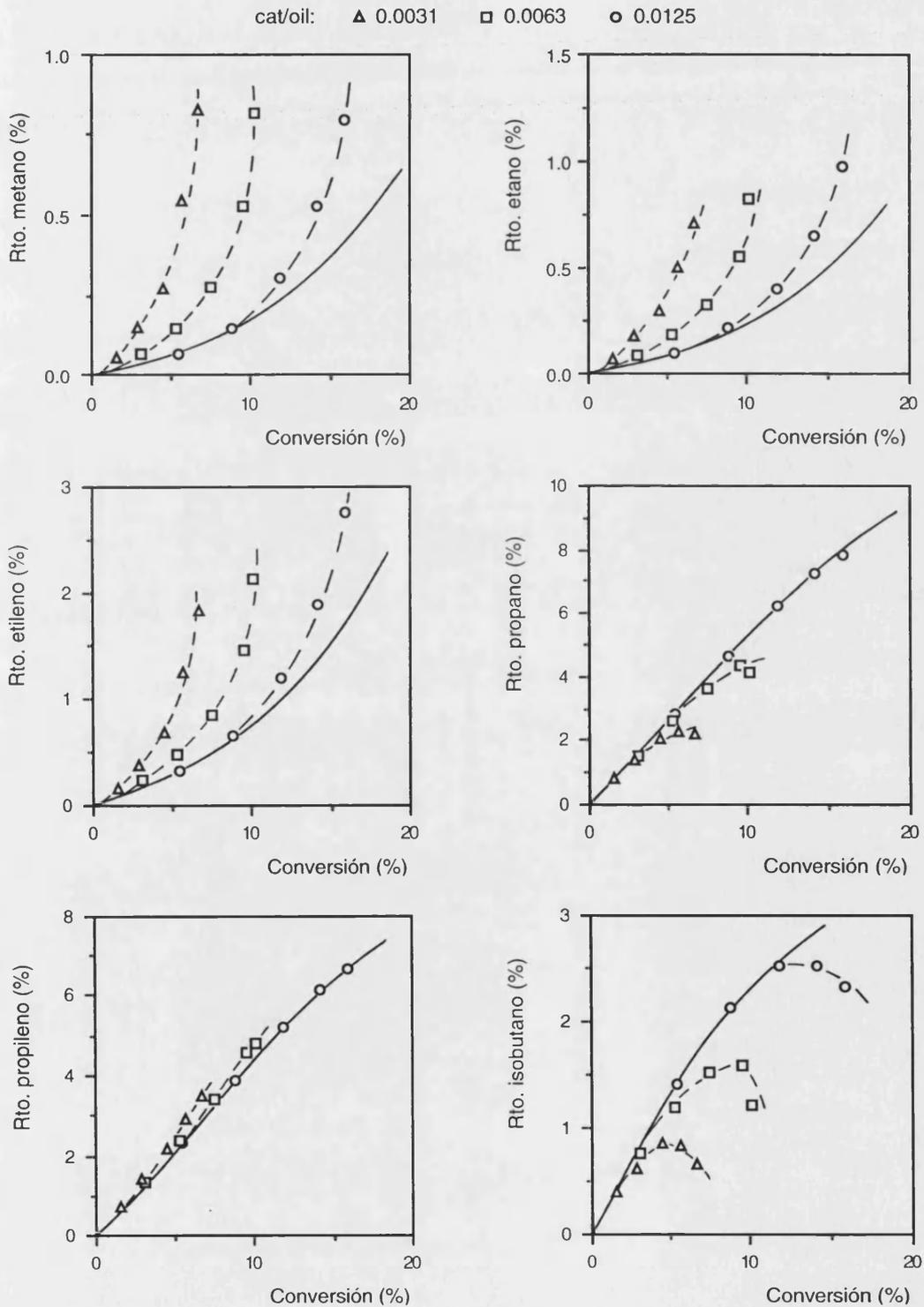


Figura 4.21 (Continuación)

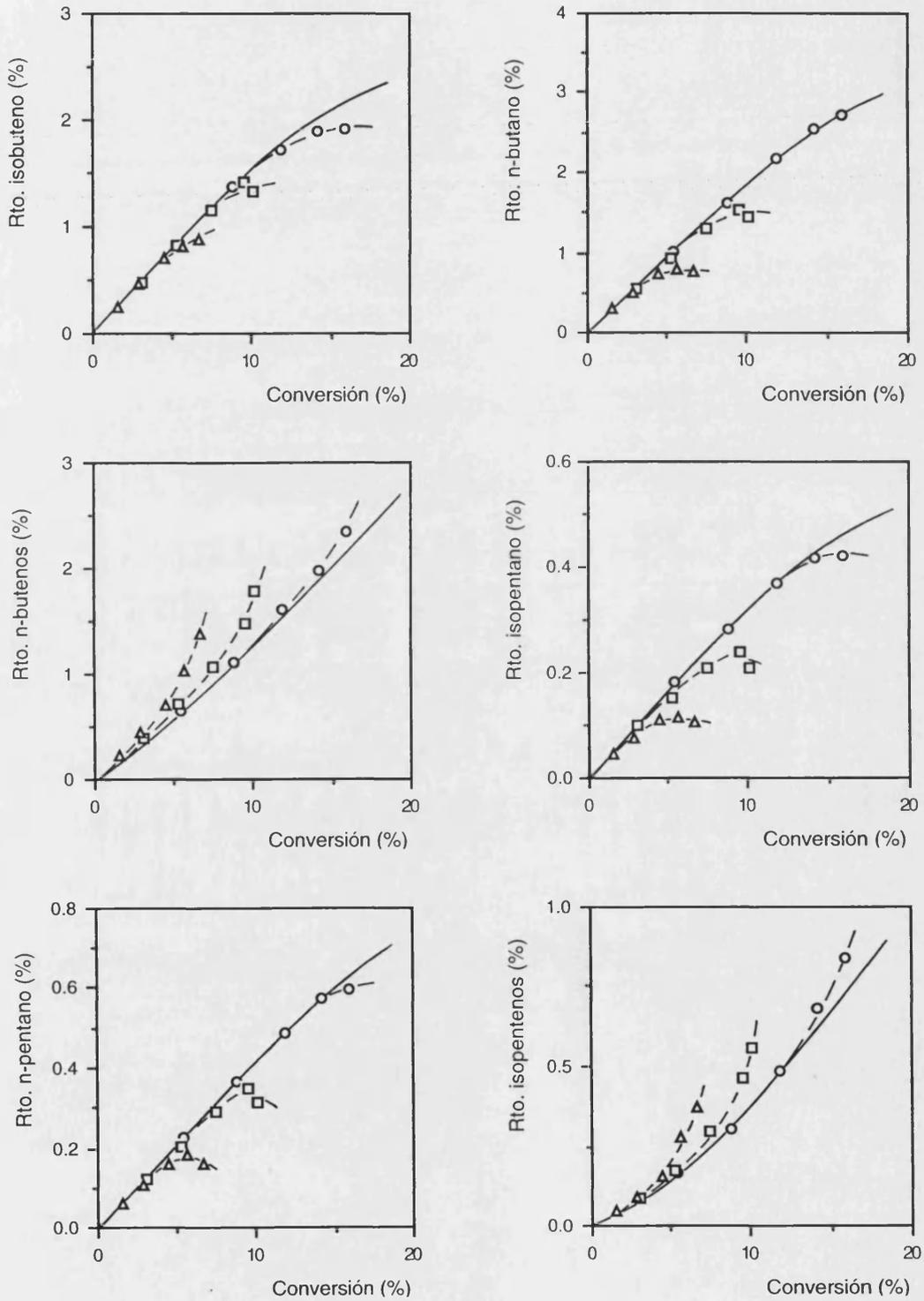


Figura 4.21 (Continuación)

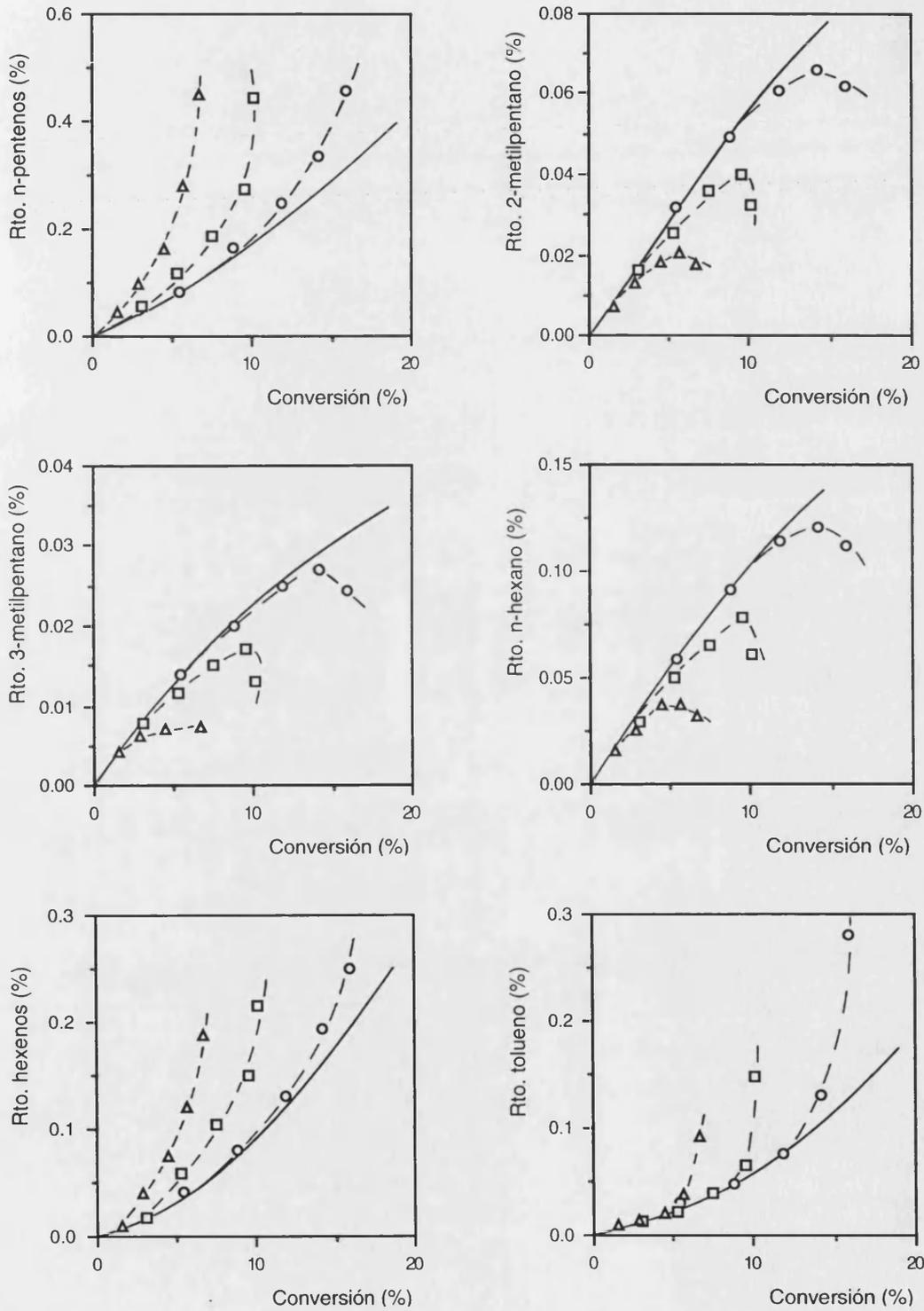


Figura 4.21 (Continuación)

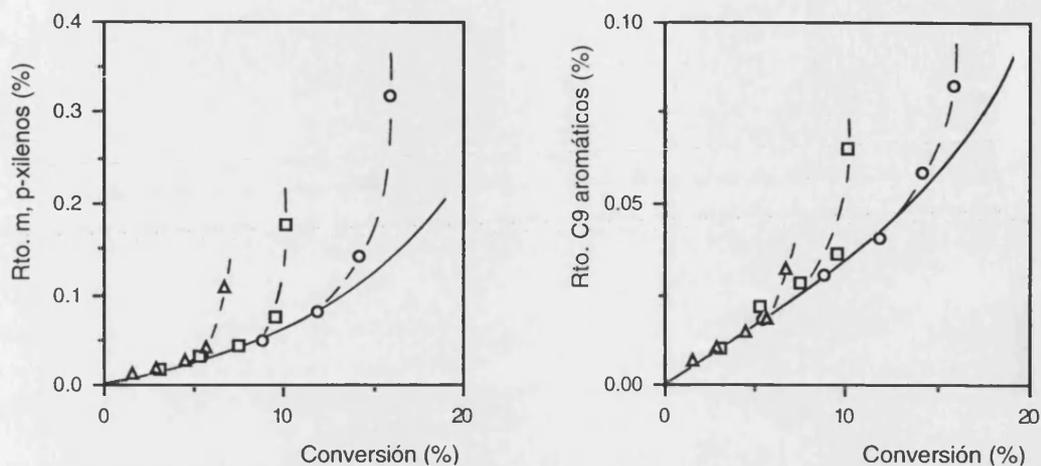


Tabla 4.9 Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita NU-86.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0118	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0108	1 I
Etileno	0.0615	1 + 2 E	Hexenos	0.0060	1 + 2 E
Etano	0.0183	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.4525	1 + 2 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.5099	1 I	Benceno	-	2 E
<i>i</i> -Butano	0.2622	1 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1598	1 I	CicloHexano	-	2 I
<i>n</i> -Butano	0.1843	1 I	2-MetilHexano	0.0069	1 I
<i>n</i> -Butenos	0.1223	1 + 2 E	2,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Pentano	0.0337	1 I	3-MetilHexano	0.0036	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0417	1 I	Heptenos	0.0042	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0160	1 + 2 E	Tolueno	0.0046	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0296	1 + 2 E	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0057	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	-	-	<i>o</i> -Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	0.0058	1 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0034	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0027	1 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	0.0036	1 + 2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.9 Zeolita NU-87

**Figura 4.22** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita NU-87.

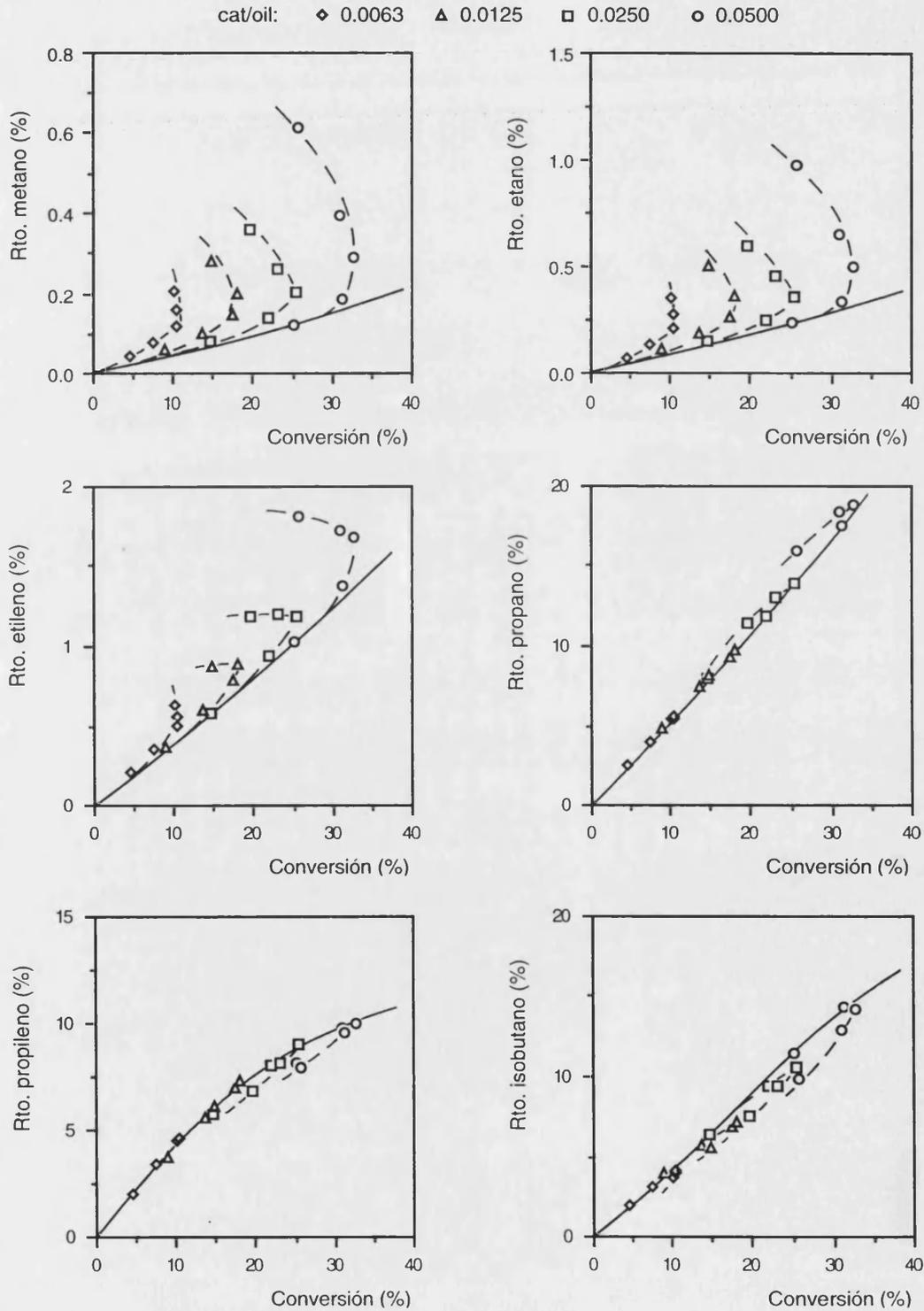


Figura 4.22 (Continuación)

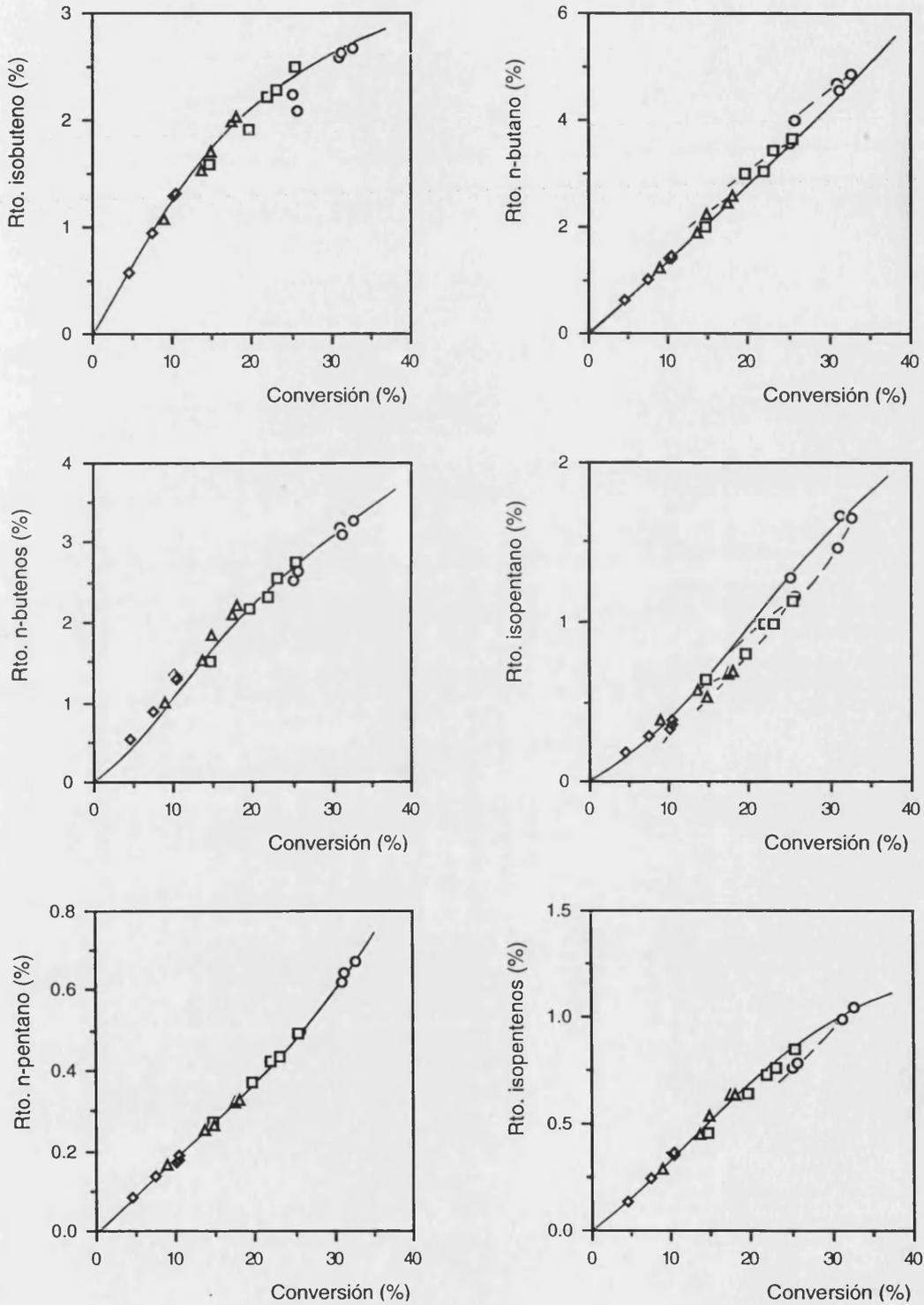


Figura 4.22 (Continuación)

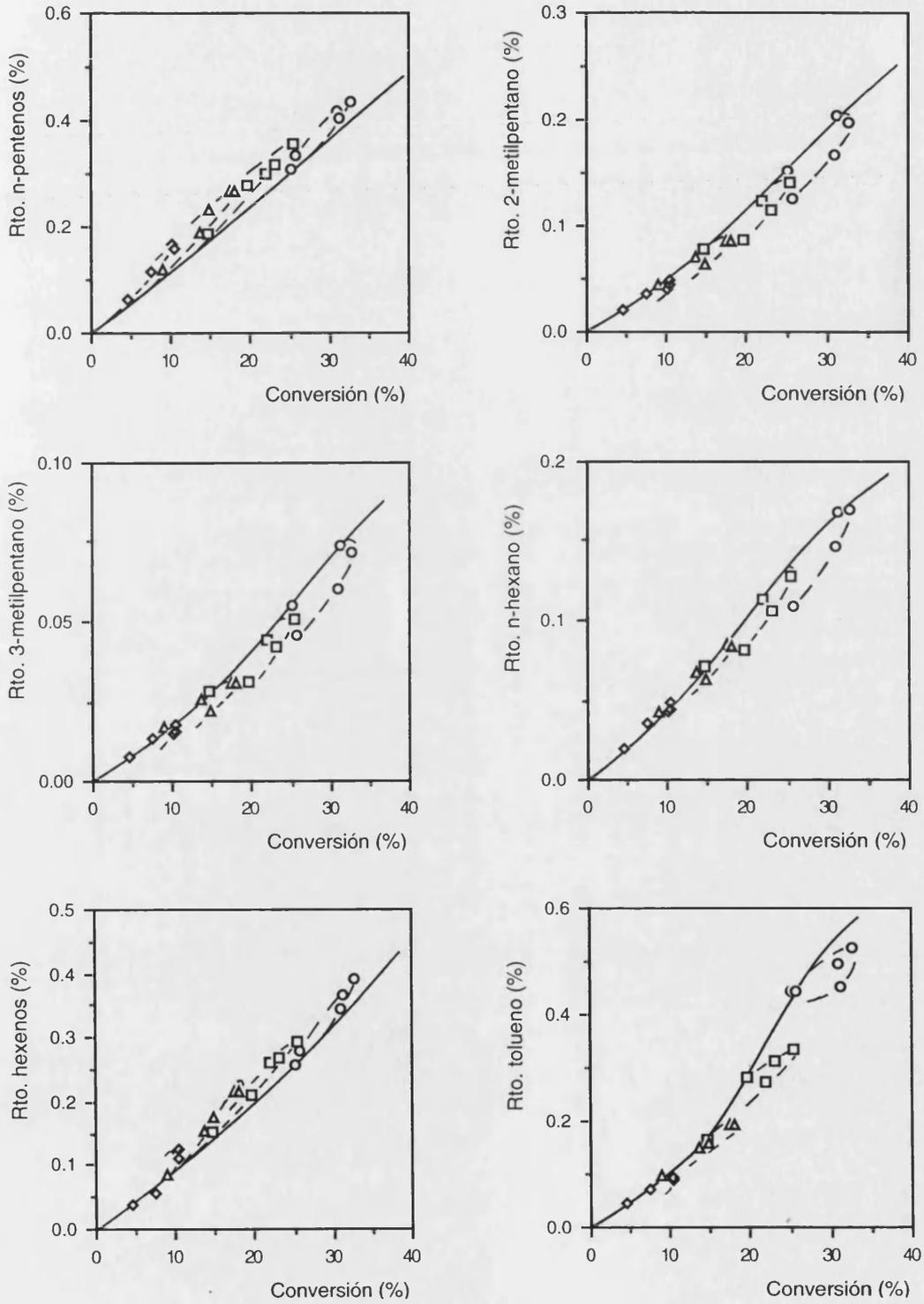


Figura 4.22 (Continuación)

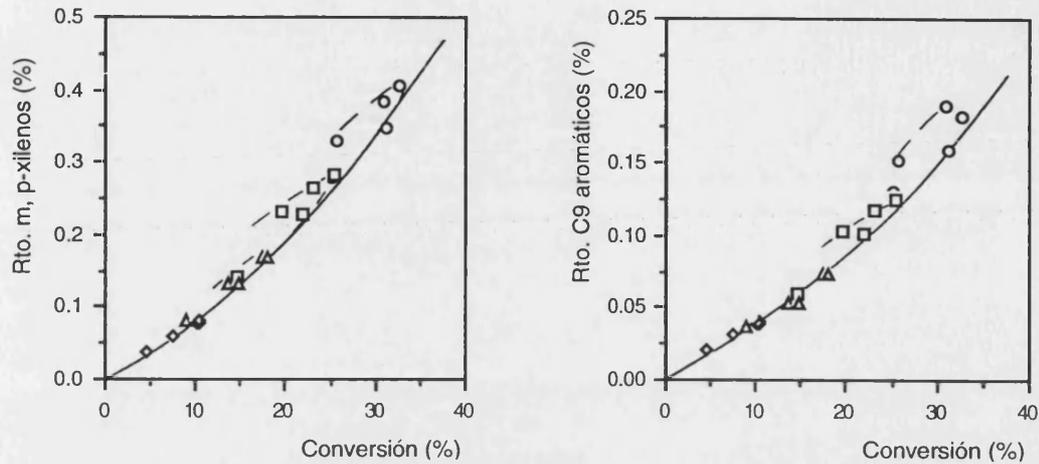


Tabla 4.10 Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita NU-87.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0049	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0041	1 + 2 I
Etileno	0.0405	1 + 2 E	Hexenos	0.0077	1 + 2 E
Etano	0.0093	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	2 I
Propileno	0.4490	1 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.5105	1 + 2 E	Benceno	0.0031	1 + 2 E
<i>i</i> -Butano	0.4050	1 + 2 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1295	1 I	CicloHexano	-	2 I
<i>n</i> -Butano	0.1320	1 + 2 E	2-MetilHexano	0.0034	1 + 2 I
<i>n</i> -Butenos	0.1008	1 + 2 I	2,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Pentano	0.0382	1 + 2 I	3-MetilHexano	0.0012	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentano	0.0170	1 + 2 E	Heptenos	0.0022	1 + 2 E
<i>n</i> -Pentenos	0.0129	1 + 2 E	Tolueno	0.0103	1 + 2 I
<i>i</i> -Pentenos	0.0306	1 + 2 I	EtilBenceno	0.0023	1 + 2 I
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0086	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	-	-	<i>o</i> -Xileno	0.0024	1 + 2 E
2-MetilPentano	0.0044	1 + 2 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0042	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0016	1 + 2 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	0.0061	1 + 2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.10 Zeolita FERRIERITA

Figura 4.23 Curvas experimentales de selectividad para los productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita ferrierita.

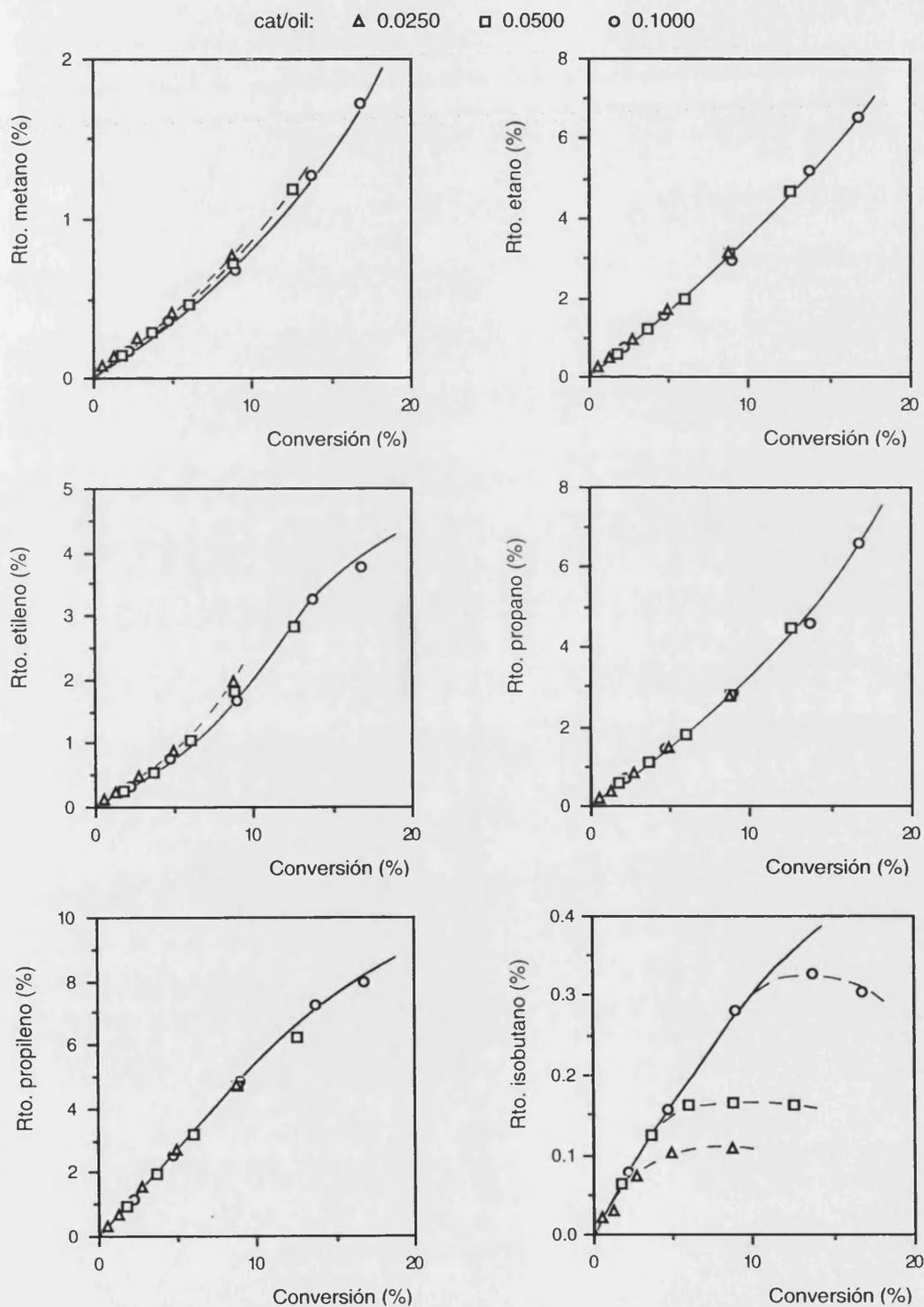


Figura 4.23 (Continuación)

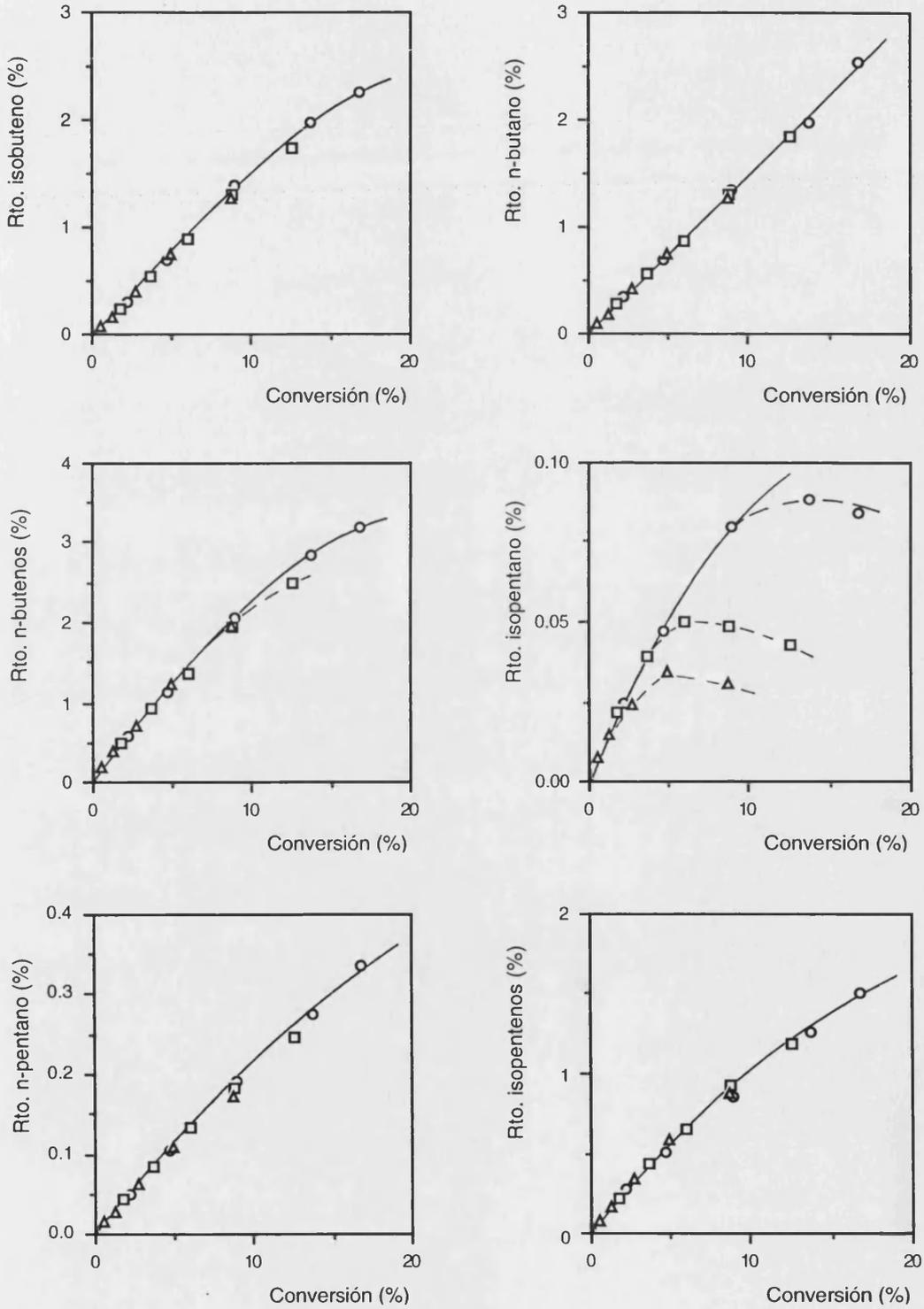


Figura 4.23 (Continuación)

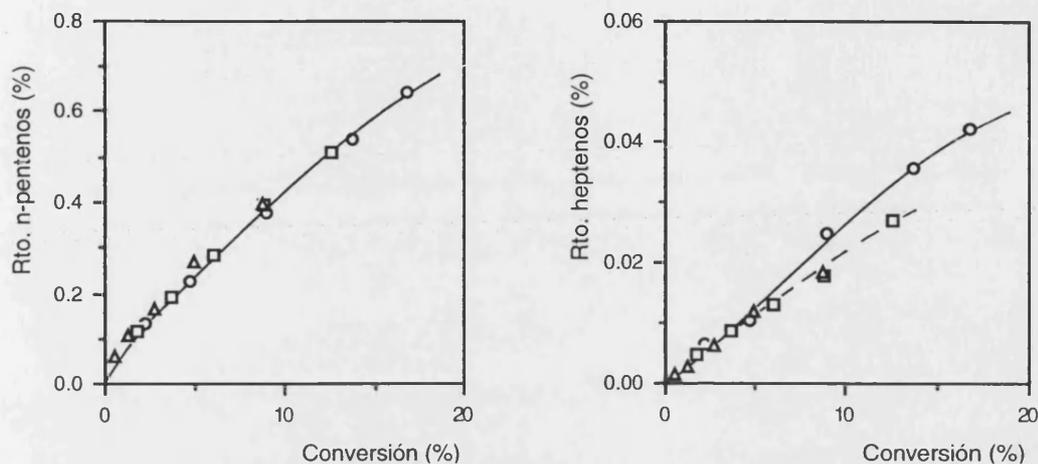


Tabla 4.11 Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita ferrierita.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0869	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	-	2 I
Etileno	0.1431	1 + 2 I	Hexenos	-	2 I
Etano	0.3571	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.05095	1 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.3190	1 + 2 E	Benceno	-	2 E
<i>i</i> -Butano	0.0357	1 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1195	1 + 2 I	CicloHexano	-	-
<i>n</i> -Butano	0.1532	1 E	2-MetilHexano	-	-
<i>n</i> -Butenos	0.2530	1 I	2,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Pentano	0.0119	1 I	3-MetilHexano	-	2 I
<i>n</i> -Pentano	0.0233	1 I	Heptenos	0.0028	1 + 2 I
<i>n</i> -Pentenos	0.0803	1 I	Tolueno	-	2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.1185	1 I	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	-	2 E
2,3-DimetilButano	-	-	<i>o</i> -Xileno	-	2 E
2-MetilPentano	-	2 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	-	2 E
3-MetilPentano	-	2 E	Coque (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

## 4.2.1.11 Zeolita ITQ-4

**Figura 4.24** Curvas experimentales de selectividad para algunos productos primarios del craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita ITQ-4.

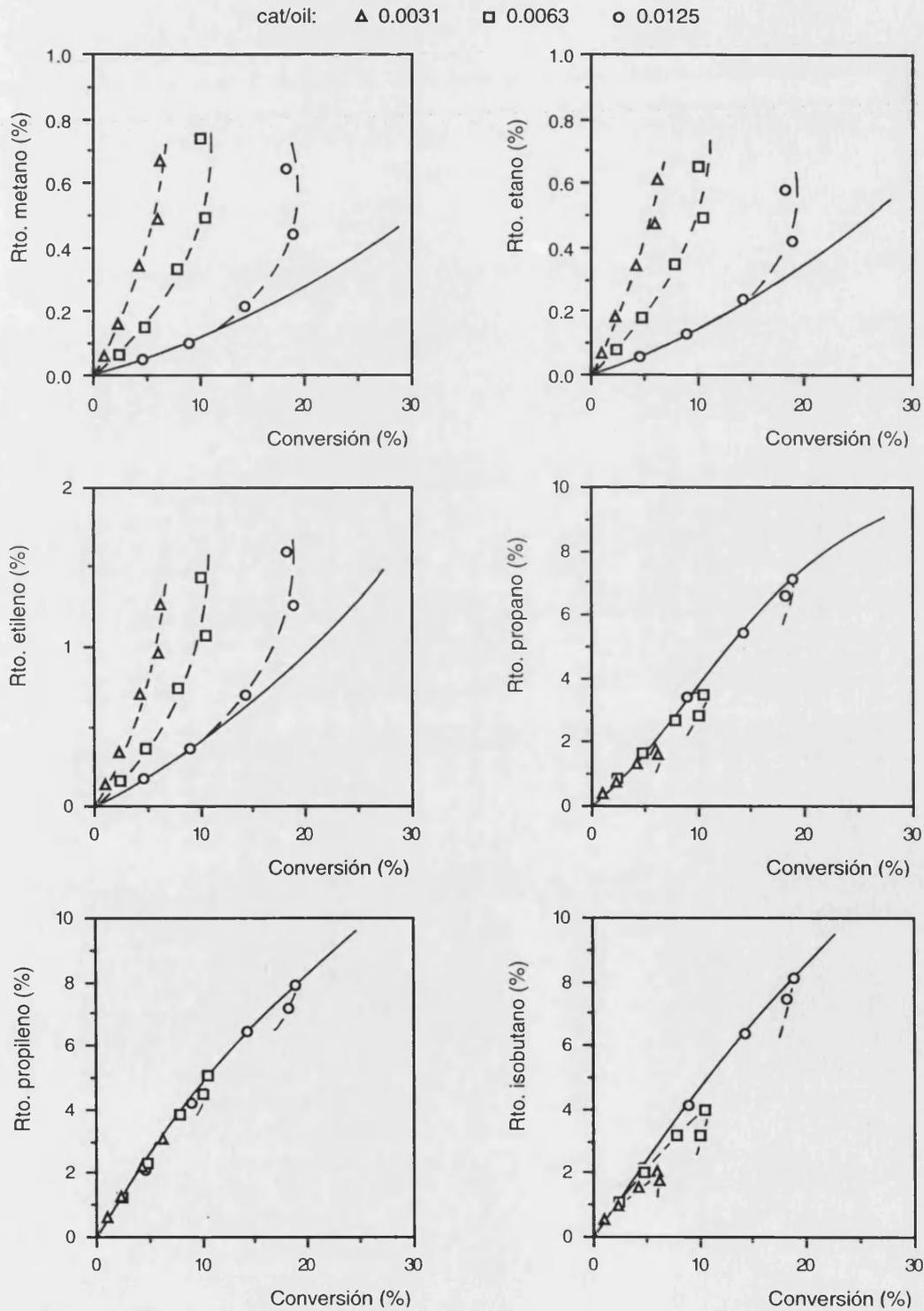


Figura 4.24 (Continuación)

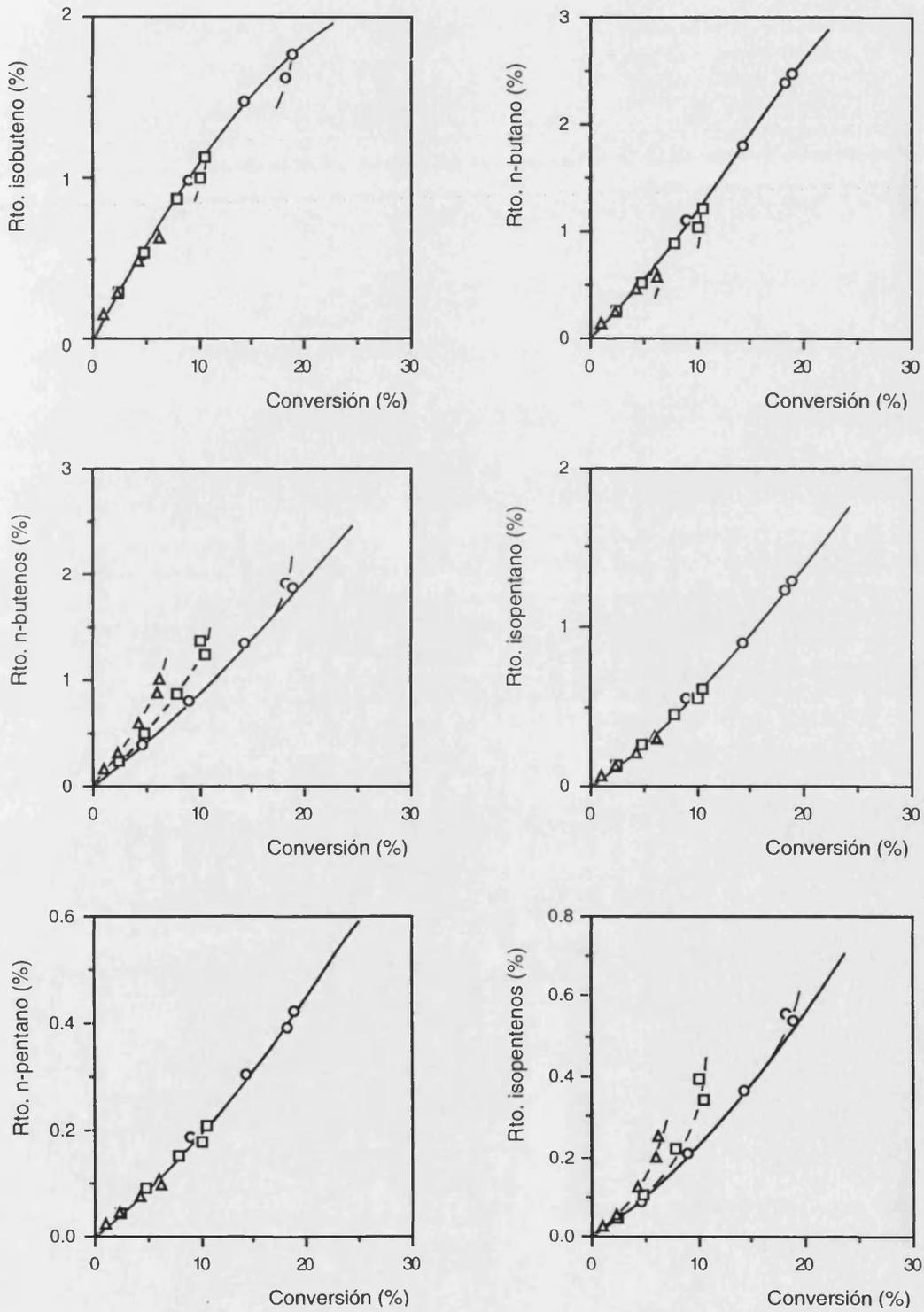


Figura 4.24 (Continuación)

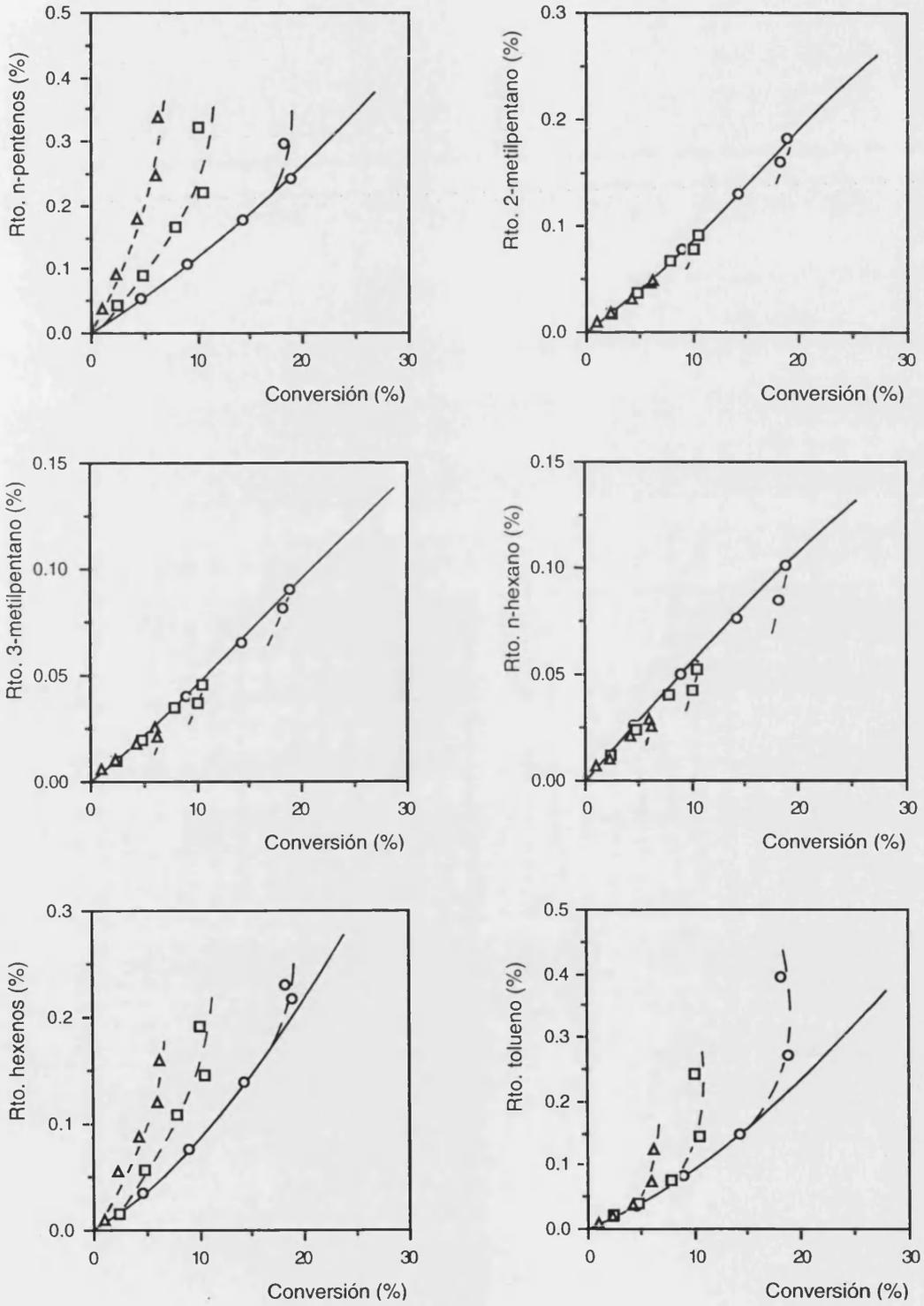


Figura 4.24 (Continuación)

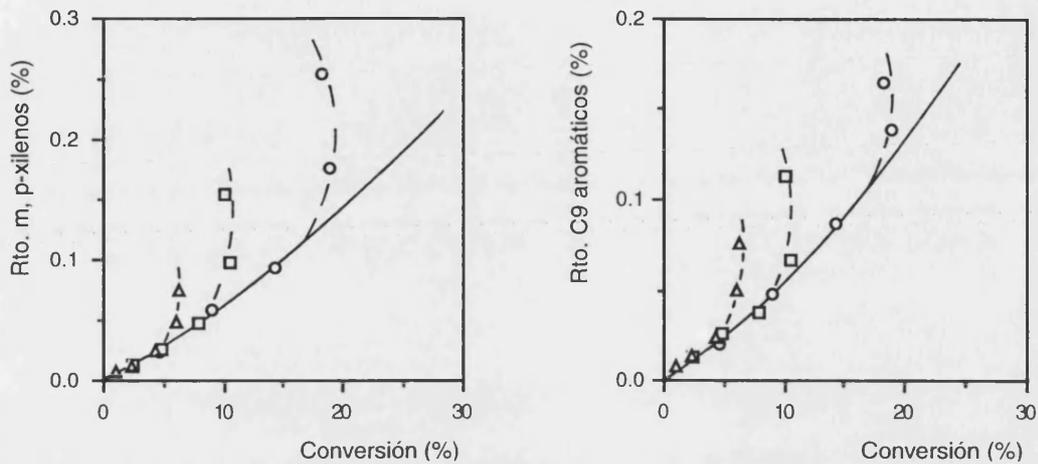


Tabla 4.12 Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los productos en el craqueo de *n*-heptano sobre una zeolita ITQ-4.

Producto	S. I.	Tipo*	Producto	S. I.	Tipo*
Metano	0.0107	1 + 2 E	<i>n</i> -Hexano	0.0054	1 I
Etileno	0.0371	1 + 2 E	Hexenos	0.0076	1 + 2 E
Etano	0.0136	1 + 2 E	2,2-DimetilPentano	-	-
Propileno	0.5048	1 I	2,4-DimetilPentano	-	2 I
Propano	0.3652	1 + 2 I	Benceno	0.0029	1 + 2 E
<i>i</i> -Butano	0.4780	1 I	3,3-DimetilPentano	-	-
<i>i</i> -Buteno	0.1195	1 I	CicloHexano	-	2 I
<i>n</i> -Butano	0.1170	1 + 2 I	2-MetilHexano	0.0102	1 I
<i>n</i> -Butenos	0.0912	1 + 2 E	2,3-DimetilPentano	-	2 I
<i>i</i> -Pentano	0.0573	1 + 2 I	3-MetilHexano	0.0064	1 I
<i>n</i> -Pentano	0.0197	1 + 2 I	Heptenos	0.0042	1 + 2 E
<i>n</i> -Pentenos	0.0119	1 + 2 E	Tolueno	0.0084	1 + 2 E
<i>i</i> -Pentenos	0.0207	1 + 2 E	EtilBenceno	-	2 E
2,2-DimetilButano	-	-	<i>m</i> -, <i>p</i> -Xilenos	0.0055	1 + 2 E
2,3-DimetilButano	0.0016	1 + 2 E	<i>o</i> -Xileno	0.0020	1 + 2 E
2-MetilPentano	0.0080	1 + 2 I	C <sub>9</sub> Aromáticos	0.0049	1 + 2 E
3-MetilPentano	0.0043	1 + 2 I	Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	2 E

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

#### 4.2.2 ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD CATALITICA

Como consecuencia de la necesidad de modificar la composición de las gasolinas, con el fin de mitigar la contaminación medioambiental, la obtención de la gasolina reformulada va a provocar un aumento en la producción de compuestos oxigenados, especialmente MTBE y TAME, así como de gasolina de alquilación. En ambos casos se requerirán, como materias primas, elevadas cantidades de hidrocarburos olefínicos  $C_3 - C_5$ , además de isobutano.

Por este motivo, la operación de las unidades de craqueo catalítico se pretende dirigir, principalmente, hacia la producción de estos compuestos, mediante una optimización de los procesos y el uso, como aditivos, de catalizadores más selectivos a estos productos.

Así pues, en el presente apartado se comparará el comportamiento selectivo de todos y cada uno de los catalizadores empleados en el craqueo de n-heptano, valorando su implicación en la reformulación de combustibles.

Dado que la reacción de craqueo se ha llevado a cabo utilizando un compuesto parafínico puro como reactante, y no un gasoil, puede pensarse que los resultados comparativos obtenidos no pueden ser extrapolados al caso concreto del craqueo de éste último. Sin embargo, se ha demostrado que las tendencias en selectividad observadas durante el craqueo de compuestos puros, como en el caso de n-parafinas y cicloalcanos, pueden ser utilizadas para predecir el comportamiento selectivo de estos catalizadores en el craqueo de gasoil (Corma & col., 1996 [a]). En este sentido, normalmente se utiliza una serie de parámetros de selectividad, tales como las relaciones parafina/olefina,  $C_2/C_5$ ,  $C_3/C_4$ ,  $(C_1+C_2)/iC_4$ ,  $iC_4/C_4$ ,  $iC_5/C_5$ ,  $iC_4/nC_4$  e  $iC_5/nC_5$ , para caracterizar el comportamiento reactivo de las zeolitas desde el punto de vista de su capacidad para catalizar las reacciones de transferencia de hidrógeno, para producir gas seco o, de forma más general, para craquear de forma protolítica o mediante el mecanismo de  $\beta$ -escisión. Teniendo en cuenta estos parámetros se puede predecir, de forma comparativa, qué catalizador puede producir más olefinas y menos fracciones  $C_1 - C_2$ , así como un mayor índice de octano (RON) en la gasolina (Zones & col., 1992).

Tanto en el estudio de la selectividad a los productos implicados en la RFG, como en el análisis de los parámetros de selectividad anteriormente mencionados se van a intentar correlacionar, de alguna forma, ambas magnitudes con determinadas características estructurales de cada zeolita, ya sea el tamaño de los poros de alguno de sus sistemas de canales y/o el espacio hueco disponible en cavidades o intersecciones de los mismos, de manera que se pueda establecer, en la medida de lo posible, la influencia de la estructura zeolítica en la formación selectiva de estos productos, así como en el valor que presentan estos parámetros.

Antes de llevar a cabo el estudio comparativo del comportamiento selectivo de cada uno de estos catalizadores hay que mencionar que los datos de selectividades que se van a representar en las diferentes figuras se han obtenido considerando las curvas OPEs correspondientes a cada uno de los productos, ya obtenidas anteriormente en el apartado 4.2.1, en las cuales se ha eliminado el problema de la desactivación del catalizador.

#### 4.2.2.1 Comportamiento selectivo de los catalizadores estudiados

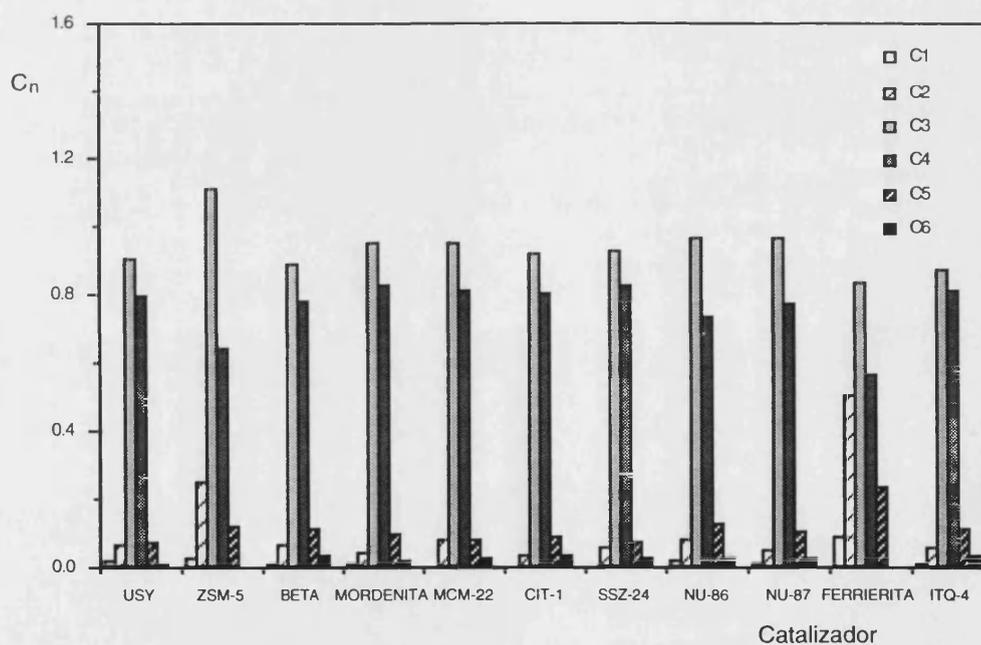
La distribución de productos obtenida durante el craqueo de n-heptano sobre las distintas zeolitas se muestra en las tablas 6.1 - 6.34 del apéndice. En ellas se observa que los productos obtenidos durante esta reacción incluyen parafinas, olefinas y aromáticos en el intervalo  $C_1 - C_{10}$ .

Además, en las tablas 4.2 - 4.12 se presentan las selectividades molares iniciales a cada uno de los productos de reacción. A partir de ellas se puede deducir que los productos primarios más importantes de la reacción de craqueo de n-heptano son las parafinas  $C_1 - C_6$  y las olefinas  $C_2 - C_6$ . En la mayor parte de los catalizadores también aparecen como productos primarios algunas especies aromáticas  $C_7 - C_9$ , así como isómeros del reactante y productos de su deshidrogenación. En cualquier caso, los productos primarios mayoritarios suelen ser el propano y los butanos junto a sus correspondientes olefinas, aunque en algunos catalizadores como la ferrierita y la ZSM-5 aparecen elevadas cantidades de etano y etileno.

Como productos secundarios de la reacción de craqueo de n-heptano se suelen obtener especies dirramificadas  $C_6$ -  $C_7$ , aromáticos  $C_6$ -  $C_9$ , ciclohexano y parafinas lineales de cadena más larga que el reactante.

En la siguiente figura se muestra, para los distintos catalizadores empleados en esta investigación, la distribución de los productos de craqueo de las fracciones  $C_1$ -  $C_6$ , obtenida a partir de las selectividades iniciales, en función de su número de átomos de carbono. En ella se observa que, en todos los catalizadores estudiados, las selectividades más elevadas son hacia las fracciones  $C_3$  y  $C_4$ , tal como se había comentado anteriormente.

**Figura 4.25** Selectividades iniciales a distintas fracciones de productos en el craqueo de n-heptano, en función del tipo de catalizador.



La estructura de cada uno de los catalizadores va a influir en la distribución de productos obtenida en la reacción de craqueo. Como se refleja en la figura 4.25, la mayor parte de los catalizadores que poseen en su estructura canales con tamaño de poro grande presenta una mayor tendencia hacia la formación de productos de la fracción  $C_5$  que hacia los de la fracción  $C_2$ , al contrario de lo que sucede en los catalizadores ZSM-5 y

ferrierita, que poseen sólo canales con poros de tamaño medio en su estructura, en los que se observa una mayor inclinación hacia la formación de los productos más ligeros.

Los catalizadores que incluyen en su estructura ambos tipos de poros, como son la MCM-22, la NU-86, la CIT-1 y la NU-87, presentan comportamientos diferentes. Mientras que en la MCM-22 la selectividad a las fracciones  $C_2$  y  $C_5$  es similar, en la NU-86 se observa una cierta preferencia hacia la formación de productos de la fracción  $C_5$  frente a los de la fracción  $C_2$ , siendo esta tendencia mucho más acusada en el caso de la NU-87 y de la CIT-1. Este hecho puede dar una idea de la escasa influencia que, en estas dos últimas zeolitas, va a tener la presencia de canales de 10 MR sobre la selectividad de dichos catalizadores.

Por otra parte, la reacción de craqueo de n-heptano en la que se obtienen dos fragmentos complementarios,  $C_1$  y  $C_{7-i}$ , no puede explicar, por sí misma, la distribución de productos obtenida con cada uno de los catalizadores, lo cual queda reflejado en los valores que aparecen en la tabla 4.13. En ella se muestran las relaciones de las selectividades a fracciones complementarias  $C_i/C_{7-i}$  obtenidas en el craqueo de n-heptano sobre las distintas zeolitas. En el caso en que el craqueo directo de la molécula reactante fuera la única reacción que tuviera lugar, todos los valores que aparecerían en dicha tabla serían la unidad, lo cual no sucede para ninguno de los catalizadores que se han empleado en esta investigación. Por ello, es necesario considerar que otras reacciones, tales como la desproporción y el recraqueo de los productos inicialmente formados, también tienen lugar durante el proceso catalítico.

Las reacciones de desproporción, como ya se comentó en el capítulo de la introducción, pueden ocurrir por oligomerización de olefinas seguida de craqueo o por ataque de un ion carbenio a una parafina reactante seguido de protólisis. Como consecuencia de este tipo de reacciones se va a producir un aumento de la selectividad a productos de las fracciones  $C_4 - C_6$  (Corma & col., 1987 [a]; Abbot & Wojciechowski, 1988 [a]; Zhao & col., 1993 [a, b]; 1994; Corma & col., 1997 [b]). Por tratarse de reacciones bimoleculares, se encontrarán favorecidas en aquellos catalizadores que posean canales con poros de 12 MR en su estructura, lo cual queda reflejado en la tabla 4.13 en la

que se observa que para este tipo de catalizadores la relación  $C_2/C_5$  es claramente inferior a la unidad. Únicamente en las zeolitas ZSM-5 y ferrierita, ambas presentando en su estructura canales con poros de 10 MR, se ha observado la escasa, o más bien casi nula, influencia de este tipo de reacciones. Por otra parte, sólo en la zeolita MCM-22 se ha obtenido una relación  $C_2/C_5$  igual a la unidad aunque, como se comentará posteriormente, en ella también parece que tienen lugar las reacciones de desproporción.

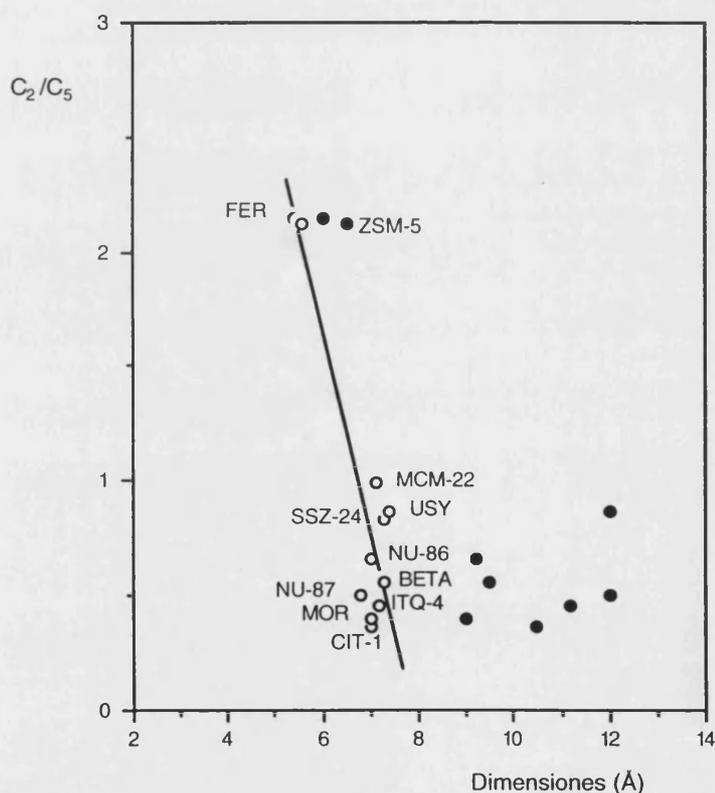
**Tabla 4.13** Relación entre las selectividades iniciales a distintas fracciones complementarias ( $C_i/C_{7-i}$ ) en el craqueo de *n*-heptano sobre los diferentes catalizadores.

Catalizador	$C_1/C_6$	$C_2/C_5$	$C_3/C_4$
USY	2.30	0.87	1.13
ZSM-5	-	2.12	1.73
BETA	0.41	0.56	1.14
MORDENITA	0.22	0.40	1.15
MCM-22	0.00	0.99	1.17
CIT-1	0.00	0.36	1.14
SSZ-24	0.00	0.83	1.13
NU-86	0.47	0.66	1.32
NU-87	0.28	0.50	1.25
FERRIERITA	-	2.14	1.48
ITQ-4	0.40	0.46	1.08

Dada la influencia de la estructura zeolítica en la extensión de las reacciones de desproporción, parece lógico pensar que se pueda establecer algún tipo de correlación entre el valor que toma el parámetro  $C_2/C_5$  en cada catalizador y las dimensiones de los poros de mayor tamaño presentes en el interior de su estructura. En la figura 4.26, en la que se representa el parámetro  $C_2/C_5$  frente al diámetro máximo de los canales presentes en cada zeolita, se observa el efecto de selectividad de forma que ejercen los canales con poros de 10 MR en la ZSM-5 y en la ferrierita. Además, como se puede comprobar en dicha figura, también es posible establecer cierta correlación entre ambas magnitudes, mucho más clara que cuando se considera el máximo espacio disponible en cada estructura

zeolítica, esto es, dimensiones de las cavidades o intersecciones de los canales en el caso de que existan. Este hecho parece demostrar que, aunque estas reacciones bimoleculares, que generan un exceso de productos de la fracción  $C_5$  frente a los de la fracción  $C_2$ , requieren un gran espacio para tener lugar, no se encuentran impedidas en los canales de 12 MR, donde seguramente estarán localizados los centros activos que intervienen en este tipo de reacciones.

**Figura 4.26** Relación entre el parámetro  $C_2/C_5$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) canales de mayor tamaño, (●) cavidades o intersecciones entre canales.



Además, la existencia de las reacciones de desproporción permite explicar el carácter primario de los productos de la fracción  $C_6$  en los casos en los que el metano es secundario, hecho que se ha observado en los catalizadores MCM-22, CIT-1 y SSZ-24, lo cual parece confirmar la presencia de este tipo de reacciones en la zeolita MCM-22. También estas reacciones pueden justificar la pequeña relación  $C_1/C_6$ , calculada a partir

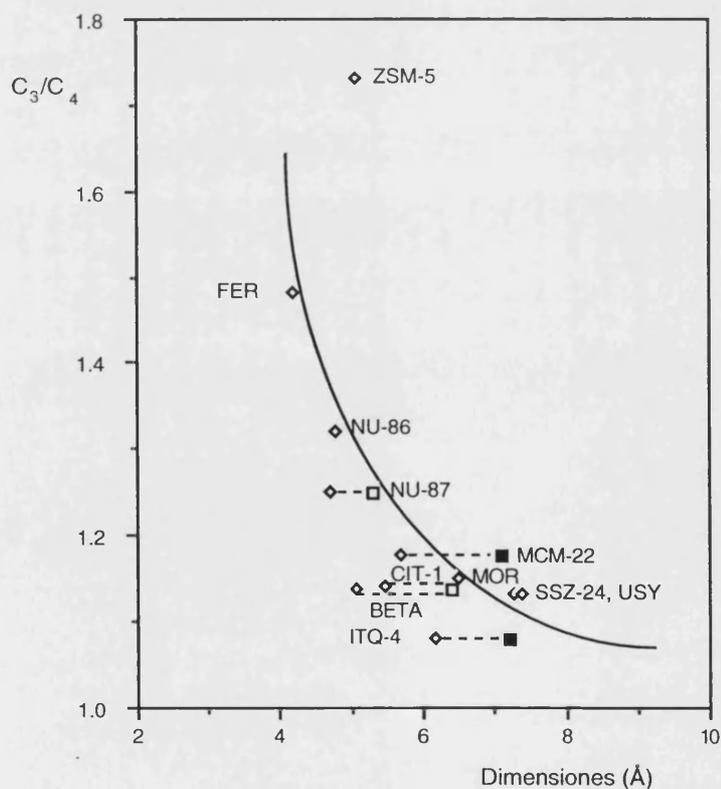
de las selectividades iniciales, que se ha obtenido con la mayor parte de los catalizadores de poro grande, y que se muestra en la tabla 4.13.

Por otra parte, el recraqueo de los productos formados en el craqueo primario va a originar un aumento de la selectividad a las fracciones más ligeras,  $C_1 - C_3$ , a expensas de una reducción de las fracciones  $C_4 - C_6$ . Por ello, en aquellos catalizadores en los que tenga lugar este tipo de reacciones se van a observar relaciones  $C_1/C_6$ ,  $C_2/C_5$  y  $C_3/C_4$  superiores a la unidad, tal y como sucede claramente en la ZSM-5 y en la ferrierita. También la NU-86 presenta una elevada relación  $C_3/C_4$  entre los productos de craqueo de n-heptano, lo cual parece demostrar que existe un cierto grado de recraqueo. Además se puede pensar que en la zeolita MCM-22 la relación  $C_2/C_5$  tan próxima a la unidad puede ser debida, no a la ausencia de reacciones de desproporción, que como ya se ha visto anteriormente sí que participan en la distribución de productos, sino a la presencia también de reacciones de recraqueo de los productos obtenidos inicialmente.

Como se acaba de comprobar, las reacciones de craqueo secundario generalmente se encuentran favorecidas en aquellos catalizadores que poseen en su estructura algún canal con poros de tamaño medio. En estos canales, con dimensiones inferiores a las de los poros de 12 MR, el efecto que el campo eléctrico, generado por la presencia de átomos de aluminio, tiene sobre las moléculas de hidrocarburos presentes en el canal es más intenso y puede aumentar la reactividad de éstas, ya que favorece su polarización e ionización y, por tanto, su posterior reacción de craqueo. De hecho, el parámetro  $C_3/C_4$  refleja la heterogeneidad del gradiente de campo eléctrico existente en los poros de una zeolita cuando se lleva a cabo el craqueo de un gasoil (Corma & Martínez-Triguero, 1997). Así pues, parece razonable pensar que puede existir una cierta relación entre el valor que adquiere este parámetro y las dimensiones más pequeñas de los poros presentes en cada estructura zeolítica. En la figura 4.27 se han representado ambas variables, observándose una buena correlación entre ellas, en el caso de la ferrierita, NU-86, mordenita, SSZ-24 y USY. Sin embargo, en algunas zeolitas que presentan más de un sistema de canales en su estructura, como son la NU-87, la CIT-1, la beta y la MCM-22, se ha observado un comportamiento ligeramente distinto. Así, para las tres primeras se obtiene una mejor correlación del parámetro  $C_3/C_4$  cuando se considera el diámetro mínimo de los canales de

mayor tamaño en lugar del correspondiente a los canales con tamaño de poro menor. En la figura 4.27 se observa que la representación de éstos últimos está más alejada de la línea de tendencia establecida. Este hecho parece indicar la escasa influencia que los anillos y el canal de 10 MR en las zeolitas CIT-1 y NU-87, respectivamente, y que el canal independiente de 12 MR en la beta, van a tener en el valor del parámetro  $C_3/C_4$ , quizás como consecuencia de la ausencia de centros ácidos fuertes en estos dos últimos. Por su parte, para la MCM-22 no existe una clara correlación del parámetro  $C_3/C_4$  con las dimensiones mínimas de los poros de 10 y de 12 MR (cavidades) presentes en su estructura, lo cual puede indicar la presencia de centros fuertes en ambos canales y, por tanto, la contribución de ambos al valor de la relación  $C_3/C_4$  en esta zeolita.

**Figura 4.27** Relación entre el parámetro  $C_3/C_4$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: ( $\diamond$ ) diámetro mínimo de los poros de menor tamaño, ( $\square$ ) diámetro mínimo de los poros de mayor tamaño, ( $\blacksquare$ ) diámetro mínimo de las cavidades.



Por otro lado, en la zeolita ITQ-4 parece que existe una mejor correlación del parámetro  $C_3/C_4$  con las dimensiones mínimas de las cavidades presentes, lo cual indica que, en este catalizador, los centros más fuertes se encuentran situados en dichas cavidades. Mención aparte merece la zeolita ZSM-5, en la cual la relación  $C_3/C_4$  presenta un valor muy superior al que cabría esperar en base a sus dimensiones, hecho que ya se había observado con anterioridad en otras investigaciones (Corma & col., 1985 [a]) y que es consecuencia del aumento desmesurado de la fracción  $C_3$  debido a las reacciones de oligomerización que tienen lugar en este catalizador.

#### **4.2.2.2 Selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina**

Como se ha comentado anteriormente, con la introducción de la gasolina reformulada, la operación en las unidades FCC va a tener que ser modificada de manera que se optimice la producción de las especies implicadas en la obtención de compuestos oxigenados, isobuteno e isopentenos, así como en la producción de gasolina de alquilación, isobutano y olefinas lineales  $C_3 - C_5$ . En este apartado se va a comparar el comportamiento selectivo que muestra, cada uno de los catalizadores empleados en este trabajo, hacia estos productos de interés.

Para llevar a cabo este estudio comparativo, en la tabla 4.14 se muestran los valores de las selectividades iniciales a los productos anteriormente mencionados. En dicha tabla se observan las grandes variaciones que puede experimentar la selectividad a estos productos al considerar cada uno de los catalizadores estudiados, lo que da una idea de la importancia que, desde este punto de vista, conlleva la adecuada elección del catalizador.

Desde el punto de vista de las selectividades iniciales a olefinas, tanto lineales como ramificadas, se observa que éstas son generalmente superiores en los catalizadores que presentan en su estructura canales con poros de tamaño medio. En este sentido, la mayor selectividad a isopentenos, n-butenos y n-pentenos corresponde a la zeolita ferrierita, la cual posee un sistema unidireccional de canales con poros de 10 MR. Además el catalizador

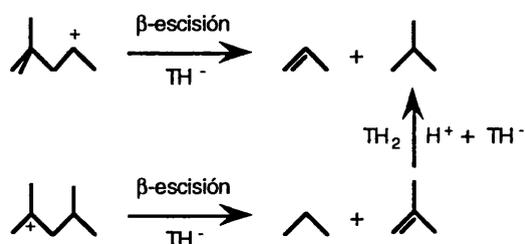
ZSM-5, con un sistema bidireccional de canales de poro medio interconectados, es el más selectivo a isobuteno y propileno, mostrando también una elevada tendencia a la formación de isopentenos y al resto de olefinas lineales. También destaca la elevada selectividad a isobuteno y a n-olefinas que presentan las zeolitas NU-86 y MCM-22, respectivamente.

**Tabla 4.14** Selectividades iniciales a los productos implicados en la RFG.

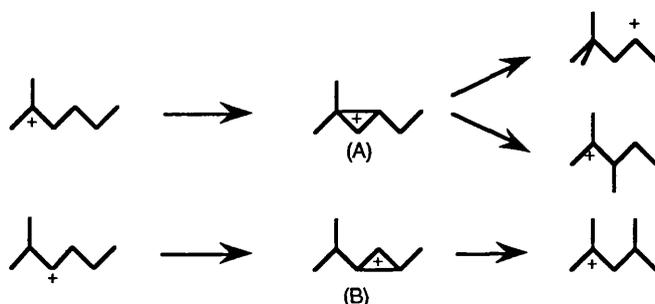
Catalizador	$S_{iC_4=}$	$S_{iC_5=}$	$S_{iC_4}$	$S_{C_3=}$	$S_{nC_4=}$	$S_{nC_5=}$	$S_{nC_i=}$
USY	0.1253	0.0099	0.4097	0.4850	0.1291	0.0045	0.6186
ZSM-5	0.1743	0.0503	0.0699	0.5549	0.1894	0.0266	0.7709
BETA	0.1692	0.0257	0.2953	0.4145	0.1336	0.0128	0.5609
MORDENITA	0.1491	0.0246	0.4549	0.5254	0.1035	0.0112	0.6401
MCM-22	0.1529	0.0235	0.3694	0.5401	0.1282	0.0093	0.6776
CIT-1	0.1339	0.0238	0.4295	0.4880	0.0977	0.0123	0.5980
SSZ-24	0.1510	0.0161	0.4622	0.5345	0.1060	0.0099	0.6504
NU-86	0.1598	0.0296	0.2622	0.4525	0.1223	0.0160	0.5908
NU-87	0.1295	0.0306	0.4050	0.4490	0.1008	0.0129	0.5627
FERRIERITA	0.1195	0.1185	0.0357	0.5095	0.2530	0.0803	0.8428
ITQ-4	0.1195	0.0207	0.4780	0.5048	0.0912	0.0119	0.6079

Por lo que respecta al isobutano, en la tabla 4.14 se observa que, en este caso, las mayores selectividades iniciales se alcanzan con catalizadores que presentan en su estructura canales de poro grande (12 MR), como es el caso de la ITQ-4, la SSZ-24 y la mordenita. También se ve claramente que las zeolitas con poros de tamaño medio, ZSM-5 y ferrierita, son las que poseen menores selectividades iniciales a este producto. Para analizar la influencia de la estructura zeolítica en la selectividad a isobutano, primero han de considerarse las posibles vías de formación de este producto.

El isobutano se genera por  $\beta$ -escisión del ion carbenio 2,2'-dimetilpentano y a partir del isobuteno, procedente del craqueo del ion carbenio 2,4-dimetilpentano, bien por saturación a través de reacciones de transferencia de hidrógeno (TH<sub>2</sub>) o por adsorción seguida de reacciones de transferencia de hidruro (TH') (Corma & col., 1985 [c, d]; Lemos & col., 1987), de acuerdo con el siguiente esquema:



Estos iones carbenio dirramificados se generan por isomerización de los monorramificados a través de anillos de ciclopropano protonado (PCP) como intermedios de reacción, tal y como se muestra a continuación:

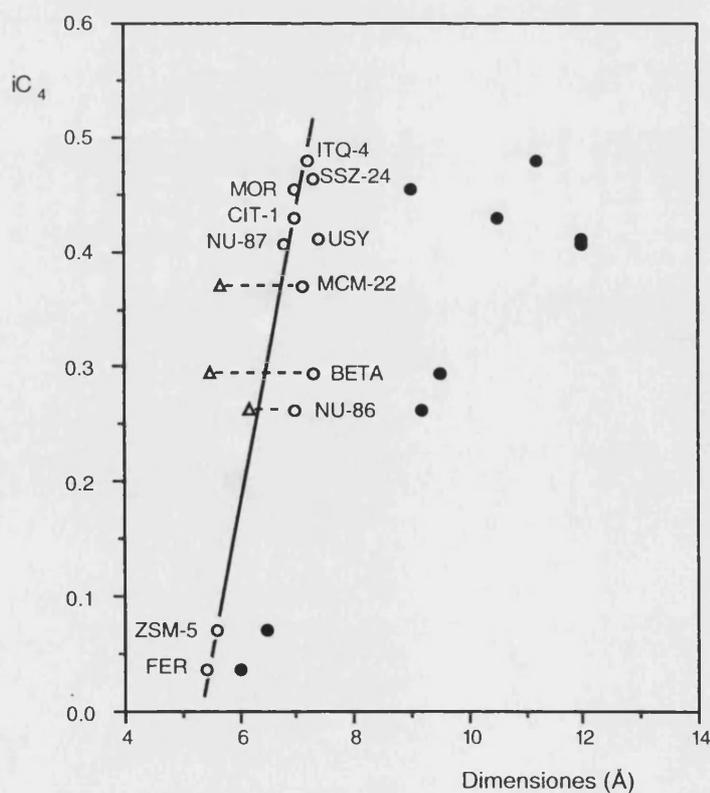


donde el intermedio de reacción A es responsable de la formación del 2,2'-dimetilpentano y el B, de la del 2,4-dimetilpentano. Ambos intermedios PCP son muy voluminosos por lo que, en aquellos catalizadores que presenten en su estructura canales de tamaño medio, la formación de estos iones carbenio se verá limitada y, en consecuencia, la de isobutano.

Dado que la formación de este producto requiere la presencia de un espacio suficientemente amplio, se puede intentar correlacionar la selectividad a isobutano con las dimensiones de los poros de mayor tamaño presentes en cada catalizador. Como se muestra en la figura 4.28 parece existir una buena correspondencia entre ambos valores, excepto en el caso de la beta y la NU-86. Para éstas, la representación de la selectividad a isobutano frente a las dimensiones de los poros de 12 MR, los de mayor tamaño en el caso de la beta, no se ajusta bien a la correlación establecida por el resto de catalizadores. Esta misma desviación se observa cuando se consideran los poros de tamaño grande de la MCM-22. Este hecho puede ser debido a la participación, en la formación de isobutano, de otros tipos de canales existentes en la estructura de estas zeolitas. Por ello, en la figura 4.28 se han representado los diámetros de los poros de menor tamaño presentes en ellas,

esto es, de 12, 11 y 10 MR, respectivamente. A partir de esta figura se puede confirmar la existencia de centros ácidos, a partir de los cuales se forma el isobutano, en todos los canales de 12 MR presentes en la zeolita beta, ya que las dimensiones de esta zeolita que correlacionarían de forma adecuada con la selectividad a isobutano obtenida con ella serían las correspondientes a un promedio entre las de los distintos canales de 12 MR. Sin embargo, en la NU-86 se observa una clara correlación de la selectividad a isobutano con el diámetro de los canales de 11 MR, por lo que se puede inferir una escasa influencia del canal de poro grande en la formación de éste. Por lo que respecta a la MCM-22, la presencia de centros ácidos también en los canales de poro medio y su participación en la formación de isobutano justificaría el menor valor obtenido para la selectividad a este producto respecto al obtenido con otros catalizadores que poseen canales de 12 MR con inferior tamaño de poro, como la mordenita, CIT-1 y NU-87.

**Figura 4.28** Relación entre la selectividad a isobutano y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (△) poros de menor tamaño, (●) cavidades.



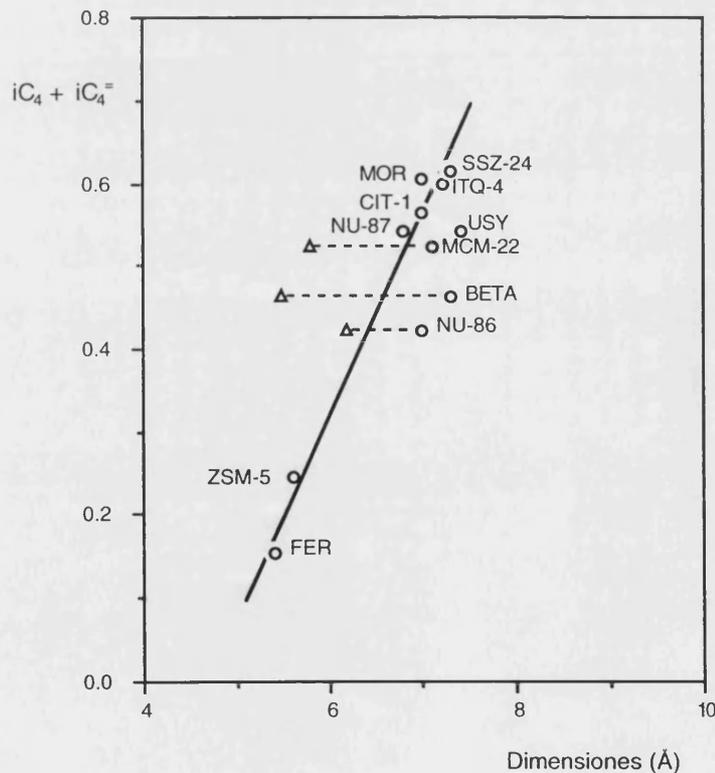
Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 4.28, cuando se intenta correlacionar la selectividad a isobutano con las dimensiones de las cavidades o intersecciones de los canales, es decir, el máximo espacio disponible en la estructura zeolítica, curiosamente no se observa una buena correspondencia entre ambas magnitudes. Este comportamiento se puede justificar de diferentes maneras, bien considerando que la formación de isobutano no requiere de un espacio tan voluminoso para tener lugar y, por tanto, la existencia de éste no va a influir en la selectividad a este producto, o bien teniendo en cuenta que la localización de los centros activos que participan en su formación no se encuentran en dichas cavidades o intersecciones. No obstante, el hecho de que las mayores selectividades a isobutano las presenten los catalizadores de poro grande con estructura unidimensional puede sugerir que, quizás, la presencia de intersecciones o cavidades no sólo no ocasione una mayor cantidad de este producto sino que, además, favorezca su desaparición, por ejemplo, a través de reacciones de alquilación con posterior  $\beta$ -escisión.

Dado que una parte del isobutano se puede generar a partir del isobuteno, y ya que ambos se forman por craqueo de especies dirramificadas  $C_7$ , bastante voluminosas, cabe pensar que la suma de las selectividades a estos productos  $C_4$  también se podrá relacionar con el diámetro de los poros de mayor tamaño presentes en cada zeolita. Así, en la figura 4.29 se observa que existe una buena correspondencia entre ambas magnitudes y que, al igual que sucedía con la selectividad a isobutano, la presencia de los canales de 10 MR en la NU-86 y MCM-22, y del independiente de 12 MR en la beta, va a influir en la selectividad a los productos ramificados de la fracción  $C_4$ .

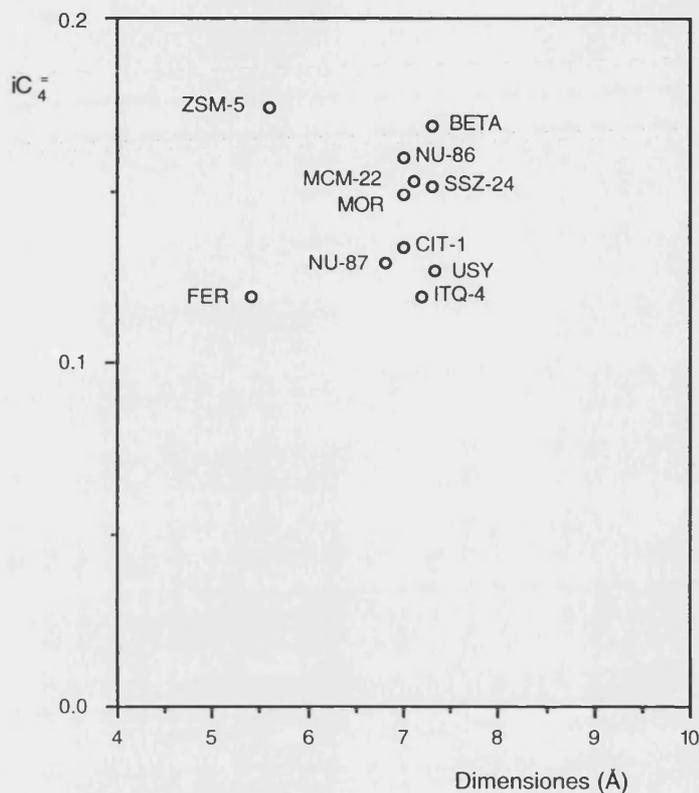
Sin embargo, cuando sólo se considera la selectividad a los productos olefínicos de una determinada fracción es más complicado encontrar una correlación clara entre sus selectividades y las dimensiones de los poros o cavidades presentes en la estructura zeolítica, como muestra la figura 4.30. Como se comentará a continuación, con más detalle, la selectividad a estos productos viene determinada por la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, las cuales producen la saturación y, por tanto, la desaparición de las olefinas formadas en el craqueo primario. Por ello, se ha observado que la selectividad a olefinas es mayor en aquellos catalizadores en los que están presentes

canales con tamaño de poro medio, ya que en este tipo de canales existe cierto impedimento estérico para el desarrollo de las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno. Además, como se ha comentado con anterioridad, en estos canales también se dificulta la consecución de las reacciones de desproporción, las cuales pueden producir un aumento de las fracciones  $C_4$  y  $C_5$  y, por tanto, de las olefinas correspondientes. Ya que los efectos de ambos tipos de reacciones son opuestos, de cara a la selectividad de los productos olefínicos  $C_4 - C_5$  parece poco probable el encontrar algún tipo de correlación entre estas selectividades y las dimensiones de los poros de cada catalizador.

**Figura 4.29** Relación entre la suma de selectividades a isobutano y a isobuteno y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (△) poros de menor tamaño.

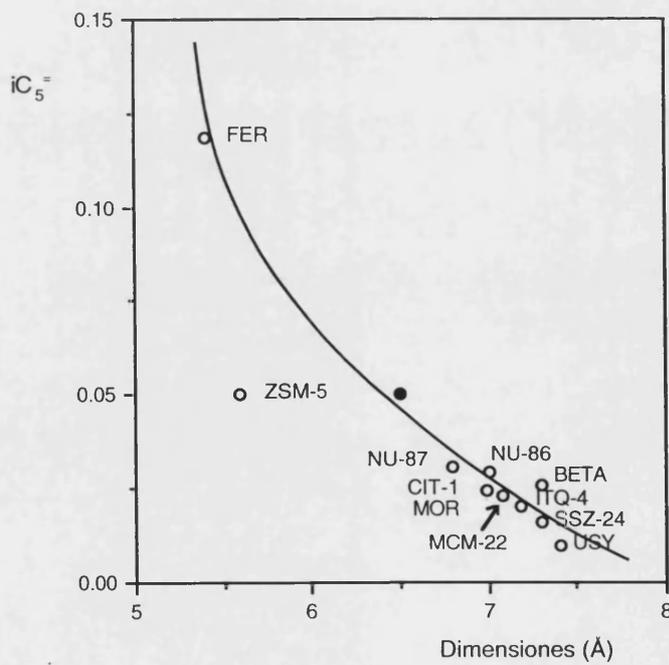
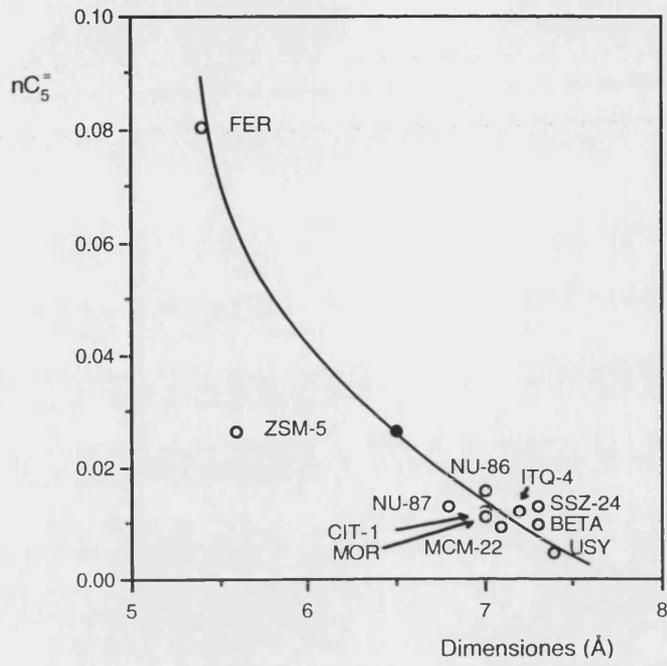


**Figura 4.30** Relación entre la selectividad a isobuteno y las dimensiones de los poros presentes en los canales de mayor tamaño de cada estructura zeolítica (o).



No obstante, sí que se ha observado una relación entre la selectividad a pentenos, tanto lineales como ramificados, y las dimensiones de los canales con mayor diámetro, tal y como se muestra en la figura 4.31. Este hecho parece indicar que las reacciones de transferencia de hidrógeno predominan sobre las de desproporciónación, ya que la selectividad a estos productos es menor en las zeolitas de poro grande que en las de poro medio. De esta forma, se puede observar la presencia de una cierta selectividad de forma en las zeolitas ferrierita y ZSM-5, que impide la saturación de los pentenos por reacciones de transferencia de hidrógeno. Sin embargo, en ambas figuras se observa la elevada influencia que las intersecciones de los canales de la zeolita ZSM-5 tienen en la formación de los pentenos, ya que la selectividad a estos productos correlaciona bien con las dimensiones de dichas intersecciones.

**Figura 4.31** Relación entre la selectividad a pentenos, lineales y ramificados, y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (●) cavidades.



Por otra parte, se puede analizar la variación de la selectividad a estos productos de interés con el nivel de conversión, a partir del trazado de las curvas OPEs obtenidas con cada catalizador. En la figura 4.32 se muestra la influencia de la conversión media y del tipo de catalizador en la selectividad a isobutano y a olefinas  $C_3 - C_5$ .

En esta figura se observa que, para la mayor parte de los catalizadores estudiados, la selectividad a productos olefínicos disminuye al aumentar el grado de conversión medio, lo cual muestra que las olefinas normalmente se comportan como productos inestables que se ven afectados por las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por el mismo motivo, el isobutano debería tener un comportamiento típico de producto estable, esto es, que su selectividad aumentara con la conversión, ya que este producto se formaría por saturación de la olefina correspondiente. Como se observa en la figura 4.32, este comportamiento ocurre con algunos catalizadores como la USY, ZSM-5, beta, CIT-1 y NU-87, pero no con el resto, en los cuales el isobutano muestra cierta inestabilidad que en algunos casos, como en la MCM-22, NU-86 e ITQ-4, es muy acusada.

**Figura 4.32** Selectividad a productos implicados en la RFG, en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.

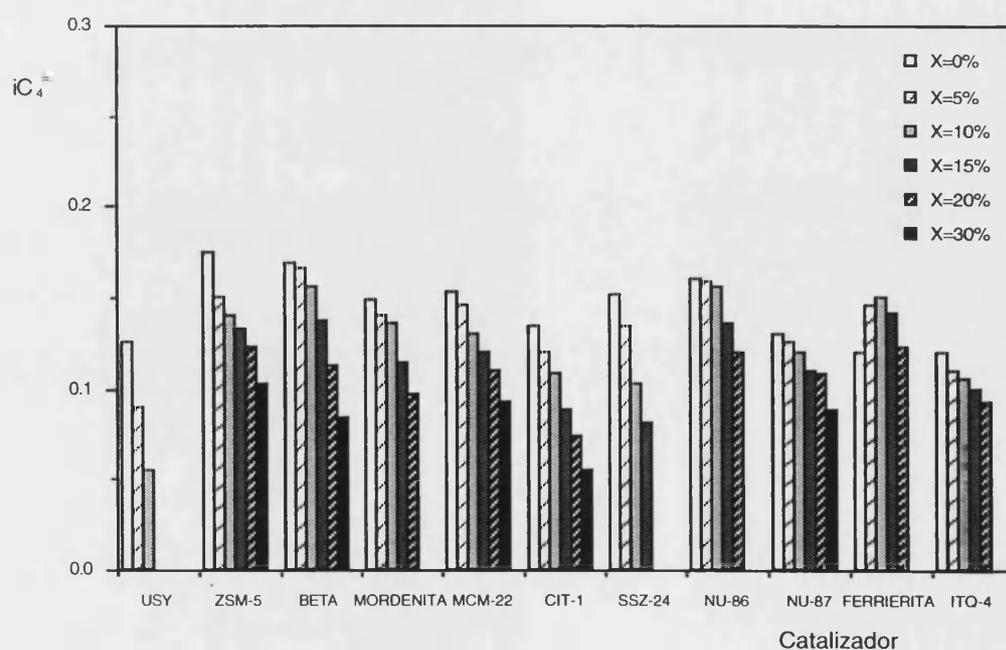


Figura 4.32 (Continuación)

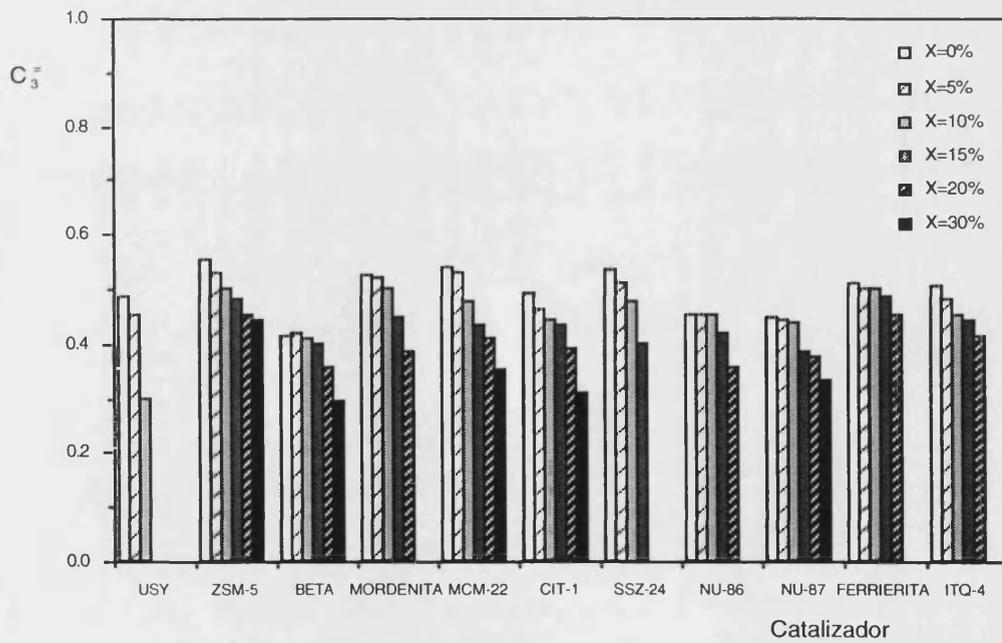
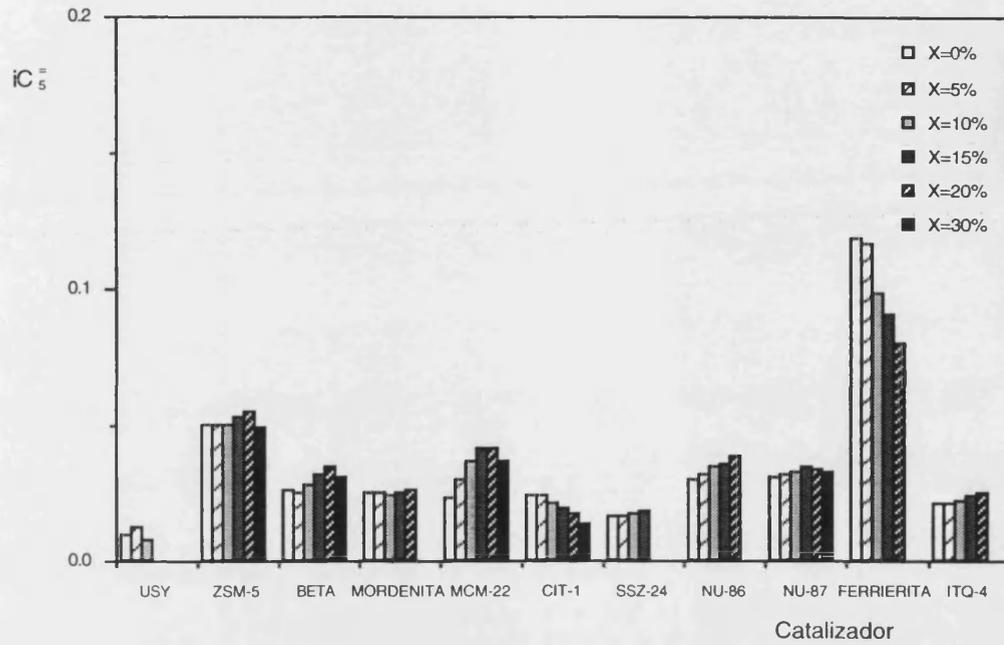


Figura 4.32 (Continuación)

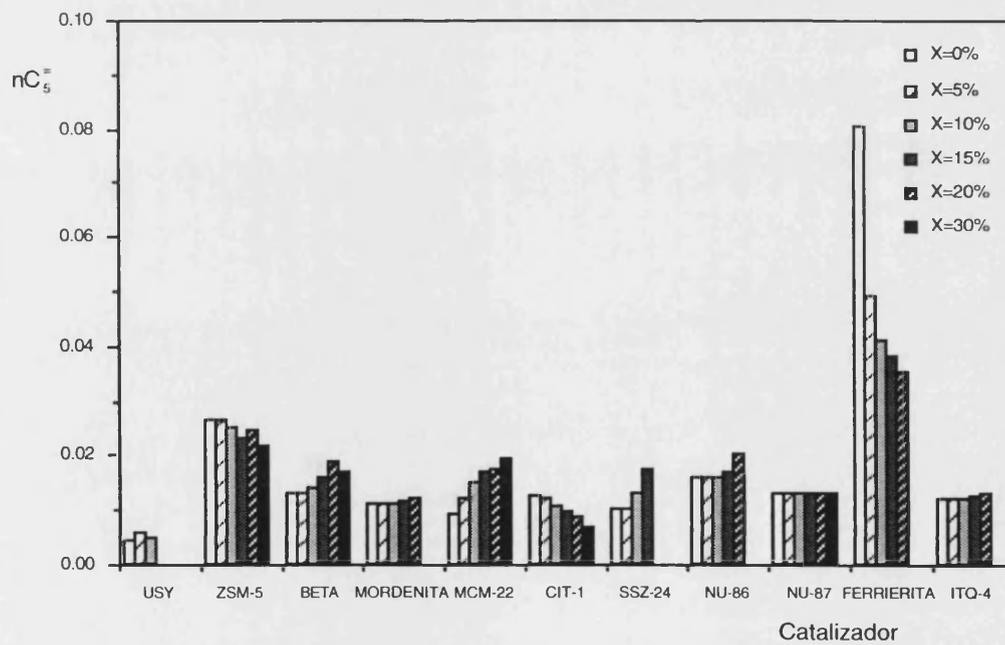
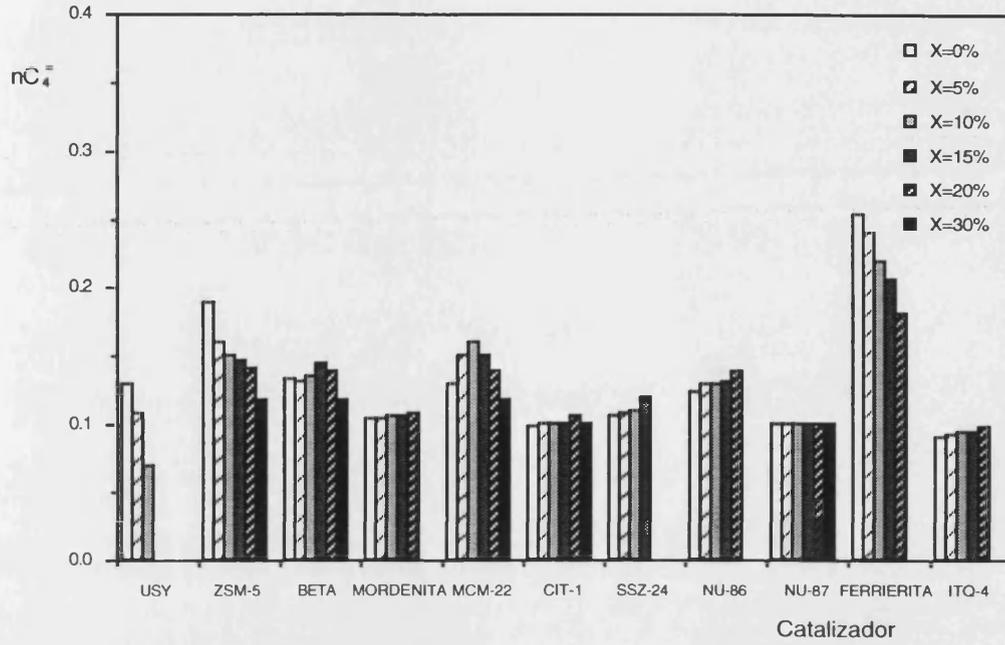
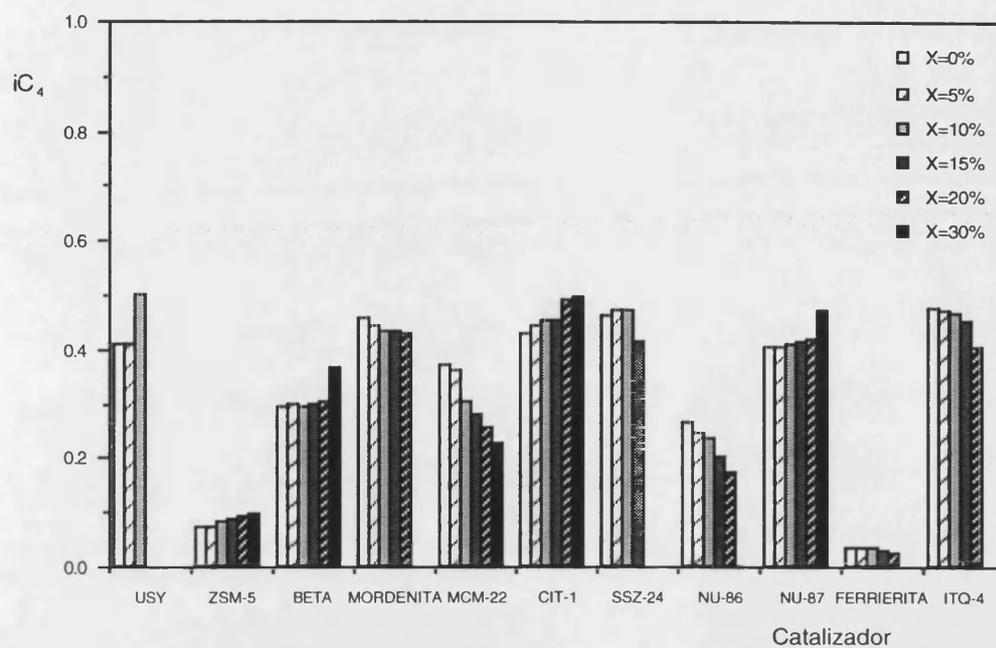


Figura 4.32 (Continuación)



Un comportamiento similar al mostrado por el isobutano se ha observado también, aunque en menor medida, en otras parafinas ramificadas al emplear los catalizadores MCM-22, NU-86 y ferrierita, tal y como se muestra en la figura 4.33.

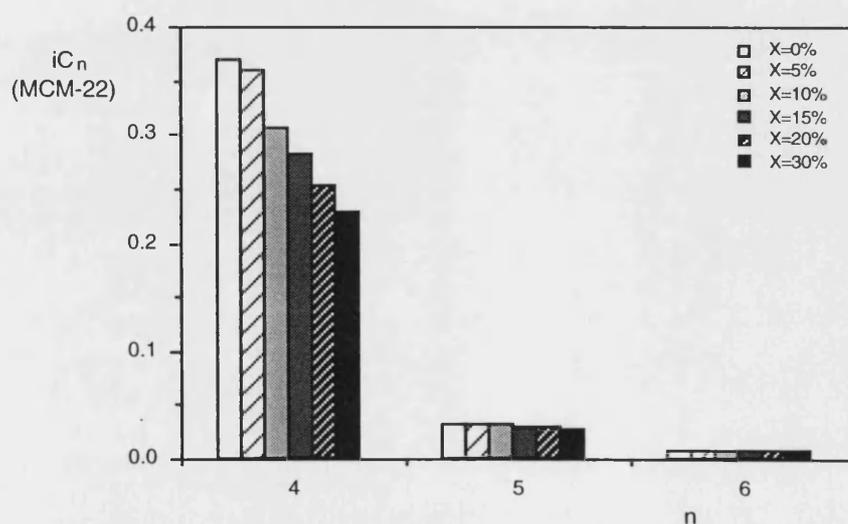
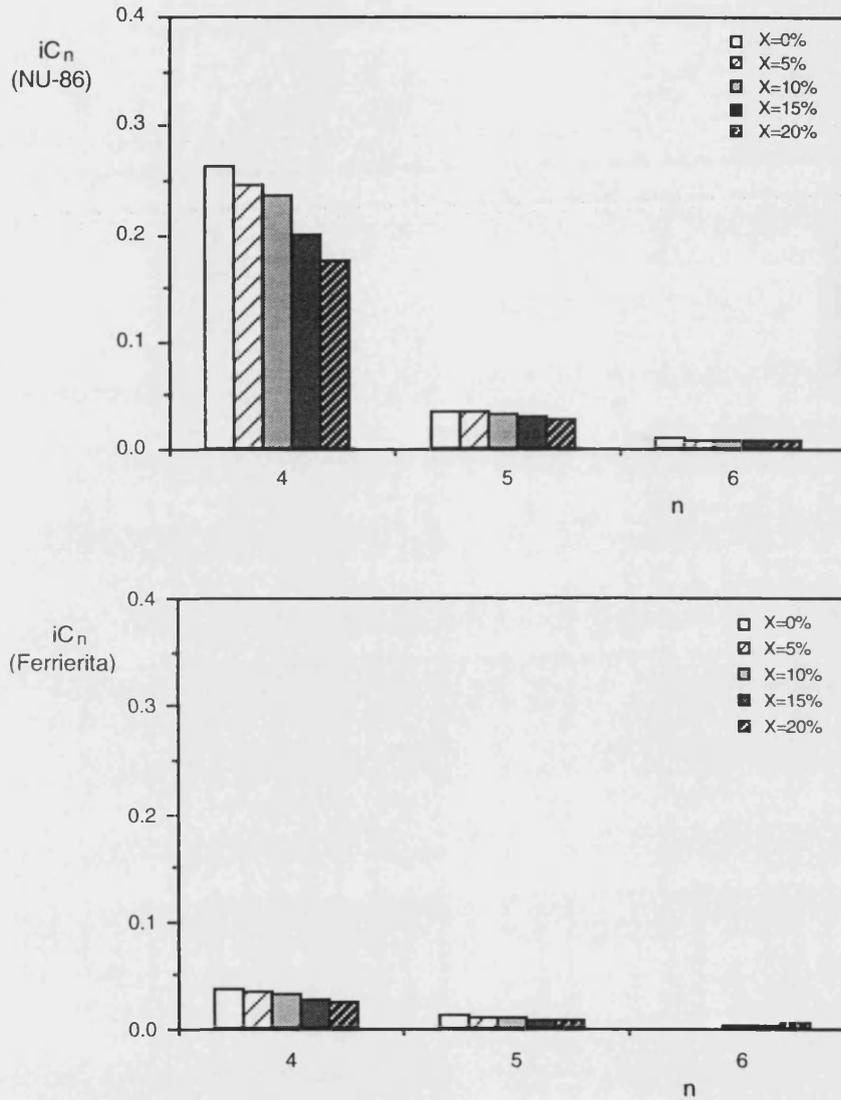
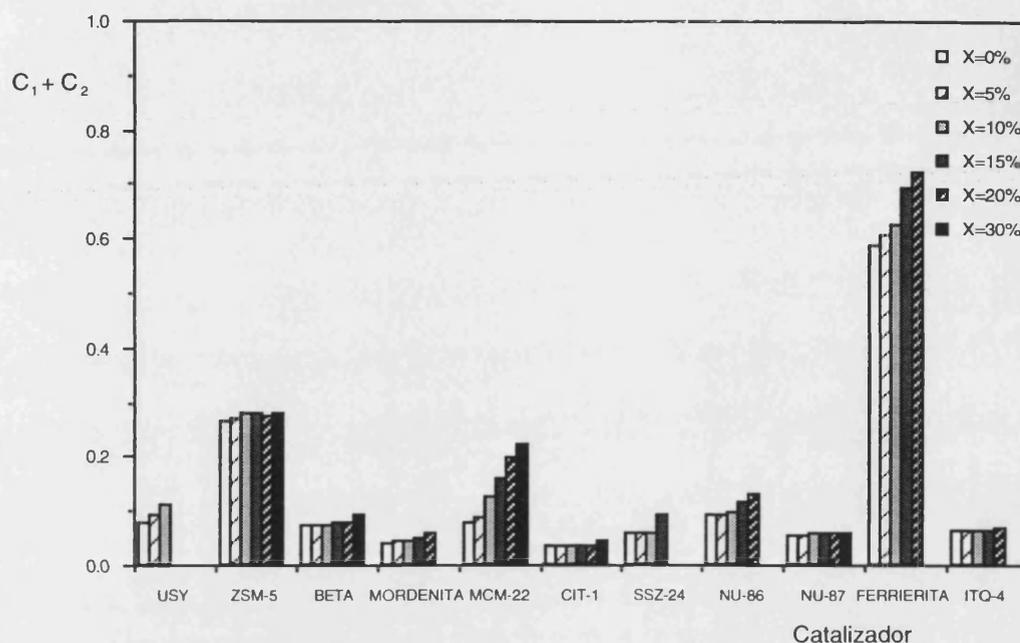
Figura 4.33 Selectividad a parafinas ramificadas ( $iC_n$ ), en función del grado de conversión medio, para las zeolitas MCM-22, NU-86 y ferrierita.

Figura 4.33 (Continuación)



Una posible explicación al comportamiento mostrado por estas parafinas ramificadas vendría dada por la existencia de un posterior craqueo de las parafinas formadas inicialmente. Como consecuencia de éste, no sólo disminuiría la selectividad a estos productos, sino que también se produciría un aumento de la selectividad a las fracciones más ligeras, esto es,  $C_1$  y  $C_2$ . Así pues, en aquellos catalizadores donde algunas parafinas muestren un comportamiento inestable se puede prever un aumento de la selectividad a estas fracciones con la conversión, tal y como se observa en la figura 4.34.

**Figura 4.34** Selectividad a las fracciones  $C_1 + C_2$ , en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



Por otra parte, el aumento de las fracciones olefínicas  $C_4 - C_5$  con el grado de conversión, que se observa en la figura 4.32 para algunos catalizadores que presentan en su estructura canales con tamaño de poro grande, se podría explicar en base a la existencia de reacciones de desproporciónación en este tipo de zeolitas que, como ya se comentó anteriormente, aumentan la selectividad a los productos de estas fracciones.

#### 4.2.2.3 Relación Parafina/Olefina

La relación parafina/olefina (P/O) en los productos de una reacción de craqueo es un parámetro muy importante a la hora de analizar el comportamiento catalítico de una zeolita, ya que se utiliza como medida de la tendencia que presenta ésta hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno ( $TH_2$ ). Este tipo de reacciones tiene una gran importancia en el estudio de la selectividad a productos olefínicos, y su extensión va a depender de numerosos factores tanto químicos (número, fuerza y distribución de los centros ácidos)

como estructurales (tamaño y forma de canales, presencia de intersecciones o de cavidades).

Las reacciones bimoleculares de  $\text{TH}_2$  son reacciones consecutivas que producen la saturación de las olefinas generadas en el craqueo primario. Por este motivo, las olefinas aparecen generalmente como productos primarios inestables, mientras que las parafinas de cadena corta lo hacen como productos primarios + secundarios estables, lo cual queda de manifiesto en las curvas de selectividad presentadas en los apartados anteriores, así como en la figura 4.35.

Los valores de la relación P/O en los productos de craqueo de n-heptano sobre los distintos catalizadores, obtenidos a partir de las selectividades iniciales a dichos productos, se muestran en la tabla 4.15.

**Figura 4.35** Selectividades a productos parafínicos y olefínicos, en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.

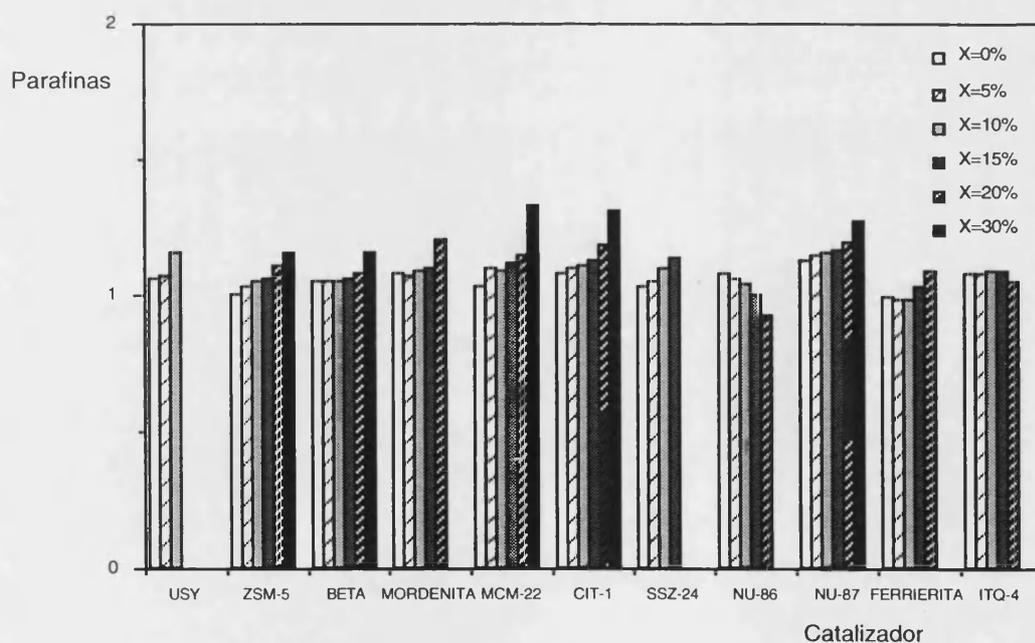
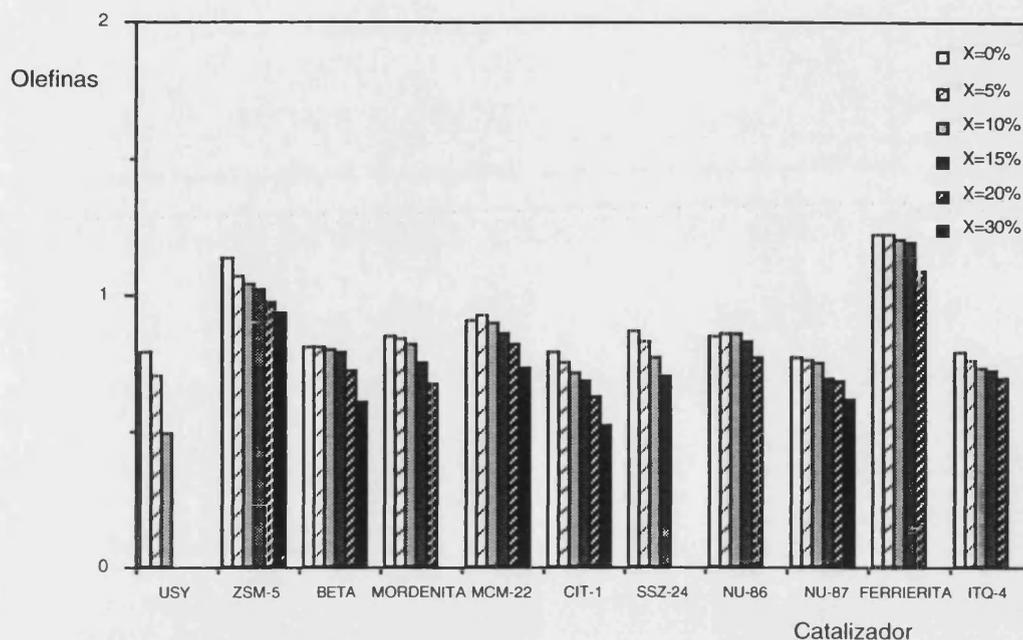


Figura 4.35 (Continuación)



**Tabla 4.15** Relación P/O calculada a partir de las selectividades iniciales a los distintos productos de craqueo, para cada uno de los catalizadores empleados.

Catalizador	Estructura*	P/O
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	1.46
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	1.37
ITQ-4	1D, 12 MR	1.36
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	1.36
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	1.30
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	1.28
MORDENITA	1D, 12 MR	1.26
SSZ-24	1D, 12 MR	1.19
MCM-22	2D, 10 $\cup$ 12 MR	1.14
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	0.89
FERRIERITA	1D, 10 MR	0.81

\* : 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap$   $\equiv$  canales sin/con intersecciones

Desde un punto de vista únicamente químico, y teniendo en cuenta que estas reacciones son bimoleculares, se puede entender que estarán favorecidas cuanto mayor sea el número de centros ácidos presentes en el catalizador, lo cual está íntimamente relacionado con la cantidad de Al tetraédrico presente en la estructura zeolítica y, por tanto, con la relación Si/Al. De esta forma, y siempre que no existan impedimentos geométricos, cabe esperar que cuanto menor sea la relación Si/Al estructural mayor será la extensión de las reacciones de TH<sub>2</sub>. Además de la densidad de centros ácidos, otros factores juegan un papel determinante en las reacciones de TH<sub>2</sub>. Uno de estos factores podría ser la variación en la capacidad de adsorción de las zeolitas al variar la composición de las mismas. Así, al aumentar la relación Si/Al, la capacidad de adsorción de la zeolita va a disminuir como consecuencia de una disminución en la concentración real de reactantes en el interior de los poros de la misma, lo cual va a tener un efecto negativo en la velocidad de las reacciones bimoleculares y, por tanto, en la de transferencia de hidrógeno (Corma & Orchillés, 1989).

Sin embargo, los factores estructurales van a ser los determinantes a la hora de establecer la mayor o menor extensión de las reacciones de TH<sub>2</sub> como consecuencia de la existencia, en algunos catalizadores, de cierto impedimento estérico al desarrollo de estas reacciones bimoleculares. De esta forma, en aquellos catalizadores que presentan canales con poros de tamaño medio (10 MR) y/o pequeño (8 MR) van a aparecer restricciones geométricas que dificultan el avance de este tipo de reacciones, lo cual no va a suceder cuando se consideran los catalizadores con tamaño de poro grande (12 MR) en los que se dispone de espacio suficiente para que tengan lugar. Como consecuencia de esto, la relación P/O en los productos de craqueo obtenida con las zeolitas de poro medio va a ser sensiblemente inferior a la que se obtiene con los catalizadores de poro grande. En este sentido, en la tabla 4.15 se observa con claridad que la relación P/O obtenida con la zeolita ferrierita es inferior a la del resto de catalizadores, a excepción del valor obtenido con la ZSM-5 en la cual, la presencia de dos sistemas de canales con poros de 10 MR también impide, aunque en menor medida que en la ferrierita, la consecución de las reacciones de TH<sub>2</sub>.

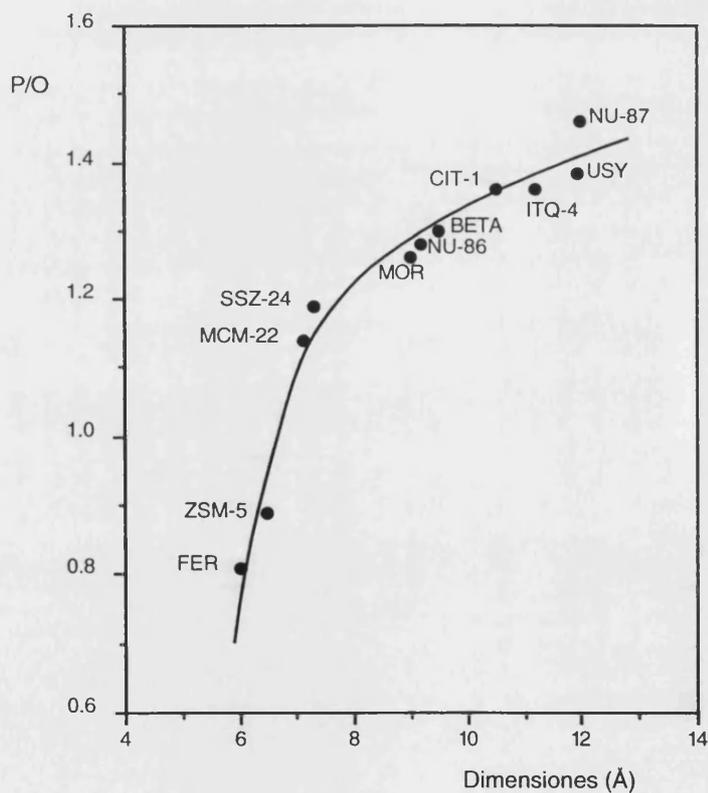
Los demás catalizadores que se han empleado en esta investigación poseen canales de 12 MR en su estructura, aunque cada uno de ellos con unas particularidades específicas, las cuales también van a influir en la extensión de las reacciones de TH<sub>2</sub>. En este sentido, la MCM-22 muestra un comportamiento intermedio entre los correspondientes a una zeolita de poro medio y a una de poro grande, ya sean éstas uni- o bidireccionales. Esto es debido a la coexistencia, en la estructura de este catalizador, de dos sistemas de canales totalmente independientes, uno con poros de 10 MR y el otro con grandes cavidades formadas por anillos de 12 miembros. La presencia del sistema de canales de 10 MR, donde estas reacciones se ven limitadas estéricamente, va a influir en la menor capacidad de TH<sub>2</sub> de esta zeolita frente al resto de catalizadores de poro grande y, por tanto, en la obtención de una menor relación P/O.

Por otra parte, en las zeolitas NU-86, CIT-1 y NU-87, en las que también coexisten canales de ambos tipos en su estructura, la relación P/O obtenida a partir de las selectividades iniciales a los productos correspondientes es muy superior, especialmente en la CIT-1 y en la NU-87, a la que cabría esperar si se tiene en cuenta la presencia de los canales de 10 MR. Este hecho puede dar una idea de la escasa influencia que este tipo de canales va a tener en el comportamiento catalítico de estas zeolitas debido, probablemente, a los amplios espacios vacíos que se forman en los cruces de los canales. Así pues, el elevado valor que presenta la relación P/O en estos tres catalizadores, el cual es incluso superior al de algunas zeolitas de poro grande unidireccionales como la SSZ-24 y la mordenita, parece indicar que la mayor o menor extensión de las reacciones de TH<sub>2</sub> no va a venir determinada exclusivamente por la presencia de canales con poros de 12 MR, sino también por la existencia de cavidades o de intersecciones entre los diferentes sistemas de canales. Por ello, parece lógica la posibilidad de establecer una correlación entre el parámetro P/O y el máximo espacio hueco disponible en la estructura de cada uno de los catalizadores. En la figura 4.36 se muestra la existencia de una correspondencia clara entre ambas magnitudes, como era de esperar que sucediera con este tipo de reacciones bimoleculares.

En dicha figura se observa que la zeolita SSZ-24, con canales de 12 MR unidireccionales, es claramente la zeolita de poro grande con menor capacidad de TH<sub>2</sub>. La

mordenita, con canales de 12 MR unidireccionales lobulados (como consecuencia de las intersecciones con los canales de 8 miembros), posee un mayor espacio en estos canales de poro grande que la SSZ-24 y, por tanto, presenta una mayor relación P/O. En la NU-86, donde existen canales de 11 y 10/12 MR interconectados, la capacidad de TH<sub>2</sub> es mayor que en las anteriores zeolitas. Por su parte, en la beta, la disponibilidad espacial es ligeramente superior a la de la NU-86 como consecuencia de la presencia de intersecciones entre dos sistemas de canales de poro grande y, por ello, posee una mayor relación P/O.

**Figura 4.36** Relación entre el parámetro P/O y las máximas dimensiones disponibles en la estructura intracristalina de cada zeolita (●).



Sin embargo, al observar la figura 4.36 puede llamar la atención que la relación P/O obtenida con la zeolita USY, a partir de las selectividades iniciales, sea inferior a la

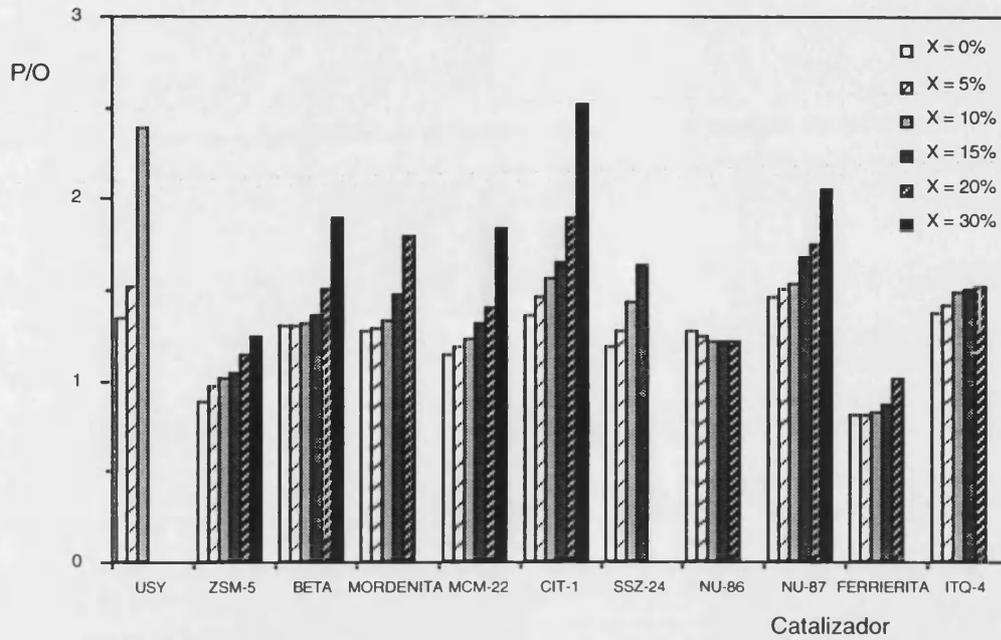
obtenida con la NU-87, dada su estructura tridimensional de canales de 12 MR y la presencia de supercavidades en las que están muy favorecidas las reacciones de TH<sub>2</sub>.

Ya que estas reacciones son consecutivas, su extensión aumentará conforme lo haga el grado de conversión y, por tanto, también lo hará la relación P/O. En la figura 4.37 se muestra la evolución de este parámetro en los productos de craqueo con la conversión, para cada catalizador. En ella se observa como la extensión de las reacciones de TH<sub>2</sub> es mucho mayor, para conversiones superiores al 5%, en la zeolita USY que en el resto de catalizadores, lo cual es razonable desde el punto de vista de su estructura. Este hecho podría estar relacionado con las propiedades de adsorción de esta zeolita, ya que cuando aumenta la concentración de iones carbenio al hacerlo la conversión, la relación P/O obtenida con la USY es superior a la de la NU-87.

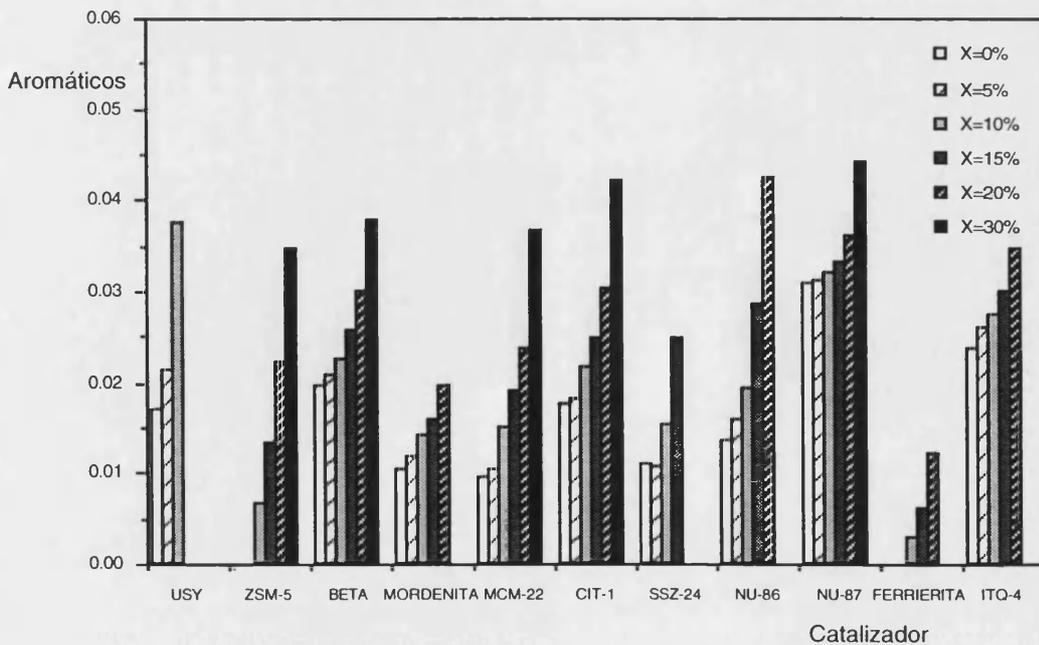
Siguiendo un orden creciente en la relación P/O obtenida, se encuentran las zeolitas CIT-1 e ITQ-4. En este caso, la elevada transferencia de hidrógeno que tiene lugar puede explicarse en base al gran espacio hueco presente en las intersecciones de los canales de la CIT-1 o en los ensanchamientos creados en los canales de la ITQ-4. Por otra parte, en la NU-87 las reacciones de TH<sub>2</sub> se encuentran claramente favorecidas en las intersecciones de los canales de 12 y 10 MR, en las cuales se genera un gran espacio hueco y, dado que los productos de reacción sólo pueden abandonar el espacio intracristalino a través de los de canales de 10 MR, el tiempo de permanencia de estos productos en el interior de los canales de poro grande o en las intersecciones va a ser mayor, lo que va a favorecer el desarrollo de reacciones secundarias.

La selectividad a productos aromáticos también se ve claramente modificada por las reacciones de TH<sub>2</sub>. Un aumento en el grado de conversión medio se traduce en una mayor selectividad a estos compuestos como consecuencia de la mayor extensión de estas reacciones (figura 4.38). Este aumento en la selectividad afecta a todas las fracciones aromáticas, tal y como se observa en la figura 4.39, para la zeolita CIT-1. Para el resto de los catalizadores empleados, el comportamiento observado ha sido similar al de este catalizador.

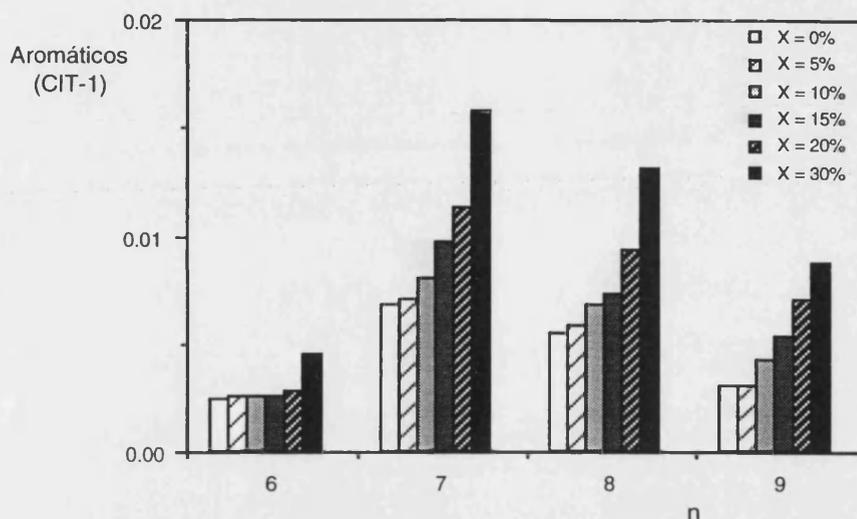
**Figura 4.37** Relación P/O en los productos de craqueo, en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



**Figura 4.38** Selectividad a productos aromáticos, en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



**Figura 4.39** Selectividad a diversas fracciones aromáticas ( $ArC_n$ ), en función del grado de conversión medio, para la zeolita CIT-1.



En la figura 4.38 se observa que la selectividad a aromáticos es inferior en las zeolitas ferrierita y ZSM-5, especialmente en la primera, donde las reacciones de  $TH_2$  se encuentran más impedidas estéricamente, tal y como se había deducido al comparar sus correspondientes valores de la relación P/O. Cabe destacar el notable aumento en la selectividad a aromáticos que presenta la ZSM-5 a conversiones elevadas, el cual puede estar relacionado con su elevada actividad en aromatización de parafinas y olefinas de cadena corta (Phillips & col., 1989; Bhattacharya & Sivasanker, 1995). Este hecho es consecuencia de una geometría de los poros adecuada para que tengan lugar en las intersecciones de los canales, en las que se encuentran los centros de mayor fuerza ácida, las reacciones de oligomerización de olefinas que conducen a la formación de aromáticos.

En la figura 4.38 también se puede observar, a bajas conversiones, un comportamiento intermedio de la zeolita MCM-22 con respecto a la selectividad hacia la formación de aromáticos que muestran las zeolitas de poro medio y las de poro grande. Este hecho puede estar relacionado con la presencia de centros ácidos en el canal de 10 MR, en el que se encuentran impedidas las reacciones de formación de aromáticos, aunque no tanto como en la ferrierita y en la ZSM-5, debido a la presencia de centros también en el canal de 12 MR.

Por lo que respecta a las zeolitas de poro grande, destaca la elevada selectividad a la fracción aromática que presenta la NU-87, lo cual está de acuerdo con la gran capacidad de  $\text{TH}_2$  mostrada por esta zeolita y que se ha puesto de manifiesto en la elevada relación P/O obtenida en los productos de craqueo. La USY, la ITQ-4 y, en menor medida, la CIT-1 y la beta también presentan una tendencia muy elevada a la formación de aromáticos.

Por otra parte, cabe destacar la elevada selectividad a productos aromáticos, en especial a las fracciones  $\text{C}_7$  y  $\text{C}_8$ , que muestra la zeolita NU-86 cuando se consideran conversiones medias superiores al 15%, llegando a ser mayor que la obtenida por la NU-87 para el mismo grado de conversión.

Desde el punto de vista de la selectividad a los productos implicados en la reformulación de combustibles es preferible que las reacciones de  $\text{TH}_2$  tengan lugar en la menor extensión posible, ya que afectan negativamente a la selectividad a los productos olefínicos. También si se tiene en cuenta la calidad de la gasolina que se obtendría en el craqueo de un gasoil, es conveniente que estas reacciones se encuentren limitadas ya que, si bien generan productos aromáticos con un elevado octanaje, la disminución en el rendimiento de olefinas ocasiona una reducción del índice de octano (RON) que no se ve compensada por la formación de aromáticos. Además, también es recomendable desde el punto de vista de la selectividad a estos productos, ya que una de las especificaciones que contempla la RFG afecta al contenido de compuestos aromáticos, estableciendo un límite máximo para él.

Por ello, será más adecuada la utilización de catalizadores en los que este tipo de reacciones se encuentren restringidas ya sea por motivos estéricos, si presentan en su estructura canales con tamaño de poro medio, o bien como consecuencia de la disminución en las propiedades de adsorción de la zeolita. En el primer caso, el uso de aditivos como la ferrierita, ZSM-5 y MCM-22 podría ser recomendable dada la escasa participación de las reacciones de  $\text{TH}_2$  en la distribución de productos. En el otro caso, se necesitarían zeolitas muy desaluminizadas en las que las reacciones bimoleculares se encuentran limitadas.

#### 4.2.2.4 Relaciones $iC_4/C_4$ e $iC_5/C_5$

La relación entre las selectividades correspondientes al isobutano y a los productos de la fracción  $C_4$  ( $iC_4/C_4$ ), obtenida al craquear n-heptano sobre los diferentes catalizadores, es un parámetro extrapolable al craqueo de un gasoil. Esta relación, al igual que la selectividad a isobutano, viene determinada por las dimensiones del espacio disponible en la estructura zeolítica y, por tanto, va a permitir diferenciar entre distintas geometrías.

En la tabla 4.16 se muestra la relación  $iC_4/C_4$ , calculada a partir de las selectividades iniciales, para las distintas zeolitas empleadas en esta investigación. En ella se observa una gran diferencia entre los valores de este parámetro obtenidos para los catalizadores de poro grande y los correspondientes a catalizadores de poro medio, tal y como sucedía también con la selectividad a isobutano. De esta forma, mientras que la ferrierita y la ZSM-5 presentan, en este orden, los menores valores de la relación  $iC_4/C_4$ , los correspondientes a catalizadores de poro grande, como la ITQ-4, SSZ-24 y mordenita, son notablemente superiores.

**Tabla 4.16** Relación entre la selectividad a isobutano y hacia la fracción  $C_4$ , para los catalizadores empleados.

Catalizador	Estructura *	$iC_4/C_4$
ITQ-4	1D, 12 MR	0.59
SSZ-24	1D, 12 MR	0.56
MORDENITA	1D, 12 MR	0.55
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	0.54
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	0.53
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	0.52
MCM-22	2D, 12 $\cup$ 10 MR	0.46
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	0.38
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	0.36
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	0.11
FERRIERITA	1D, 10 MR	0.06

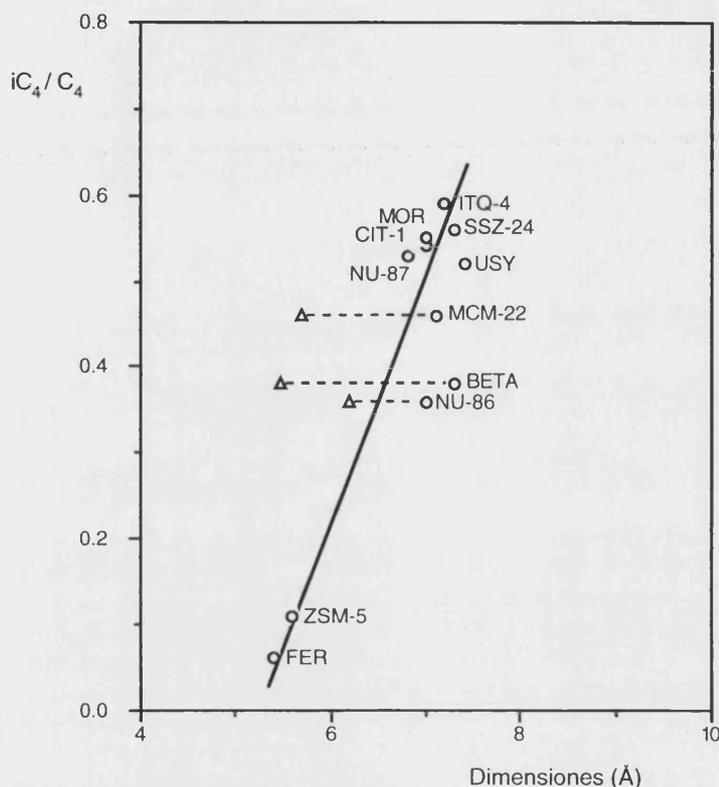
\*: 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap$   $\equiv$  canales sin/con intersecciones

Por otra parte, las zeolitas que presentan en su estructura canales con poros de 10 y 12 MR muestran un comportamiento distinto. Mientras el valor de la relación  $iC_4/C_4$  correspondiente a la NU-86 refleja un carácter intermedio de este catalizador, la MCM-22 muestra un comportamiento más típico de zeolita de poro grande, ya que presenta un valor de este parámetro superior al correspondiente a la zeolita beta, la cual posee únicamente canales con poros de 12MR. Las grandes cavidades presentes en la zeolita MCM-22 van a permitir el desarrollo de especies voluminosas que conduzcan a la formación de isobutano. Mención aparte merecen la NU-87 y la CIT-1, ya que el valor de la relación  $iC_4/C_4$  obtenido con estos dos catalizadores es de los más elevados, lo cual vuelve a mostrar la nula influencia de los poros de 10 MR en su comportamiento selectivo.

Al llevar a cabo el estudio de la selectividad a isobutano se ha comprobado la buena correlación existente entre ésta y las dimensiones de los poros de tamaño grande. Por tanto, parece razonable establecer una relación entre el parámetro  $iC_4/C_4$  y el diámetro de los poros de mayor tamaño presentes en la estructura zeolítica. En la figura 4.40 se muestra la clara correspondencia entre estas magnitudes. Sin embargo se observa, al igual que en el caso de la selectividad a isobutano, que en los catalizadores MCM-22, NU-86 y beta es importante la influencia de los otros canales presentes, con poros de 10, 11 y 12 MR, respectivamente. Como ya se ha comentado anteriormente, en esta figura también se advierte la escasa contribución de los canales con poros de tamaño medio existentes en las zeolitas NU-87 y CIT-1, pues el valor obtenido para la relación  $iC_4/C_4$  correlaciona bien con las dimensiones de los poros de 12 MR de dichas zeolitas.

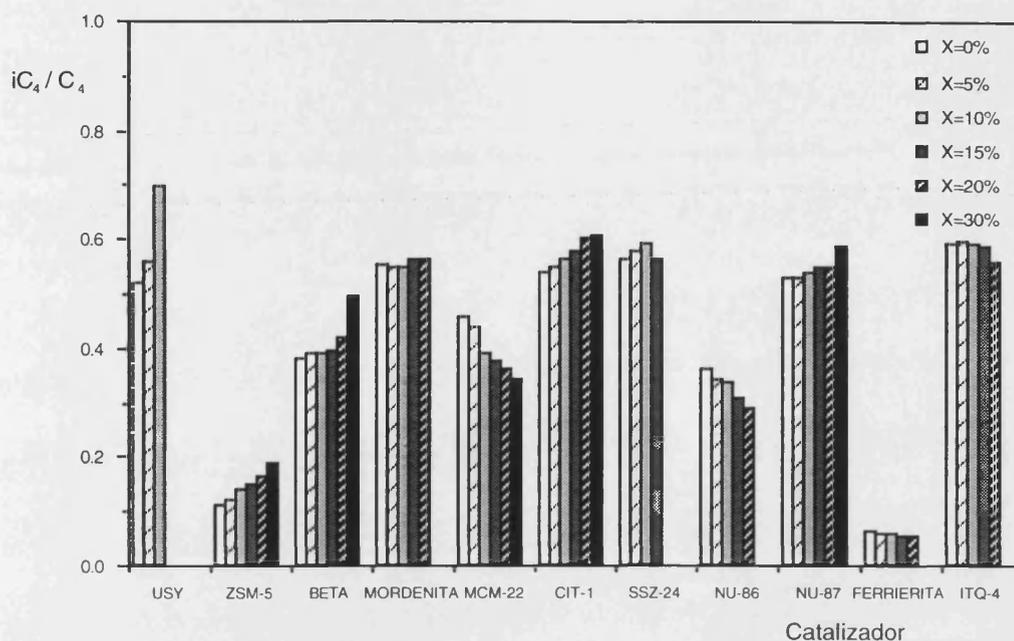
Por otro lado, puede analizarse la evolución de la relación  $iC_4/C_4$  con el grado de conversión en cada uno de los catalizadores empleados, tal y como muestra la figura 4.41. En dicha figura se observan dos comportamientos opuestos. En la mayor parte de los catalizadores, la relación  $iC_4/C_4$  aumenta al hacerlo el grado de conversión, probablemente como consecuencia de la transformación de isobuteno a isobutano por reacciones de  $TH_2$ . Sin embargo, en la ferrierita, en la ITQ-4 y, más claramente, en la MCM-22 y en la NU-86, la tendencia que presenta este parámetro es la opuesta ya que disminuye, en menor o mayor medida, al aumentar la conversión. El recraqueo del isobutano formado inicialmente en dichas zeolitas puede justificar este comportamiento.

**Figura 4.40** Relación entre el parámetro  $iC_4/C_4$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (△) poros de menor tamaño.

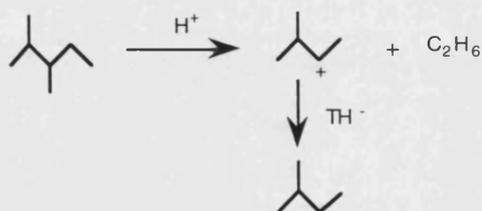


Por otra parte, se puede observar en la tabla 4.16 que la relación  $iC_4/C_4$ , calculada a partir de las selectividades iniciales, correspondientes a las zeolitas USY y beta presenta un valor inferior al de los otros catalizadores de poro grande. Desde el punto de vista de la estructura de estos dos catalizadores, ambos con intersecciones de tres y dos canales de poro grande, respectivamente, se tendrían que haber obtenido unos valores de la relación  $iC_4/C_4$  superiores. No obstante, en la figura 4.41 se puede observar un claro aumento del valor de este parámetro, para estos dos catalizadores, al aumentar la conversión, como consecuencia del aumento en la selectividad a isobutano por reacciones de  $TH_2$ . Sin embargo, esto no sucede con la mordenita, la SSZ-24 y la ITQ-4. De esta forma se observa que, para una conversión del 10%, la relación  $iC_4/C_4$  obtenida con la USY es mayor que la del resto de catalizadores de poro grande y cabe esperar que, para conversiones más elevadas, la de la beta también llegue a ser superior.

**Figura 4.41** Relación de selectividades  $iC_4/C_4$ , en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



Si se tiene en cuenta la relación entre el isopentano y la fracción  $C_5$  ( $iC_5/C_5$ ) hay que considerar otra serie de factores que afectan a la formación de isopentano distintos de los que generaban el isobutano. Por una parte, el isopentano se puede obtener por craqueo protolítico del 2,3-dimetilpentano, isómero ramificado del n-heptano muy voluminoso, y posterior transferencia de hidruro con una molécula reactante, de acuerdo con la reacción:



Además, el isopentano se puede formar a través de reacciones de desproporción, las cuales se encontrarán favorecidas en aquellos catalizadores que posean canales de poro grande ya que son bimoleculares. En este sentido, la relación  $iC_5/C_5$  también va a venir afectada por la estructura del catalizador.

En la tabla 4.17 se han mostrado los valores de la relación  $iC_5/C_5$ , calculados a partir de las selectividades iniciales. En ella se observa, al igual que para la relación  $iC_4/C_4$ , una gran diferencia entre los valores correspondientes a las zeolitas de poro grande y a las de poro medio. Al igual que con la fracción  $C_4$ , la ferrierita y la ZSM-5 presentan los valores de la relación  $iC_5/C_5$  más pequeños, como corresponde a una estructura de poro medio uni- y bidireccional, respectivamente. Por otra parte, todos los catalizadores que poseen canales con poros de 10 y 12 MR muestran, en este caso, un comportamiento intermedio aunque más próximo al de las zeolitas de poro grande (USY, ITQ-4, SSZ-24 y mordenita). La zeolita beta presenta una relación  $iC_5/C_5$  inferior a la que cabría esperar teniendo en cuenta su configuración estructural, al igual que sucedía con la relación  $iC_4/C_4$ . Sin embargo, con la fracción  $C_5$ , la USY muestra un comportamiento acorde con las grandes cavidades que presenta en su estructura.

**Tabla 4.17** Relación entre la selectividad a isopentano y hacia la fracción  $C_5$ , para los catalizadores empleados.

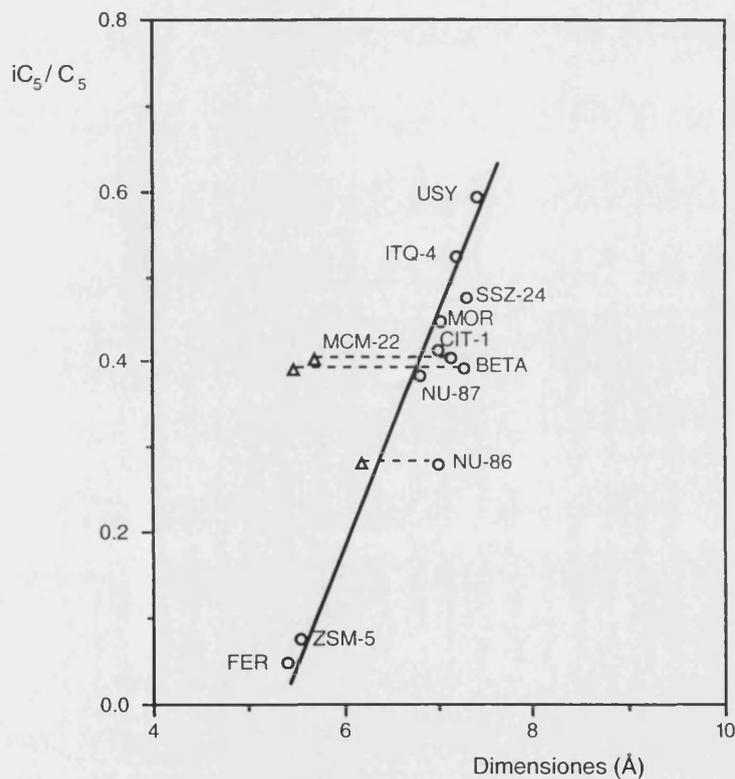
Catalizador	Estructura*	$iC_5/C_5$
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	0.59
ITQ-4	1D, 12 MR	0.52
SSZ-24	1D, 12 MR	0.47
MORDENITA	1D, 12 MR	0.44
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	0.41
MCM-22	2D, 12 $\cup$ 10 MR	0.40
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	0.39
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	0.39
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	0.28
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	0.07
FERRIERITA	1D, 10 MR	0.05

\*: 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap$   $\equiv$  canales sin/con intersecciones

Al igual que en el caso de la relación  $iC_4/C_4$ , también se puede establecer una correspondencia entre el parámetro  $iC_5/C_5$  y las dimensiones de los poros de mayor tamaño presentes en la estructura zeolítica, tal y como se muestra en la figura 4.42. En

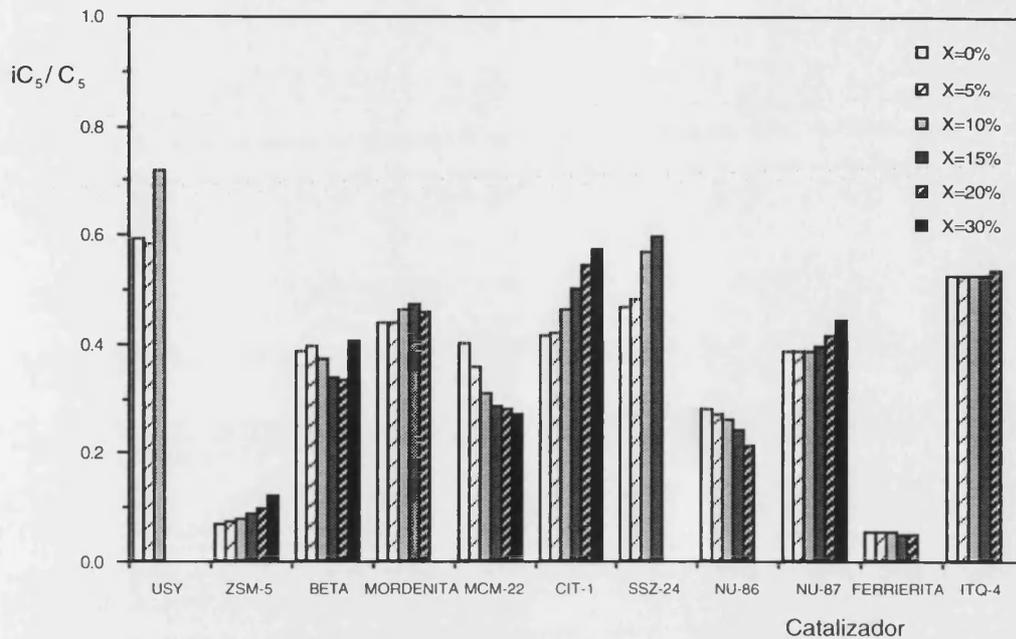
base a los valores de la relación  $iC_5/C_5$ , no parece existir una clara correlación con los canales de mayor tamaño de las zeolitas beta, NU-86 y MCM-22, por lo que se confirma la existencia de centros ácidos en el canal independiente de 12, de 11 y de 10 MR, presente en cada una de ellas, y su participación en las reacciones que afectan a dicho parámetro.

**Figura 4.42** Relación entre el parámetro  $iC_5/C_5$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (o) poros de mayor tamaño, ( $\Delta$ ) poros de menor tamaño.



La figura 4.43 muestra cómo se modifica la relación  $iC_5/C_5$  con la conversión para los distintos catalizadores. En ella se observa un notable aumento de esta relación al aumentar la conversión, en los catalizadores USY, CIT-1, SSZ-24, NU-87 y ZSM-5, especialmente en los tres primeros. Sin embargo, en las zeolitas MCM-22 y NU-86 se observa una clara disminución de este parámetro con la conversión. Al igual que en el caso del isobutano, se puede pensar en la existencia de un posterior craqueo del isopentano que justifique la reducción de su selectividad al aumentar la conversión.

**Figura 4.43** Relación de selectividades  $iC_5/C_5$ , en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



Actualmente se utiliza la zeolita ZSM-5 como aditivo de los catalizadores de craqueo FCC, ya que dificulta la difusión de los productos ramificados formados en la zeolita Y, impidiendo de esta forma su posterior craqueo, mientras que se facilita el craqueo de las olefinas y parafinas lineales, mejorando así la calidad de la gasolina. No obstante, parece que sería conveniente la utilización de aditivos que posean en su estructura no sólo canales de 10 MR, que actúen como en la ZSM-5, sino también canales de poro grande para aumentar la selectividad a isobutano e isopentano.

#### 4.2.2.5 Relación entre los productos ramificados y lineales

Otro aspecto muy importante en la selectividad de las reacciones de craqueo es el grado de ramificación de los productos de reacción, el cual va a influir notablemente en el índice de octano de las gasolinas obtenidas en la unidad FCC.

Los valores de la relación i-/n-parafina, calculados a partir de las selectividades iniciales correspondientes a distintas fracciones de productos, se muestran en la tabla 4.18. Se puede observar la gran diferencia existente entre los valores de dicha relación obtenidos para las zeolitas de poro medio y para las de poro grande. Así, mientras en las primeras este parámetro posee un valor muy inferior a la unidad, en las segundas claramente sobrepasa este valor o está muy próximo a él.

**Tabla 4.18** Relaciones i-/n-parafina ( $iC_j/nC_j$ ), para distintas fracciones de productos ( $C_j$ ), obtenidas con cada uno de los catalizadores empleados.

Catalizador	Estructura*	$iC_4/nC_4$	$iC_5/nC_5$	$iC_6/nC_6$
SSZ-24	1D, 12 MR	4.48	3.26	3.55
ITQ-4	1D, 12 MR	4.09	2.91	2.57
MORDENITA	1D, 12 MR	3.85	2.52	1.70
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	3.22	2.96	-
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	3.08	2.32	2.68
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	3.07	2.25	1.46
MCM-22	2D, 12 $\cup$ 10 MR	2.31	2.07	2.09
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	1.68	1.52	0.97
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	1.42	0.81	0.79
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	0.34	0.25	-
FERRIERITA	1D, 10 MR	0.23	0.51	-

\*: 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap$   $\equiv$  canales sin/con intersecciones

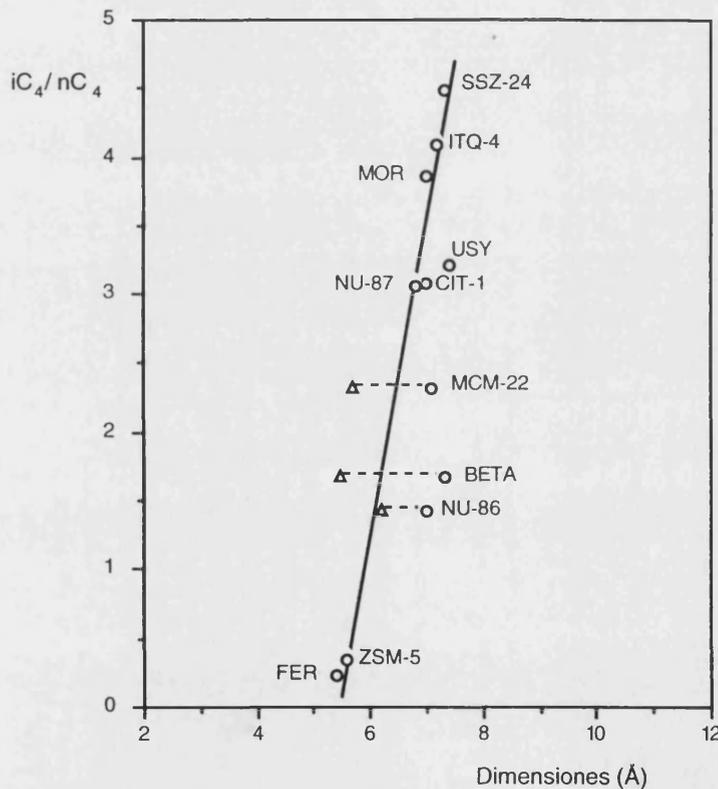
Los valores de la relación i-/n-parafina obtenidos en los catalizadores que poseen canales con ambos tipos de poros, de 10 y de 12 MR, presentan ciertas diferencias. Por una parte, la NU-86 muestra un claro comportamiento intermedio entre el que poseen las zeolitas de poro grande y el que muestran las de poro medio ya que, aunque el valor obtenido para la relación  $iC_4/nC_4$  es superior a la unidad, conforme aumenta el número de átomos de carbono de la fracción en cuestión disminuye la relación ramificado/lineal en la misma. El mayor impedimento estérico que presentan los canales de 11 y de 10 MR hacia la formación de los productos ramificados más voluminosos puede justificar el comportamiento de este catalizador. Por otra parte en la NU-87, en la que coexisten

canales de 10 y de 12 MR, también se observa una tendencia similar a la mostrada por la NU-86, pero los valores obtenidos para la relación i-/n-parafina son claramente superiores, independientemente de la fracción considerada. La MCM-22, por su parte, muestra una tendencia ligeramente distinta a la que presentan los dos catalizadores anteriores ya que, aunque se observa una ligera disminución de la relación i-/n-parafina al considerar las fracciones C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, no sucede lo mismo con la fracción C<sub>6</sub> que posee una relación ramificado/lineal similar a la de los pentanos. Esta pequeña variación en la relación i-/n-parafina, observada con dicho catalizador para las distintas fracciones, puede ser debida a la existencia de cavidades de gran tamaño que no dificultan, en gran medida, la formación de productos ramificados ni el desarrollo de las reacciones bimoleculares de desproporción, a partir de las cuales se pueden obtener los productos parafínicos de la fracción C<sub>6</sub>. La CIT-1 muestra un comportamiento típico de una zeolita de poro grande, indicando nuevamente que la presencia de canales de 10 MR no influye en la selectividad de este catalizador, sino que lo que define su selectividad son los grandes espacios vacíos a los que se accede a través de los poros de 10 y de 12 miembros. Aunque también se observa una disminución en la relación ramificado/lineal de la fracción C<sub>5</sub> frente a la de la fracción C<sub>4</sub>, en el caso de los hexanos este parámetro aumenta. Al igual que sucedía con las cavidades de la MCM-22, la existencia de un gran espacio hueco disponible en las intersecciones de los canales de la zeolita CIT-1 va a permitir la formación de isómeros voluminosos y el desarrollo de las reacciones de desproporción. No obstante, los valores de la relación i-/n-parafina obtenidos con la zeolita MCM-22 son inferiores a los calculados para la CIT-1, quizás como resultado de la presencia de uniones de 10 MR entre las cavidades de la primera, las cuales pueden afectar a la selectividad hacia los productos ramificados.

Algunos de estos aspectos quedan reflejados en las figuras 4.44 y 4.45, en las que se han representado, respectivamente, las relaciones  $iC_4/nC_4$  e  $iC_5/nC_5$  frente a las dimensiones de los canales de mayor tamaño de las distintas estructuras zeolíticas. Así, se puede comprobar en estas figuras la influencia de los canales de menor tamaño presentes en las zeolitas MCM-22, NU-86 e, incluso, en la beta. En la NU-86 se observa que es el canal con poros de 11 MR el que contribuye de forma mayoritaria al valor de los parámetros  $iC_4/nC_4$  y  $iC_5/nC_5$ . Por otra parte, en la figura 4.45 se observa que, en el

caso de la zeolita ferrierita, el valor de la relación  $iC_5/nC_5$  no correlaciona de forma adecuada con el diámetro del canal de poro medio presente, sino con las dimensiones de los lóbulos que se forman en las intersecciones con el canal de poro pequeño, lo cual parece indicar que en estos lóbulos tiene lugar la formación preferencial del isopentano, frente a la del n-pentano.

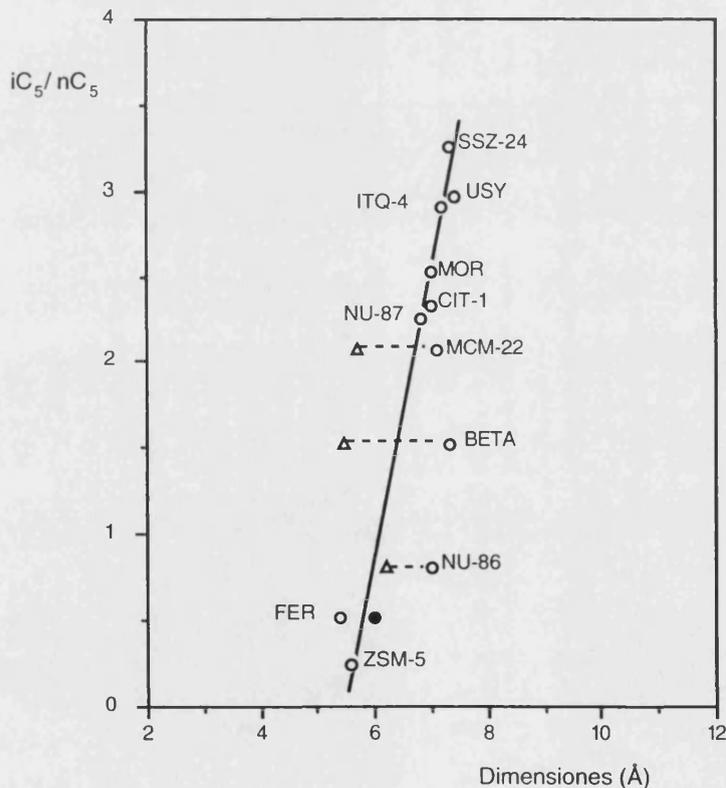
**Figura 4.44** Relación entre el parámetro  $iC_4/nC_4$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (△) poros de menor tamaño.



También se puede calcular, a partir de los valores de la selectividad inicial, la relación  $i/n$ -olefina en distintas fracciones de productos, para observar la tendencia que presenta el n-heptano hacia la formación de productos olefínicos ramificados frente a la de los lineales, en cada uno de los catalizadores estudiados. Los valores de esta relación se muestran en la tabla 4.19.

En esta tabla se observa que, aunque aparecen diferencias entre los valores de la relación  $iC_4/nC_4$  obtenida para los catalizadores de poro grande y de poro medio, éstas no son tan acusadas como las que aparecerían al considerar la relación  $iC_4/nC_4$ , y prácticamente desaparecen al considerar la relación ramificado/lineal entre los pentenos. Como se ha comentado al analizar la selectividad a los productos implicados en la RFG, la tendencia a la formación de productos olefínicos, tanto lineales como ramificados, se ve favorecida por la presencia de canales con poros de 10 MR en la estructura del catalizador, en los que las reacciones de  $TH_2$  se encuentran estéricamente impedidas.

**Figura 4.45** Relación entre el parámetro  $iC_5/nC_5$  y las dimensiones del espacio intracristalino de cada zeolita: (○) poros de mayor tamaño, (Δ) poros de menor tamaño, (●) cavidades.



Por otra parte, resulta interesante observar la evolución de la relación ramificado/lineal en los productos de craqueo de n-heptano con el nivel de conversión medio, para todos los catalizadores estudiados. Esta variación en la ramificación de los

productos parafínicos y olefínicos se muestra, respectivamente, en las figuras 4.46 y 4.47.

**Tabla 4.19** Relaciones *i*-*n*-olefina ( $iC_i^-/nC_i^-$ ), para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), obtenidas con cada uno de los catalizadores empleados.

Catalizador	Estructura*	$iC_4^-/nC_4^-$	$iC_5^-/nC_5^-$
MORDENITA	1D, 12 MR	1.44	2.20
SSZ-24	1D, 12 MR	1.42	1.63
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	1.37	1.94
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	1.31	1.85
ITQ-4	1D, 12 MR	1.31	1.74
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	1.28	2.37
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	1.27	2.01
MCM-22	2D, 12 $\cup$ 10 MR	1.19	2.53
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	0.97	2.20
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	0.92	1.89
FERRIERITA	1D, 10 MR	0.47	1.48

\*: 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap \equiv$  canales sin/con intersecciones

En la figura 4.46 se observa un aumento casi generalizado en la ramificación de las parafinas a medida que aumenta el nivel de conversión. Este comportamiento refleja la mayor tendencia que presentan las olefinas ramificadas frente a las lineales hacia las reacciones de  $TH_2$  y las reacciones de adsorción + transferencia de hidruro con la parafina reactante. Esto puede ser debido a la mayor estabilidad de los iones carbenio terciarios originados por las olefinas ramificadas, sobre los centros Brönsted, frente a la de los iones carbenio secundarios formados a partir de las olefinas lineales. De acuerdo con esto cabe esperar una disminución en la ramificación de las olefinas a medida que aumenta el grado de conversión. En este sentido, los resultados que se muestran en la figura 4.47 indican que se ha observado este tipo de comportamiento en las fracciones olefínicas  $C_4$  y  $C_5$ . En las olefinas de esta última fracción, esta tendencia se presenta generalmente para niveles de conversión mayores que para las de la fracción  $C_4$ .

**Figura 4.46** Relación de selectividades ramificado/lineal en parafinas ( $iC_i/nC_i$ ), para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.

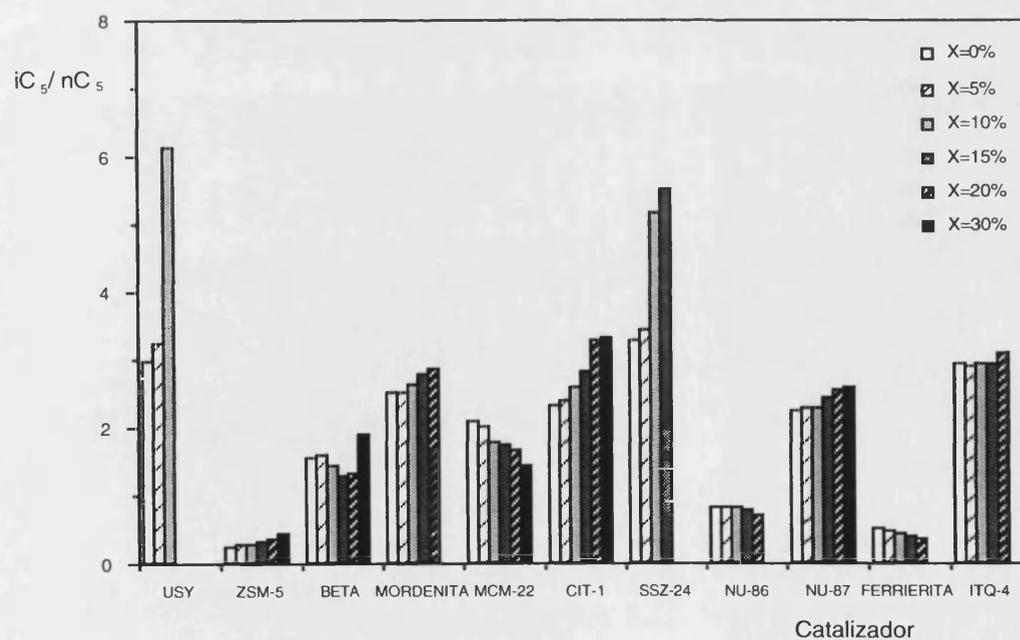
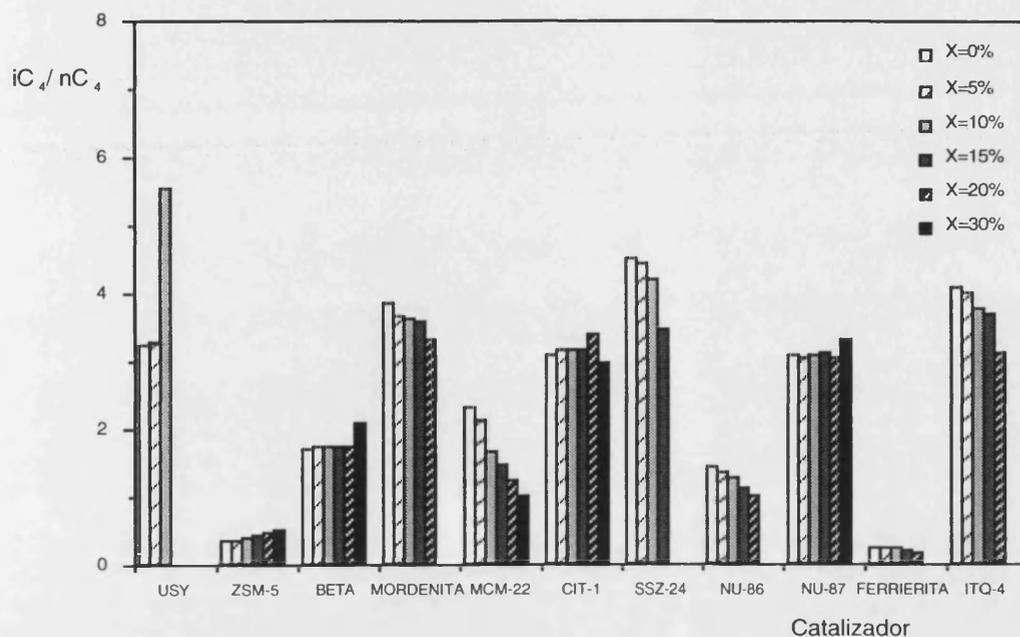


Figura 4.46 (Continuación)

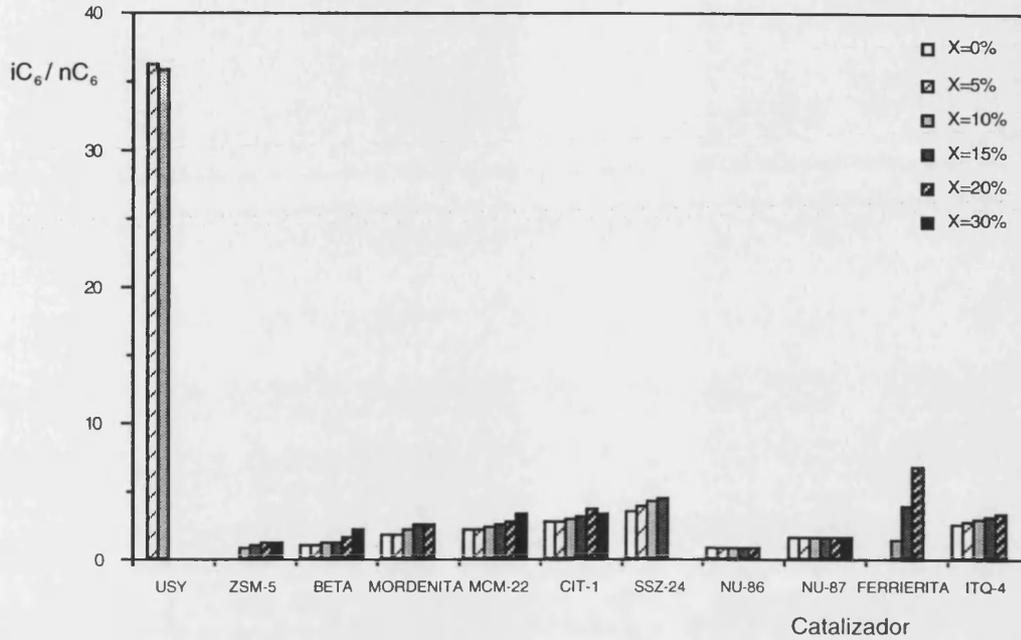


Figura 4.47 Relación de selectividades ramificado/lineal en olefinas ( $iC_4^-/nC_4^-$ ), para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.

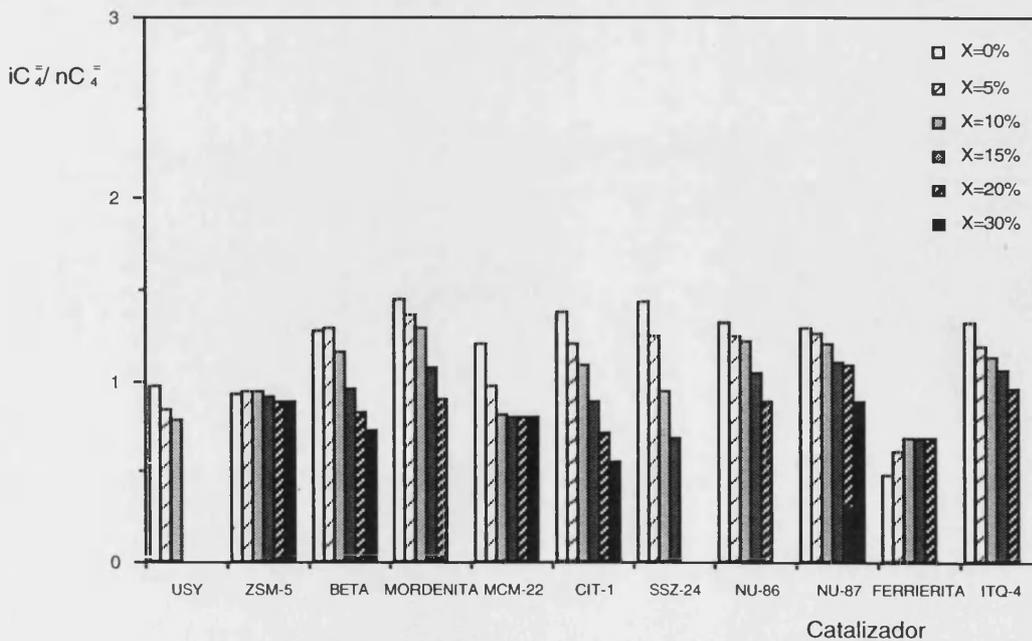
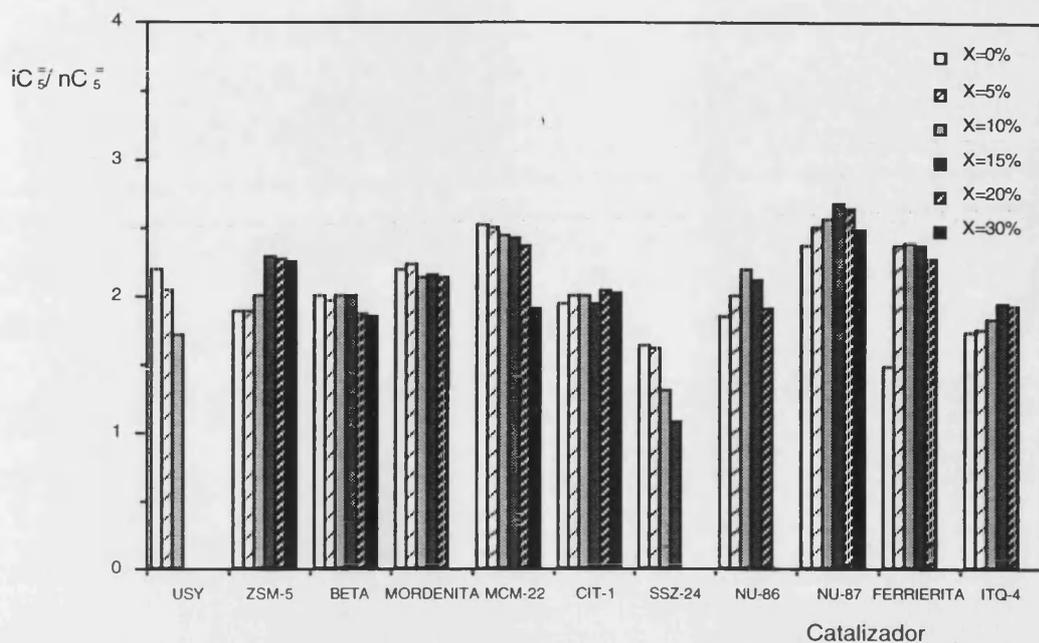
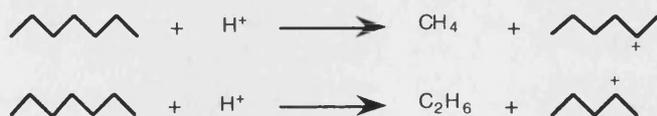


Figura 4.47 (Continuación)



#### 4.2.2.6 Relación entre los mecanismos de craqueo

La relación entre los dos mecanismos de craqueo (*Cracking Mechanism Ratio*, CMR), que se define como la relación entre la selectividad a las fracciones  $C_1 + C_2$  y la selectividad a isobutano en el craqueo de n-hexano (Wielers & col., 1991), es un parámetro que permite distinguir entre diferentes estructuras zeolíticas. El CMR da información acerca de la importancia relativa del craqueo protolítico frente al de  $\beta$ -escisión, es decir, la relación entre el craqueo mono- y el bimolecular, ya que el metano y el etano son productos típicos del craqueo protolítico, tal y como se muestra en el siguiente esquema:

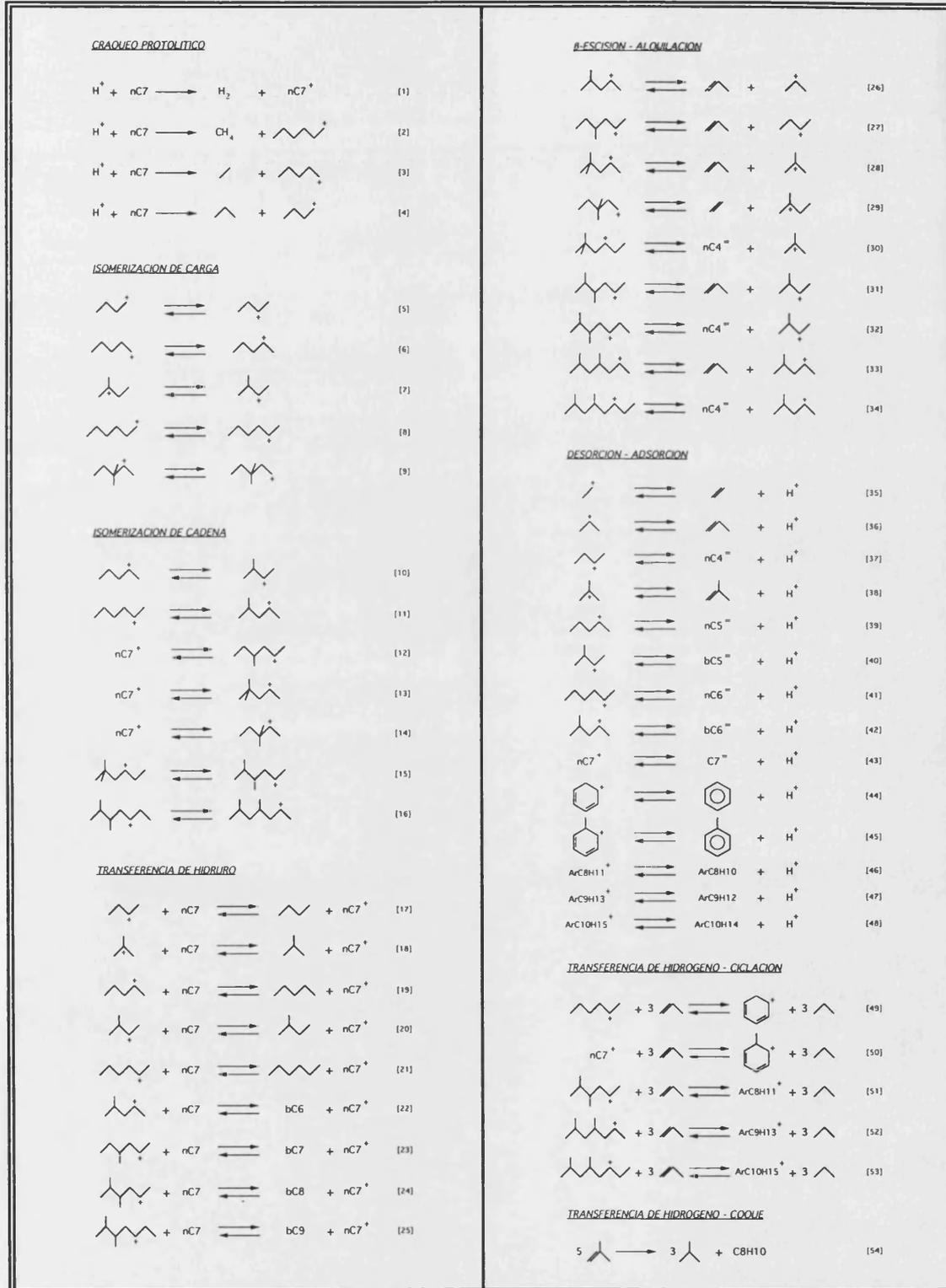


mientras que el isobutano es una especie que se forma principalmente por  $\beta$ -escisión de productos ramificados y con la participación de reacciones bimoleculares, como ya se ha visto anteriormente.

En la tabla 4.20 aparecen calculados, a partir de las selectividades iniciales a los distintos productos, los valores del CMR para cada catalizador. En ella se muestra la gran diferencia existente entre los valores de este parámetro correspondientes a zeolitas con diferentes tamaños de poro, medio y grande. Así, mientras que en la ferrierita y en la ZSM-5 se observa una mayor influencia del craqueo protolítico frente a la del bimolecular, especialmente en la primera, en las zeolitas de poro grande la contribución de la  $\beta$ -escisión es mayor que la de la protólisis (Wielers & col., 1991).

Recientemente se ha propuesto un mecanismo completo de reacción para el craqueo de n-heptano (Corma & col., 1997 [b]), en el que se incluyen diferentes tipos de reacciones tales como craqueo protolítico, isomerización de carga, isomerización de cadena, transferencia de ion hidruro,  $\beta$ -escisión - alquilación, adsorción - desorción y transferencia de hidrógeno - ciclación, las cuales ya se han comentado en el capítulo de la introducción. En dicho trabajo se muestra la forma de calcular la selectividad para cada una de las reacciones que componen un esquema reactivo, a partir de las selectividades a los distintos productos de reacción, siempre y cuando dichas reacciones sean linealmente independientes. En base al mecanismo de craqueo propuesto por Corma y colaboradores (1997 [b]), se puede elegir como esquema reactivo aquél en el cual, mediante craqueo protolítico, sólo se forma hidrógeno, metano, etano y propano, mientras que el resto de productos se genera por vías distintas a la protólisis, cumpliendo todas las reacciones consideradas la condición anteriormente mencionada. Teniendo en cuenta este esquema reactivo, el cual se muestra en la figura 4.48, y una vez calculada la selectividad para cada una de las reacciones que lo componen, se puede establecer la relación entre las selectividades de las reacciones de protólisis y las de transferencia de hidruro. Esta relación entre el mecanismo de craqueo mono- y bimolecular se muestra, para cada catalizador, en la tabla 4.20.

**Figura 4.48** Esquema reactivo propuesto para el craqueo de *n*-heptano sobre zeolitas.



**Tabla 4.20** Relación entre el mecanismo de craqueo mono- y bimolecular, calculados a partir del CMR y del esquema reactivo propuesto, para los diferentes catalizadores empleados.

Catalizador	Estructura*	CMR	Esquema reactivo
FERRIERITA	1D, 10 MR	16.45	3.40
ZSM-5	2D, 10 $\cap$ 10 MR	3.81	2.17
NU-86	3D, 10/12 $\cap$ 11 MR	0.35	0.98
BETA	3D, 12 $\cap$ 12 $\cup$ 12 MR	0.24	0.77
MCM-22	2D, 12 $\cup$ 10 MR	0.21	0.70
USY	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 12 MR	0.19	0.68
NU-87	2D, 12 $\cap$ 10 MR	0.14	0.76
ITQ-4	1D, 12 MR	0.13	0.46
SSZ-24	1D, 12 MR	0.12	0.59
MORDENITA	1D, 12 MR	0.09	0.66
CIT-1	3D, 12 $\cap$ 12 $\cap$ 10 MR	0.07	0.61

\*: 1, 2, 3D  $\equiv$  uni-, bi-, tri-dimensional;  $\cup/\cap$   $\equiv$  canales sin/con intersecciones

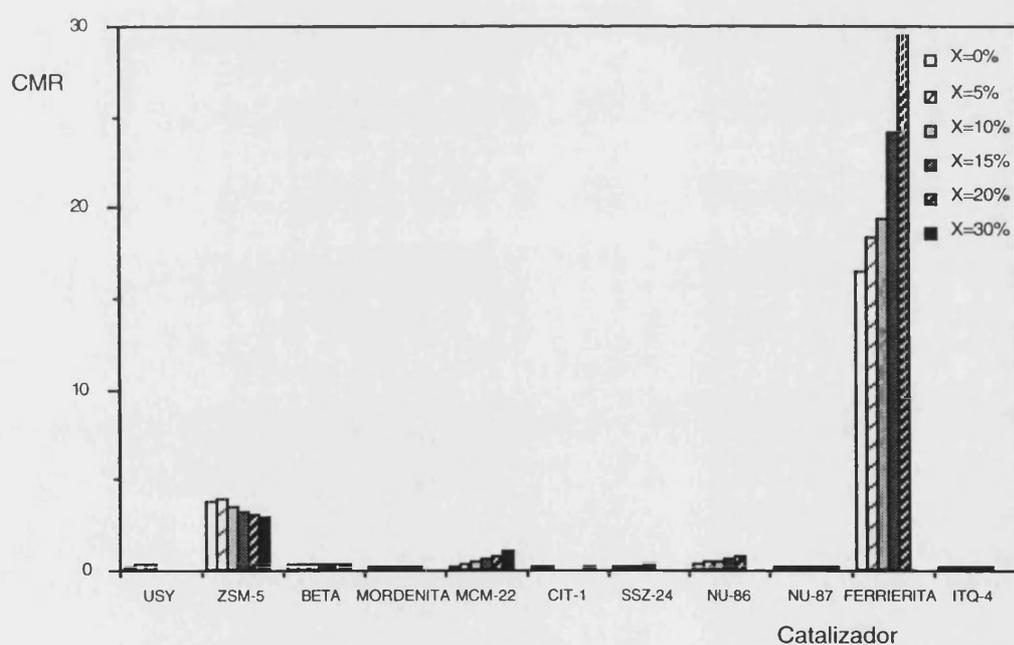
En la tabla 4.20 se observa que, al igual que sucedía al calcular el CMR, la contribución del craqueo protolítico es mucho más elevada en aquellas zeolitas de poro medio, esto es, ferrierita y ZSM-5, mientras que en los catalizadores que presentan algún canal con poros de 12 MR la relación entre los mecanismos de craqueo mono- y bimolecular es mucho menor. Así pues, se puede utilizar el CMR como parámetro comparativo de la contribución de ambos mecanismos en el craqueo de n-heptano.

En la figura 4.49 se ha representado la variación del CMR con la conversión para los diferentes catalizadores empleados. En ella se observa el predominio del craqueo protolítico en la zeolita ferrierita y, en menor medida, en la ZSM-5 frente al resto de catalizadores, todos ellos con poros de tamaño grande en su estructura. También se observa en esta figura, así como en la tabla 4.20, que los valores del CMR obtenidos en las zeolitas NU-86 y MCM-22, ambas con canales de poro medio y grande, están comprendidos entre los correspondientes a zeolitas de poro medio y los de zeolitas de poro grande, aunque más próximos a éstos últimos. Sin embargo, en estos dos catalizadores la contribución del

craqueo protolítico aumenta al hacerlo la conversión, quizás como consecuencia del recraqueo que experimentan algunas parafinas ramificadas en estas zeolitas.

No obstante, en las zeolitas CIT-1 y NU-87, que también presentan canales con tamaño de poro medio en su interior, la contribución del craqueo bimolecular frente al monomolecular es considerablemente mayor. Este hecho puede ser debido a la escasa influencia de los canales de 10 MR en el comportamiento catalítico de ambas zeolitas, posiblemente por la ausencia de centros ácidos en ellos, lo cual está de acuerdo con las conclusiones obtenidas del análisis del comportamiento de estos catalizadores en las reacciones de  $\text{TH}_2$ .

**Figura 4.49** Relación entre el mecanismo de craqueo protolítico y el de  $\beta$ -escisión (CMR), en función del grado de conversión medio y del tipo de catalizador.



Dada la variación de este parámetro cabe esperar que, cuando se lleve a cabo el craqueo de gasoil en un FCC, la utilización de catalizadores que presenten en su estructura únicamente canales con tamaño de poro medio va a ocasionar un aumento en la cantidad de gas seco formado, con el inconveniente que esto supone de cara a las limitaciones del

compresor instalado en algunas unidades. Por tanto, será conveniente el uso de aditivos en cuya estructura aparezca, al menos, un tipo de canal de poro grande que disminuya la contribución del craqueo protolítico, principal causante de la formación de gases de las fracciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>.

De esta forma, la zeolita MCM-22 aparece como un aditivo prometedor para los catalizadores que se utilizan en las unidades de craqueo, ya que produce una menor cantidad de gas seco que la zeolita ZSM-5, siendo ésta la que actualmente se combina con las zeolitas USY en las unidades comerciales FCC.

#### 4.2.3 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

En este apartado se va a llevar a cabo un estudio de la actividad de cada uno de los catalizadores para la reacción de craqueo de n-heptano, así como de su desactivación para la misma reacción. Las conclusiones que se extraigan sobre la actividad relativa de cada una de las zeolitas hacia la reacción de craqueo de un compuesto puro no se van a poder extrapolar al caso del craqueo de gasoil sobre las mismas (Corma & Martínez-Triguero, 1996), ya que el craqueo de un compuesto puro proporciona datos sobre la actividad intrínseca de los catalizadores, mientras que en el caso de un gasoil se han de tener en cuenta factores estructurales como la accesibilidad del reactante a los centros ácidos. En este caso, la difusión de las voluminosas moléculas de gasoil hacia los centros activos se va a ver impedida en algunos catalizadores que no posean canales con un tamaño de poro suficientemente grande y, por tanto, la reacción de craqueo tendrá lugar principalmente sobre la superficie del cristal y no en el interior del catalizador. No obstante, los resultados obtenidos al craquear el n-heptano permiten extraer información sobre la mayor o menor actividad intrínseca que presentan estos catalizadores para el craqueo de compuestos de la fracción gasolina, lo cual es de gran importancia de cara a su utilización como posibles aditivos de los catalizadores FCC, pues actúan sobre dicha fracción. Por este motivo, la zeolita USY no va a ser incluida en este estudio, dado que constituye el principal componente activo de los catalizadores de craqueo comerciales.

Los valores de la conversión media obtenidos a diferentes tiempos de reacción (TOS) y para las distintas relaciones cat/oil se han ajustado, en cada uno de los catalizadores empleados en esta investigación, a un modelo cinético de pseudo-primer orden junto a una función de desactivación dependiente de la concentración de especies productoras de coque. En el apéndice 6.2 se han desarrollado las ecuaciones correspondientes a estos modelos, de actividad y de desactivación, a los cuales se han ajustado los datos de conversión media, teniendo en cuenta además la expresión que relaciona ésta con la conversión instantánea. A continuación se muestran las ecuaciones que se han utilizado en el ajuste de los datos experimentales:

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = k_t \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \cdot \phi \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -k_{md} \cdot \phi^m \cdot X \quad (2)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{t_f} \cdot \int_0^{t_f} X \cdot dt \quad (3)$$

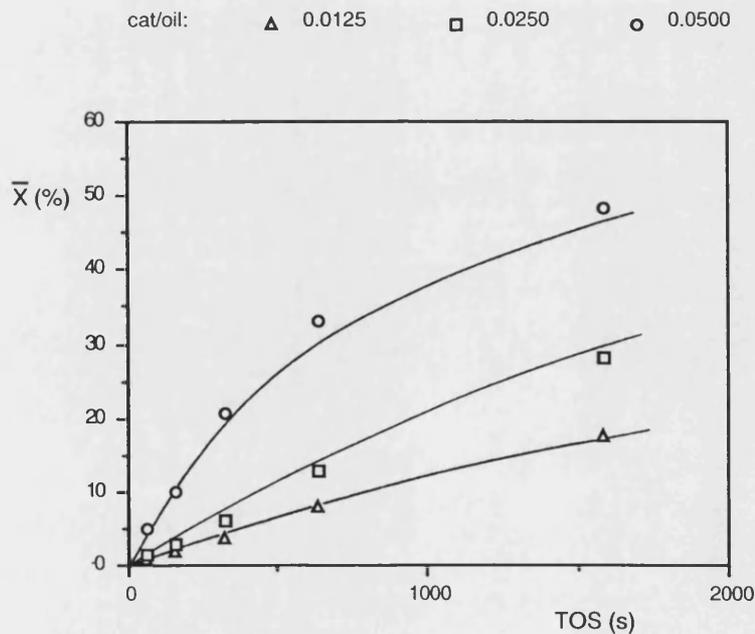
en las que  $\tau$  es el tiempo de contacto del reactante con el catalizador expresado en  $\text{kg cat} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\varepsilon$  es el coeficiente de expansión volumétrico,  $\phi$  es la actividad del catalizador,  $t_f$  es el tiempo final de reacción y donde  $X$  y  $\bar{X}$  representan, en cada caso, la conversión instantánea y media del reactante. Los parámetros de ajuste  $k_t$  (constante cinética aparente),  $k_{md}$  (constante de desactivación) y  $m$  (orden de desactivación) se muestran en la tabla 4.21 para cada uno de los catalizadores empleados en esta investigación.

Por otra parte, en las figuras 4.50 - 4.59 se muestran los valores experimentales de la conversión media así como los obtenidos mediante el ajuste a los modelos propuestos, ecuaciones (1) - (3), para cada una de las zeolitas. En estas figuras las líneas continuas corresponden a las curvas de ajuste.

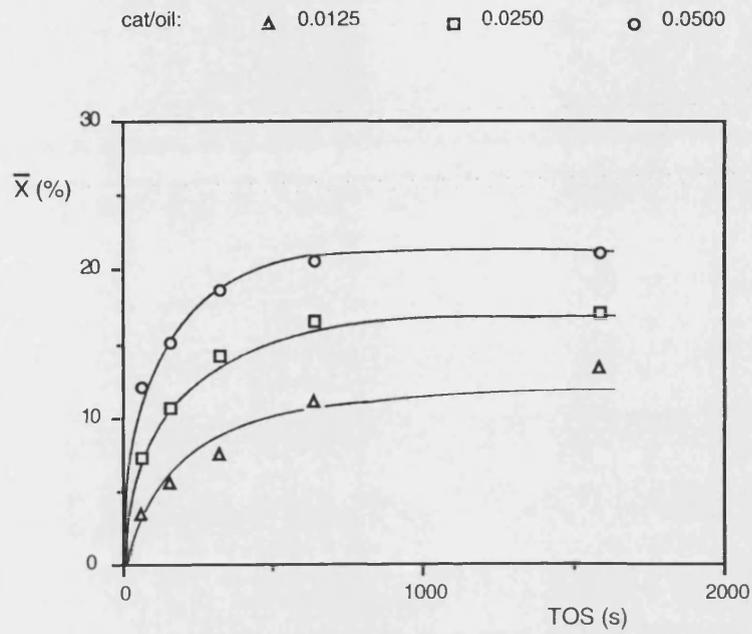
**Tabla 4.21** Parámetros cinéticos y de desactivación obtenidos en el craqueo de *n*-heptano, para los distintos catalizadores empleados.

Catalizador	$k_t$ ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$k_{md}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$m$	$k_t/(Al/(Al+Si))$ ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
ZSM-5	0.0068	0.002	5.38	0.13
BETA	0.0273	0.170	2.04	0.46
MORDENITA	0.0465	0.286	1.47	1.66
MCM-22	0.0076	2.254	4.29	0.12
CIT-1	0.0402	0.153	1.89	1.83
SSZ-24	0.0044	0.411	1.94	1.30
NU-86	0.0443	0.200	2.27	0.52
NU-87	0.0744	0.082	1.56	1.35
FERRIERITA	0.0079	65.52	4.69	0.05
ITQ-4	0.0359	0.067	1.91	1.18

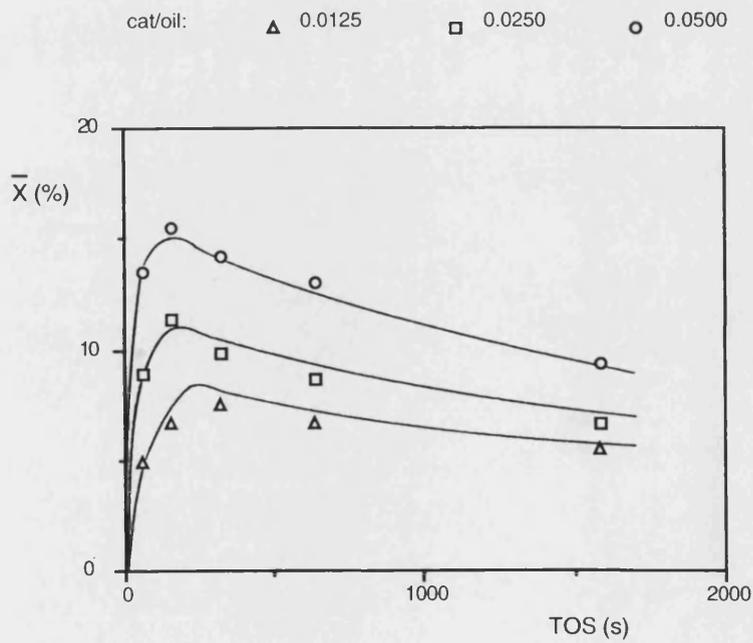
**Figura 4.50** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita ZSM-5.



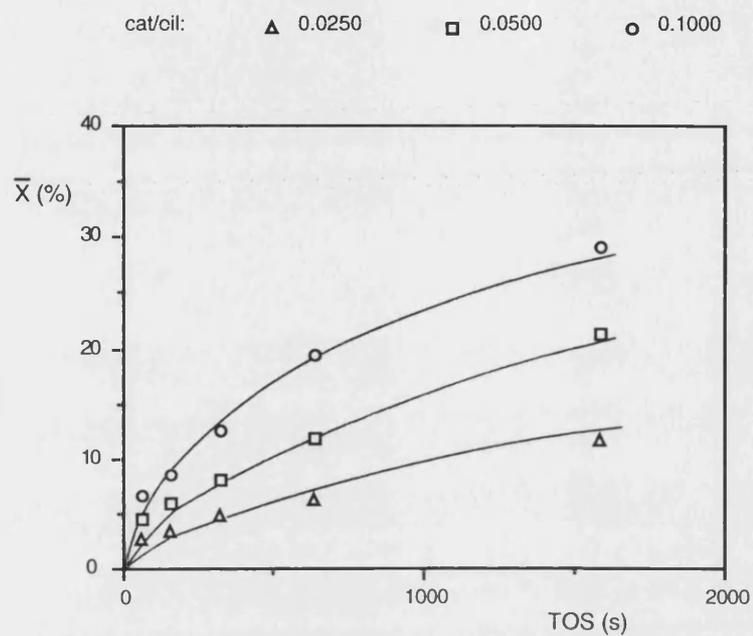
**Figura 4.51** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita beta.



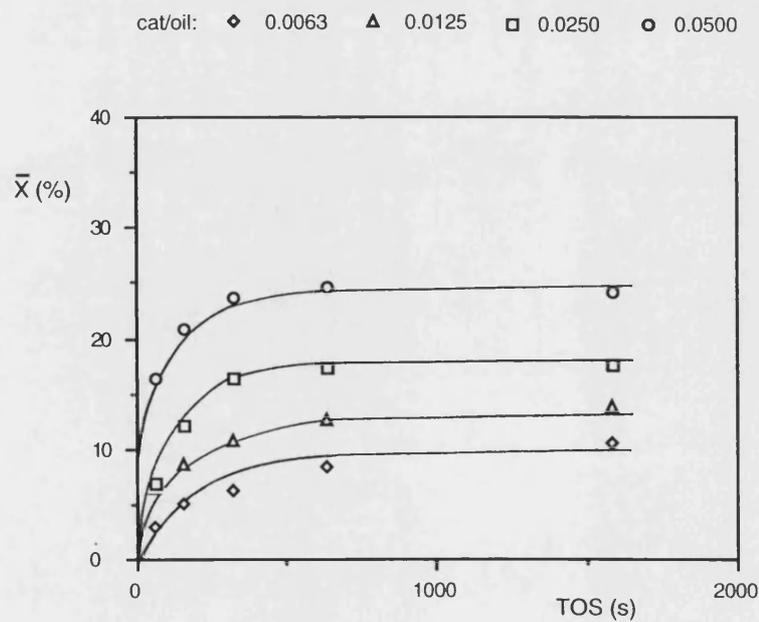
**Figura 4.52** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita mordenita.



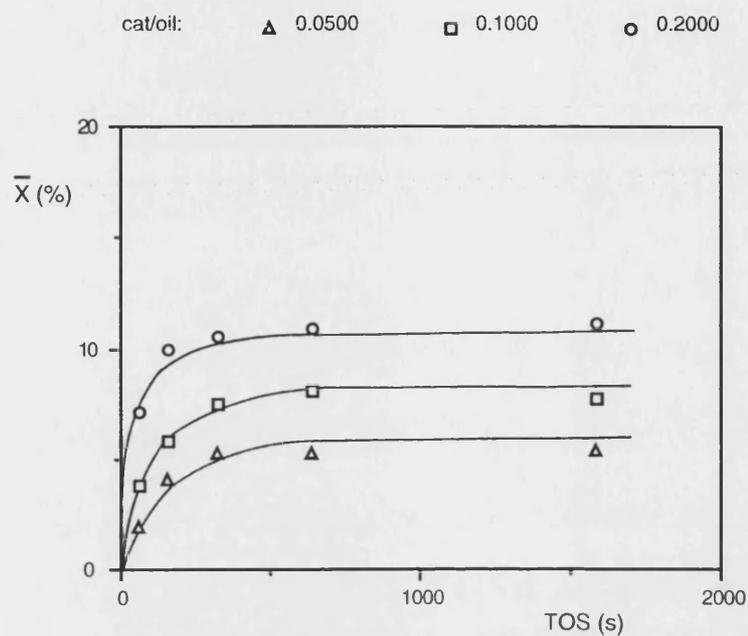
**Figura 4.53** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita MCM-22.



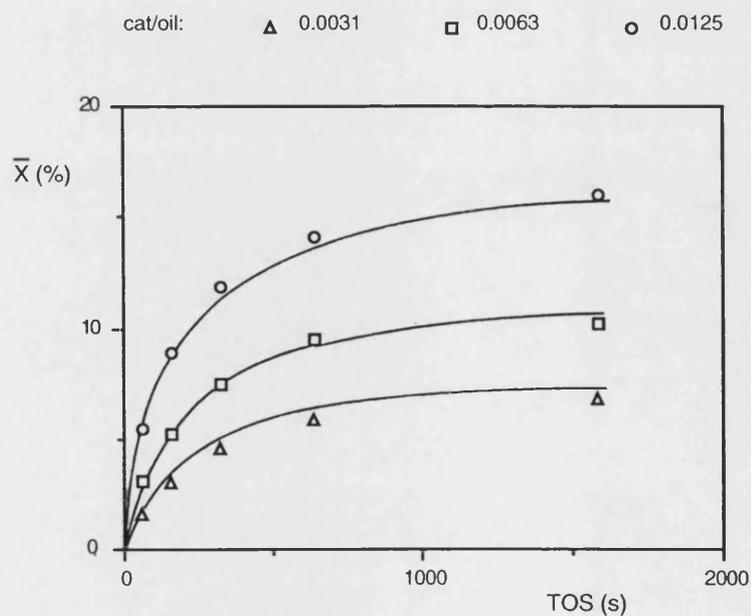
**Figura 4.54** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita CIT-1.



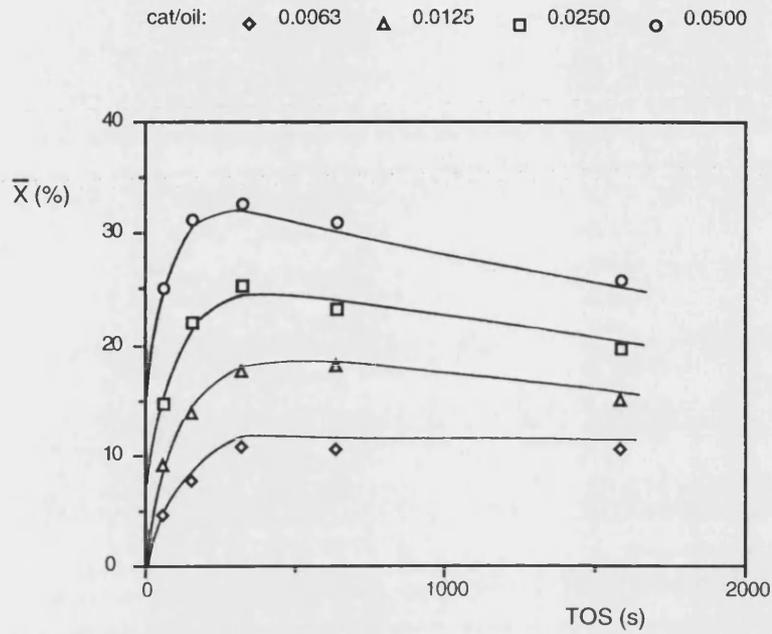
**Figura 4.55** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita SSZ-24.



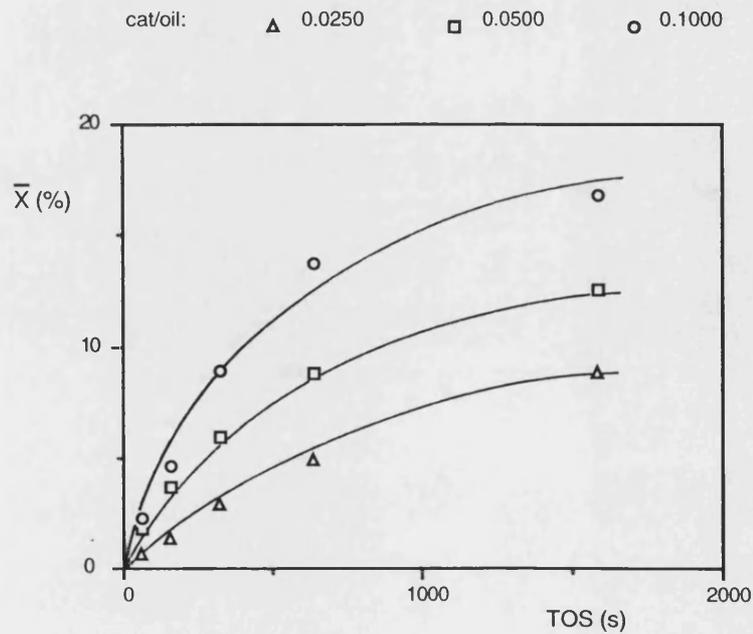
**Figura 4.56** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita NU-86.



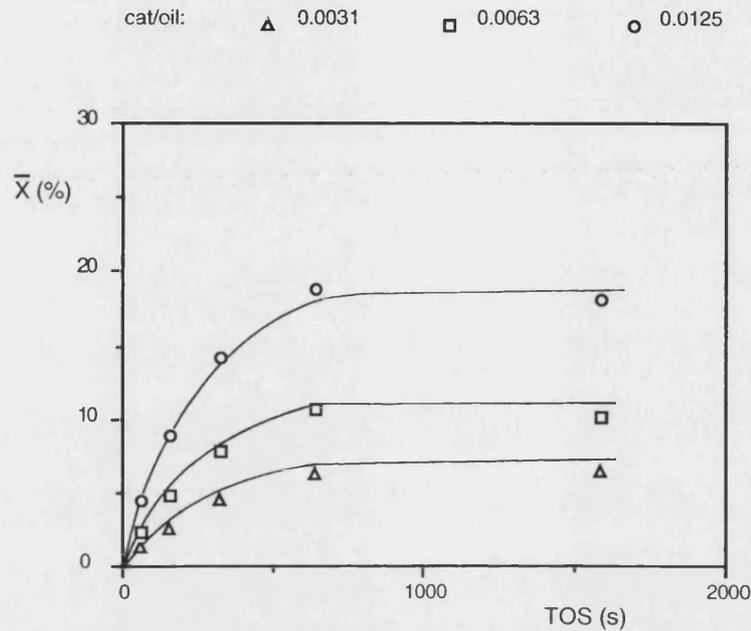
**Figura 4.57** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita NU-87.



**Figura 4.58** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita ferrierita.



**Figura 4.59** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-heptano sobre la zeolita ITQ-4.



A partir de estas figuras se puede observar, para casi todos los catalizadores estudiados, una buena correlación entre los datos experimentales de conversiones medias y las curvas de ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden y al modelo de desactivación dependiente propuesto, lo cual da una idea de la correcta elección de ambos.

Al mismo tiempo, la bondad de los ajustes queda reflejada en los parámetros estadísticos mostrados en la tabla 4.22, en la que el parámetro  $\Psi$  de Exner (Exner, 1966) se define como:

$$\Psi_{\text{Exner}} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i^N (Y_i - \bar{Y})^2} \cdot \left(\frac{N}{N-P}\right)}$$

donde  $Y_i$ ,  $\hat{Y}_i$  e  $\bar{Y}$  son, respectivamente, los valores observados, estimados y medios de la variable,  $N$  es el número de datos o puntos experimentales y  $P$ , el número de parámetros.

**Tabla 4.22** Parámetros estadísticos del ajuste de conversiones medias a los modelos propuestos en el craqueo de *n*-heptano.

Catalizador	$\Sigma R_i^2$ <sup>a</sup>	$\Psi$ <sup>b</sup>
ZSM-5	0.0117	0.23
BETA	0.0030	0.22
MORDENITA	0.0006	0.21
MCM-22	0.0010	0.13
CIT-1	0.0015	0.14
SSZ-24	0.0001	0.13
NU-86	0.0004	0.14
NU-87	0.0028	0.16
FERRIERITA	0.0008	0.17
ITQ-4	0.0024	0.20

$$^a R_i = \bar{X}_{i_{exp}} - \bar{X}_{i_{calc}}$$

<sup>b</sup> Parámetro $\Psi$ de Exner:	Ajuste muy bueno	$\Psi = 0.02$
	Ajuste bueno	$\Psi = 0.10$
	Ajuste débil	$\Psi = 0.25$
	Ajuste límite	$\Psi = 0.50$

En esta tabla se puede observar que, para todos los ajustes realizados, se han obtenido valores aceptables del parámetro  $\Psi$  de Exner, entre 0.10 y 0.25, mientras que los valores del cuadrado de la suma de los residuos ( $\Sigma R_i^2$ ) también son adecuados, excepto para el catalizador ZSM-5, el cual presenta un valor de este parámetro un poco elevado, aunque su importancia queda reducida al alcanzarse, con esta zeolita, las conversiones más elevadas.

#### 4.2.3.1 Actividad

El parámetro  $k_t$  es directamente proporcional a la constante cinética de velocidad y, por ello, puede ser utilizado para comparar la actividad catalítica intrínseca de las diferentes zeolitas. Si se observa el valor de este parámetro, se puede deducir que la actividad de craqueo sigue el orden: NU-87 > mordenita  $\geq$  NU-86 > CIT-1 > ITQ-4 > beta > ferrierita  $\geq$  MCM-22 > ZSM-5 > SSZ-24.

La SSZ-24 es la zeolita que presenta la menor constante de actividad, lo que concuerda con la pequeña cantidad de centros ácidos fuertes que posee, dada su elevada relación Si/Al.

En orden creciente de actividad aparecen la ZSM-5 y la ferrierita, ambas con canales de 10 MR en su estructura. La mayor actividad de la ferrierita se puede explicar teniendo en cuenta su mayor número de centros ácidos fuertes, como se observa por los resultados de adsorción/desorción de piridina a 400 °C (tabla 3.2). No obstante, la menor actividad que presentan estas dos zeolitas respecto al resto, todas de poro grande, no puede ser justificada en base a sus características ácidas ya que poseen una gran cantidad de centros de suficiente fuerza como para llevar a cabo la reacción de craqueo (tabla 3.2). Ahora bien, si la reacción de craqueo transcurre mayoritariamente a través de uno de los dos posibles mecanismos de craqueo, antes mencionados, y si la velocidad de reacción de cada uno de ellos es diferente, será posible encontrar catalizadores que, aun disponiendo de una mayor concentración de centros ácidos, presenten una menor actividad. En la bibliografía se han encontrado datos de constantes cinéticas correspondientes a cada uno de los dos mecanismos en el craqueo de n-hexano y n-decano sobre zeolitas en las que la transferencia de hidruro no se ve impedida desde el punto de vista geométrico (Riekert & Zhou, 1992; Lukyanov & col., 1994; Yaluris & col., 1995 [b]). De estos resultados se deduce que las constantes cinéticas del craqueo protolítico son dos órdenes de magnitud menores que las de las reacciones de transferencia de hidruro y  $\beta$ -escisión y, por lo tanto, se entiende que el mecanismo de craqueo predominante en una zeolita pueda influir en la constante de actividad.

En el apartado anterior se han determinado los valores del CMR y la contribución de las reacciones bimoleculares y monomoleculares en un posible esquema reactivo, para todos los catalizadores empleados en esta investigación. De acuerdo con los resultados allí expuestos se puede comprobar que ambos parámetros sitúan a la ferrierita y a la ZSM-5 como las zeolitas en las que las reacciones monomoleculares de craqueo contribuyen mayoritariamente a la desaparición del reactante. Por ello, parece lógico pensar que, aun teniendo una elevada concentración de centros ácidos, estos catalizadores posean una menor

constante de actividad para el craqueo de n-heptano, en comparación con las zeolitas de poro grande.

El orden en actividad que presenta el resto de catalizadores de poro grande, excepto las zeolitas mordenita, CIT-1 y beta, también se puede explicar teniendo en cuenta los datos obtenidos a partir de la adsorción/desorción de piridina a 400 °C. En este sentido, la NU-87 es la zeolita que posee un mayor número de centros ácidos fuertes, esto es, capaces de retener piridina a una temperatura de 400 °C. En orden inverso se encuentran la NU-86, la ITQ-4 y, finalmente, la MCM-22. Sin embargo, la mordenita presenta una actividad superior a la de la mayor parte de los catalizadores de poro grande, mientras que la CIT-1 y la beta poseen una actividad mayor que la de la ITQ-4 y MCM-22, respectivamente, lo cual no se deduce a partir de los datos de adsorción/desorción de piridina correspondientes. Estos resultados, un tanto sorprendentes, parecen indicar que la actividad intrínseca por centro de estas zeolitas es elevada.

La actividad de craqueo por centro de aluminio se puede calcular dividiendo el parámetro  $k_t$  por la relación  $Al^{IV}/(Al^{IV}+Si)$ , donde el  $Al^{IV}$  representa el aluminio tetraédrico contenido en la red de cada zeolita, el cual se puede obtener mediante la técnica de MAS-RMN del núcleo de  $^{27}Al$ . Sin embargo, dado que no se dispone de datos de este estudio aplicado a cada uno de los catalizadores empleados en esta investigación, y ya que se ha observado una similitud en el orden de actividad por centro obtenida a partir de la relación  $Si/Al^{IV}$  y de la relación  $Si/Al$  de síntesis cuando se comparan los datos obtenidos con diferentes zeolitas (Corma & col., 1997 [a]), en este trabajo se ha utilizado para el cálculo de la actividad de craqueo por centro de aluminio, la relación  $Al/(Al+Si)$  de síntesis. Los valores de este parámetro se muestran en la tabla 4.21. A la vista de estos resultados se observa que la actividad por centro de la mordenita y de la CIT-1 es muy elevada, y que la de la zeolita beta es superior a la de la MCM-22. La presencia de centros ácidos muy fuertes y su adecuada localización en estas tres zeolitas puede justificar la mayor actividad por centro que presentan.

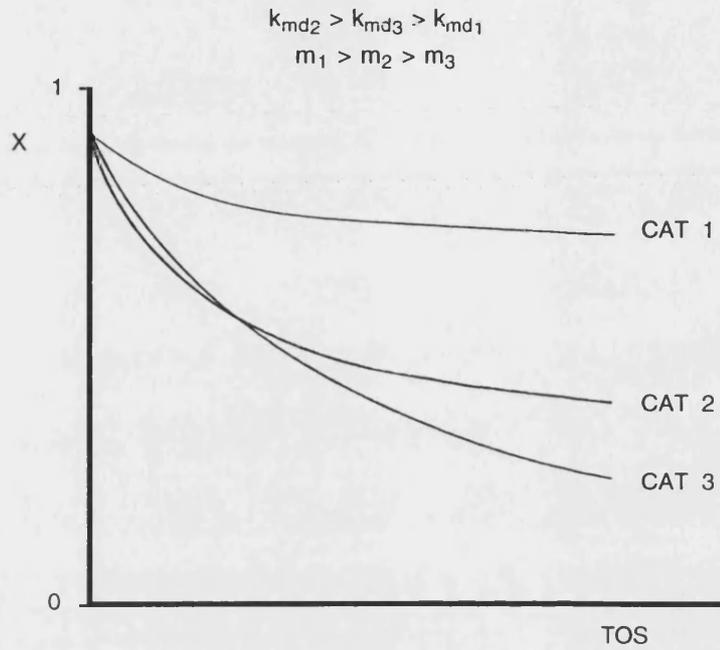
#### 4.2.3.2 Desactivación

Los parámetros de desactivación  $k_{md}$  y  $m$ , que aparecen en la ecuación (2), presentan efectos inversos sobre la variación de la actividad con el tiempo y, por tanto, sobre el grado de conversión. En las figuras 4.60 y 4.61 se muestra el comportamiento de distintos tipos de catalizadores, analizando la influencia de la constante y del orden de desactivación en la variación de la conversión instantánea y media, respectivamente, con el tiempo de reacción. Así, un elevado valor para la constante de desactivación  $k_{md}$  provoca una acusada disminución de la actividad ( $\phi$ ) de un catalizador con el tiempo, observándose inicialmente un rápido descenso de la conversión instantánea al aumentar el TOS. Este hecho queda reflejado claramente en el comportamiento que presentan los distintos catalizadores en la figura 4.60. En este caso, el valor de la conversión media frente al TOS va a experimentar un aumento menos notable que el que se obtiene cuando la constante de desactivación es menor, como se puede observar en el comportamiento de los catalizadores 4 - 6 en la figura 4.61.

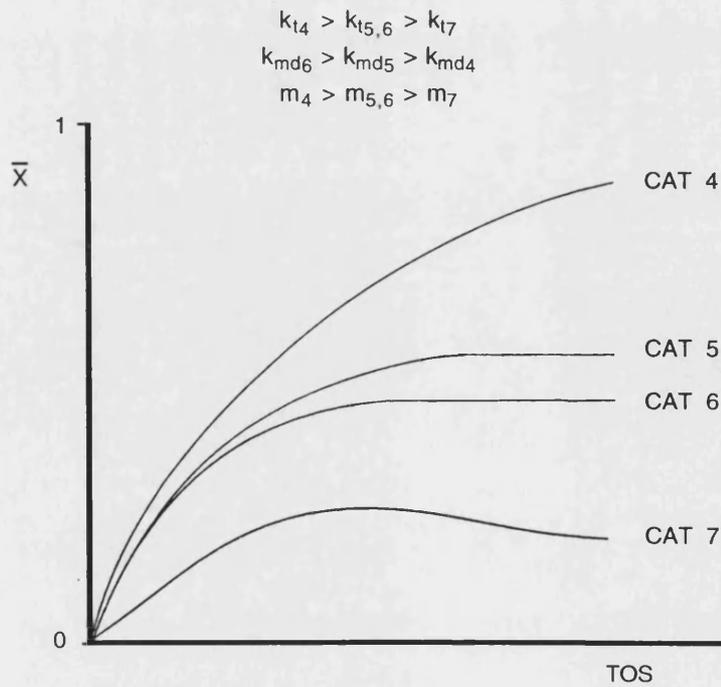
Por otra parte, un elevado valor para el orden de desactivación produce una mínima disminución de la actividad ( $\phi$ ) del catalizador con el tiempo y, por tanto, una más rápida estabilización de la conversión instantánea frente a éste. Sin embargo, un pequeño valor de este parámetro ocasiona una gradual disminución de la conversión instantánea con el tiempo. Ambos casos quedan reflejados, respectivamente, en el comportamiento de los catalizadores 1 y 3 de la figura 4.60. En este sentido, para valores elevados del orden de desactivación se va a observar un aumento más significativo de la conversión media con el TOS, tal y como lo muestra el comportamiento del catalizador 4 en la figura 4.61.

Al observar las figuras 4.50 - 4.59 en las que se han representado los valores de las conversiones medias experimentales y las calculadas utilizando el modelo cinético y de desactivación propuestos y, a partir de los parámetros de ajuste de estos modelos que aparecen en la tabla 4.21, se pueden apreciar tres tipos de comportamiento distintos (Wojciechowski, 1974), que concuerdan con los mostrados en la figura 4.61 para los catalizadores 4, 5 ó 6 y 7. Cada uno de estos comportamientos depende del valor que adquiere el orden global de desactivación ( $m$ ).

**Figura 4.60** Efecto de los parámetros  $k_{md}$  y  $m$ , del modelo de desactivación dependiente, sobre la conversión instantánea en función del TOS.



**Figura 4.61** Efecto de los parámetros  $k_{md}$  y  $m$ , del modelo de desactivación dependiente, sobre la conversión media en función del TOS.



Si se analizan las causas de la pérdida de actividad de una zeolita, la principal es la formación de coque dentro de sus poros o sobre su superficie externa. La formación de este producto va a depender de numerosos factores entre los que destacan: las condiciones de operación, la naturaleza del reactante, las características de los centros ácidos (fuerza y densidad) y, especialmente, la estructura de la zeolita (Guisnet & Magnoux, 1989; 1992). El proceso de desactivación por deposición de coque puede tener lugar por dos mecanismos distintos, que pueden darse de forma simultánea (Wolf & Alfani, 1982; Bhatia & col., 1990):

- Eliminación de centros activos, por adsorción de coque sobre ellos.
- Bloqueo de los poros del catalizador. Este fenómeno provoca cambios en las propiedades de transporte, aumentando la resistencia a la transferencia de materia dentro de la estructura zeolítica. La formación de depósitos de coque en los poros, canales y/o cavidades del catalizador disminuye la capacidad de difusión del reactante hacia los centros activos, pudiendo incluso llegar a bloquear el acceso a dichos centros, limitando de esta forma su actividad.

De acuerdo con la teoría expuesta por Wojciechowski (1974), el orden global de desactivación ( $m$ ) puede dar información sobre el mecanismo de desactivación predominante en un catalizador. Según este autor, cuando  $m = 1$  ó  $2$ , se considera que la desactivación (de tipo químico) del catalizador tiene lugar a través de un mecanismo de primer o de segundo orden respecto a la concentración de centros activos, respectivamente. En el caso en el que el orden de desactivación presente un valor intermedio entre éstos ( $1 < m < 2$ ) se considera que la desactivación tiene lugar a través de un mecanismo paralelo de primer y de segundo orden. Sin embargo, un elevado orden de desactivación ( $m > 2$ ) indica que la desactivación del catalizador no sucede a través de un proceso químico sino como consecuencia del bloqueo de los poros por deposición de coque, lo que impide que numerosos centros activos sean accesibles al reactante.

En base a la teoría anteriormente comentada y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el ajuste al modelo de desactivación de tipo dependiente (tabla 4.21) se puede

decir que en la mayor parte de los catalizadores de poro grande tiene lugar una desactivación de tipo químico, a través de un mecanismo de segundo orden respecto a la concentración de centros activos ( $m = 2$ ) para la beta, CIT-1, SSZ-24 e ITQ-4, o a través de un mecanismo paralelo de primer y segundo orden ( $1 < m < 2$ ) para la NU-87 y la mordenita. Por otra parte, en las zeolitas ZSM-5, ferrierita, MCM-22 y NU-86, todas ellas con canales de poro medio en su estructura, parece que la desactivación tiene lugar como consecuencia del bloqueo de los poros por deposición de coque ( $m > 2$ ). Los efectos del bloqueo de los poros en los catalizadores unidireccionales es mucho más drástico que en los tridireccionales, tal y como lo demuestra el elevado valor del parámetro  $k_{md}$  obtenido para la zeolita ferrierita y, en menor medida, para la MCM-22, en comparación al correspondiente a la ZSM-5.

Así pues, si se desean utilizar zeolitas unidireccionales como aditivos FCC, se deberán someter éstas a un tratamiento post-síntesis, con el que además se podría mejorar la selectividad a determinados productos olefínicos, como etileno, propileno y pentenos. Este tratamiento tendrá por objeto crear defectos en las paredes de los canales de manera que se genere un sistema secundario de "canales". De esta manera se podría transformar una zeolita unidireccional con anillos de 10 miembros, en una "bidireccional" más apta para la difusión de productos.

### **4.3 CRAQUEO DE DIFERENTES HIDROCARBUROS SOBRE LA ZEOLITA MCM-22**

En el apartado anterior se ha estudiado el comportamiento catalítico de diferentes zeolitas en el craqueo de n-heptano, desde el punto de vista de su viabilidad como futuros aditivos de los catalizadores de craqueo utilizados actualmente en las unidades FCC. En dicho estudio se ha prestado especial interés a la selectividad mostrada por cada una de las zeolitas hacia aquellos productos implicados en la reformulación de combustibles. Además se ha analizado una serie de parámetros, obtenidos a partir de las selectividades iniciales a

los distintos productos de craqueo y que pueden ser extrapolables al craqueo de un gasoil. En base a estos parámetros de selectividad va a ser posible discernir, entre todos los catalizadores estudiados, cuál de ellos presenta mejores condiciones de selectividad de cara a su posible futura aplicación como aditivo de los catalizadores de FCC.

Por una parte, el isobutano es un producto muy interesante para la obtención de la gasolina de alto octanaje mediante procesos de alquilación. La selectividad a este producto es claramente mayor en aquellos catalizadores que presentan en su estructura canales con tamaño de poro grande, como consecuencia de la necesidad de un espacio suficientemente amplio para la formación del isobutano, tal y como se ha comprobado en los apartados 4.2.2.2 y 4.2.2.4. Por ello, sería conveniente que el catalizador que se eligiera como posible aditivo presentara algún sistema de canales con poros de 12 MR en el que pudieran tener lugar las reacciones a partir de las cuales se obtiene este producto. Además, la presencia de este tipo de canales va a provocar una disminución de la selectividad a las fracciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, poco deseables, debido a la menor extensión del craqueo protolítico en ellos.

Por otra parte, los productos olefínicos C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub>, tanto lineales como ramificados, también son importantes de cara a la RFG, ya sea para la obtención de compuestos oxigenados como el MTBE y el TAME, como para los procesos de alquilación con isobutano. En los apartados 4.2.2.2 y 4.2.2.3 se ha observado que la selectividad a dichos productos es mayor en aquellos catalizadores que presentan en su estructura canales con tamaño de poro medio, ya que en éstos se encuentran impedidas las reacciones de TH<sub>2</sub> que conducen a la saturación de las olefinas generadas en el craqueo primario. Por tanto, también será conveniente la existencia de este tipo de canales en aquel catalizador que pretenda utilizarse como aditivo.

Sin embargo, cuando se consideran zeolitas que contienen en su estructura sólo un tipo de tamaño de poro, ya sea grande o medio, no es posible hacer coincidir en un único catalizador todos estos aspectos favorables de cara a la selectividad hacia los productos involucrados en la RFG. De esta forma, en las zeolitas de poro grande como la mordenita, ITQ-4, SSZ-24 y USY se obtienen notables cantidades de isobutano, así como relaciones

$iC_4/C_4$ ,  $iC_5/C_5$  e *i/n*-parafina muy elevadas, mientras que las selectividades a determinados productos olefínicos, tanto lineales como ramificados de las fracciones  $C_4$  y  $C_5$ , son relativamente pequeñas como consecuencia de la gran extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno en estas zeolitas y que se refleja en la elevada relación P/O obtenida con ellas. Por otra parte, las zeolitas de poro medio como la ZSM-5 y la ferrierita, presentan una selectividad muy elevada a especies olefínicas debido al menor desarrollo de las reacciones de transferencia de hidrógeno, pero son muy poco selectivas a isobutano, mostrando además unas relaciones  $iC_4/C_4$ ,  $iC_5/C_5$  e *i/n*-parafina claramente inferiores a las calculadas cuando se utilizan zeolitas de poro grande.

Así pues se puede concluir que, desde el punto de vista de la selectividad a los productos implicados en la RFG, un catalizador idóneo para su uso como aditivo de los catalizadores de FCC debería poseer, simultáneamente en su estructura, canales con poros de tamaño grande y medio. En este estudio se ha analizado el comportamiento catalítico de cuatro zeolitas de estas características. Por una parte, dos de ellas, la CIT-1 y la NU-87, han demostrado un carácter típico de una zeolita de poro grande, siendo la influencia de los canales de 10 MR prácticamente nula. En este sentido, estas zeolitas muestran una elevada selectividad a isobutano que se refleja también en el valor que adquiere la relación  $iC_4/C_4$ , similar a la de los catalizadores de poro grande. Sin embargo, la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno sobre estas dos zeolitas es notable como lo demuestra su elevada selectividad hacia aromáticos así como su relación P/O, superior a la del resto de catalizadores, incluidos los de poro grande. Por otra parte, la NU-86 y la MCM-22 sí que han mostrado un comportamiento intermedio entre el de las zeolitas de poro grande y el de las de poro medio. No obstante, con la MCM-22 se han obtenido selectividades superiores a isobutano y *n*-olefinas, así como mayores valores de los parámetros  $iC_4/C_4$ ,  $iC_5/C_5$ , *i/n*-parafina e  $iC_5/nC_5$ . Además, la extensión de las reacciones de  $TH_2$  es inferior en esta zeolita. Únicamente la NU-86 ha presentado una selectividad a isobuteno e isopentenos ligeramente superior a la de la MCM-22.

También se podría haber considerado la zeolita beta dentro del grupo de catalizadores anteriormente mencionado ya que, aunque no presenta simultáneamente en su estructura canales de poro medio y grande, sí que posee un canal de poro grande con

dimensiones similares a las de uno de poro medio. De hecho se ha observado, en su comportamiento selectivo, la influencia del canal independiente de 12 MR. De esta forma, cuando se comparan los resultados obtenidos con esta zeolita y con la MCM-22 se observa que las selectividades a algunas olefinas, entre ellas el isobuteno, son superiores en la zeolita beta. Sin embargo, en este catalizador las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen lugar en mayor extensión mientras que las relaciones  $iC_4/C_4$ ,  $iC_5/C_5$ ,  $iC_5^-/nC_5^-$  e  $i/n$ -parafina son superiores en la MCM-22. Además, se ha estudiado el comportamiento selectivo de la zeolita beta como aditivo de diferentes USY en el craqueo de gasoil (Bonetto & col., 1992 [b]) y se ha observado que se necesitan cantidades muy elevadas del aditivo, incluso relaciones beta/faujasita  $\geq 1$  (Nai Yuen & col., 1991), para que se obtengan sensibles mejoras en los rendimientos de propileno y butenos. Este hecho es consecuencia de la pequeña actividad de la zeolita beta cuando se somete a un proceso de calcinación en presencia de vapor (Corma & col., 1987 [a]; Bonetto & col., 1992 [b]) y a la elevada desactivación que presenta (Corma & col., 1987 [a]; 1988 [b]).

Además, un reciente estudio sobre craqueo de gasoil con distintas combinaciones de zeolitas, USY+ MCM-22 y USY+ ZSM-5, ha confirmado el buen comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22, incluso mejor que el de la ZSM-5 cuando se utiliza en proporciones superiores al 13%, % en peso (Corma & Martínez-Triguero, 1997). Estos autores han demostrado que, cuando se utiliza una combinación de zeolitas USY+ MCM-22, se obtienen menores rendimientos a gases totales y a gas seco, así como una mayor cantidad de gasolina que con la ZSM-5. Además, las relaciones  $C_3^-/C_3$  y  $C_4^-/C_4$  obtenidas con la MCM-22 son superiores a las que presenta la ZSM-5, mientras que la relación entre el craqueo protolítico y el bimolecular disminuye en la primera. También se ha observado que la estabilidad hidrotérmica de la MCM-22 es superior a la de la ZSM-5.

Así pues, parece que la zeolita MCM-22 puede ser considerada como un aditivo prometedor para ser utilizado junto a las zeolitas USY en las unidades FCC. No obstante, para confirmar los resultados obtenidos durante el craqueo del n-heptano se ha considerado oportuno realizar un estudio más completo del comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22 cuando reaccionan moléculas más voluminosas y, por tanto, más representativas del alimento real a las unidades FCC. Dado que los principales

componentes del gasoil que se alimenta a las unidades FCC son parafinas, naftenos y aromáticos se ha centrado este estudio, primero, en la conversión de parafinas lineales de cadena más larga que el n-heptano, como son el n-decano y el n-dodecano, sobre los catalizadores MCM-22 y USY, intentando establecer la influencia, tanto de la estructura zeolítica como de la longitud de la cadena del reactante, en la selectividad a los productos relacionados con la RFG. A continuación, se ha realizado un análisis del comportamiento de la zeolita MCM-22 durante el craqueo de una especie dinafténica, como la decalina, y de un compuesto nafteno-aromático, como la tetralina, comparando los resultados obtenidos con los correspondientes a la reacción de los mismos naftenos sobre una zeolita USY. De esta forma, se podrán determinar las diferencias existentes en el craqueo de estos compuestos sobre la zeolita USY, componente básico de los catalizadores actuales de FCC, y sobre la zeolita MCM-22, y señalar las mejoras que, desde el punto de vista de la selectividad a determinados productos, se producirían con la utilización de esta zeolita en las formulaciones de los catalizadores FCC.

#### **4.3.1 CRAQUEO DE n-PARAFINAS SOBRE LA ZEOLITA MCM-22**

##### **4.3.1.1 Craqueo de n-decano y n-dodecano sobre la zeolita MCM-22**

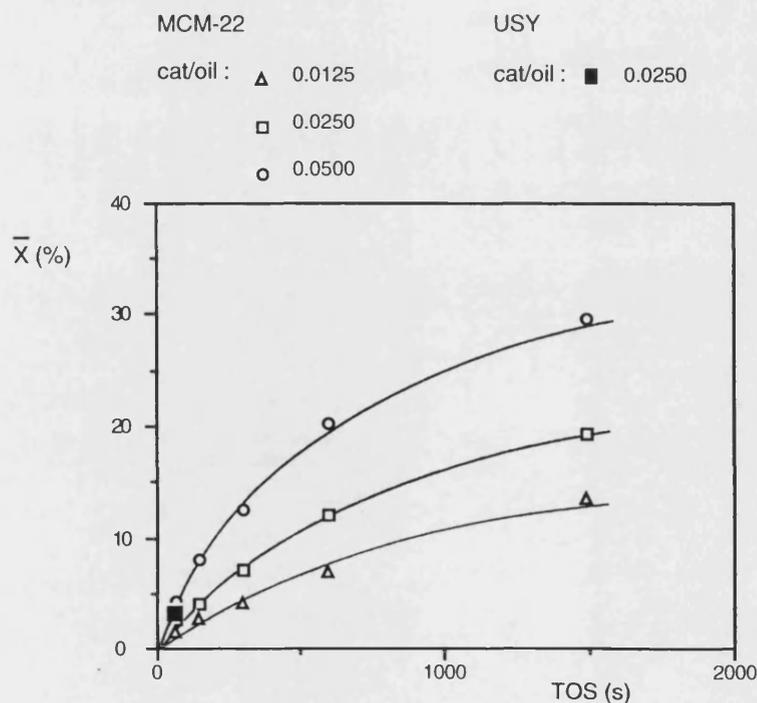
Para estudiar el comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22 en el craqueo de n-decano se llevaron a cabo diferentes series de experimentos a 450 °C y cat/oil constante (0.0125, 0.0250 y 0.0500). En todos los experimentos de una misma serie se alimentó una cantidad fija de reactante, pero en cada uno de ellos a una velocidad distinta. Los tiempos de alimentación del n-decano se muestran en la tabla 3.8. De igual forma, se realizaron dos series de experimentos a cat/oil constante (0.0125 y 0.0250) para estudiar el craqueo de n-dodecano sobre la zeolita MCM-22. La duración de cada uno de los experimentos realizados con este reactante también aparece en la tabla 3.8.

En las figuras 4.62 y 4.63 se muestra la evolución de la conversión media de cada reactante con el tiempo de reacción, para las diferentes relaciones cat/oil empleadas. En

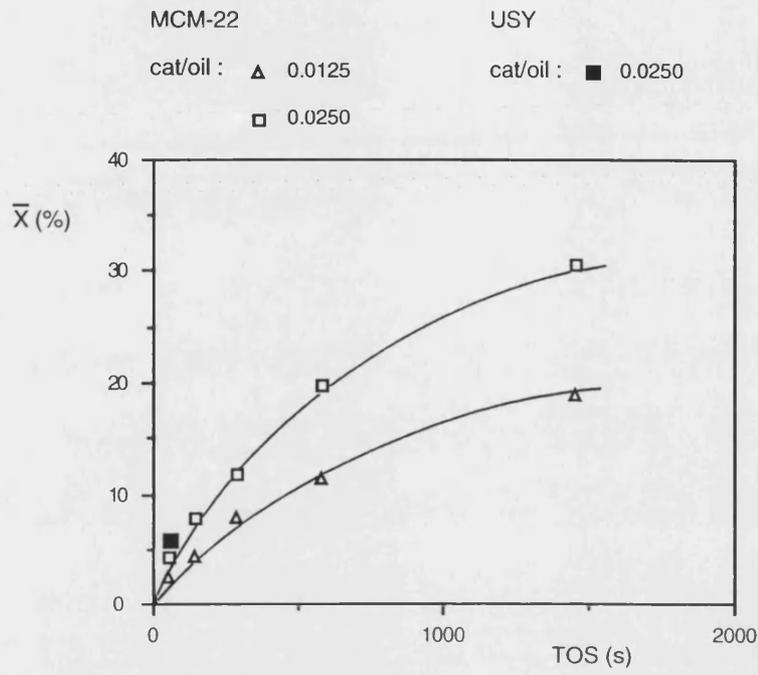
ambas figuras también se han representado los grados de conversión obtenidos al craquear estas n-parafinas sobre una zeolita USY, pero únicamente para una relación cat/oil (0.0250) y los menores tiempos de alimentación (TOS = 59 s y TOS = 58 s con n-decano y n-dodecano, respectivamente). De esta forma se pretende conseguir niveles de conversión suficientemente pequeños, de manera que las selectividades a los diferentes productos de craqueo puedan ser consideradas como iniciales.

Además, en estas figuras se han representado los valores de la conversión media obtenidos mediante el ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden y a la ecuación de desactivación de tipo dependiente propuesta, en el apartado 6.2.2, para el craqueo de compuestos parafínicos. En la tabla 4.23 aparecen los parámetros de ajuste a estos modelos para las diferentes n-parafinas utilizadas como reactantes en el estudio del craqueo sobre la zeolita MCM-22.

**Figura 4.62** Conversión media vs TOS en el craqueo de n-decano sobre la zeolita MCM-22.



**Figura 4.63** Conversión media vs TOS en el craqueo de *n*-dodecano sobre la zeolita MCM-22.



**Tabla 4.23** Parámetros cinéticos y de desactivación obtenidos en el craqueo de diferentes *n*-parafinas sobre la zeolita MCM-22.

Reactante	$k_t$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$k_{md}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$m$	$\Psi^*$
<i>n</i> -heptano	0.0076	2.25	4.29	0.13
<i>n</i> -decano	0.0083	2.19	6.50	0.04
<i>n</i> -dodecano	0.0121	0.93	7.01	0.06

\* Parámetro  $\Psi$  de Exner

A la vista de estos resultados se observa que la actividad de la parafina lineal aumenta con la longitud de la cadena. Un efecto similar ha sido observado durante el craqueo de parafinas lineales  $n\text{C}_7$  -  $n\text{C}_{14}$  sobre diferentes materiales zeolíticos (Corma & col., 1994 [b]). Este hecho se ha relacionado con el número estadístico de posibilidades de craqueo en la molécula (Voge, 1958; Naçe, 1969 [b]), de tal forma que a medida que

aumenta el número de átomos de carbono de la parafina, también lo hacen las posibilidades de rotura de la misma y, por tanto, su reactividad.

Desde el punto de vista de la desactivación es necesario contemplar no sólo el efecto conjunto de los parámetros  $k_{md}$  y  $m$ , sino también la contribución del nivel de conversión, presente en la ecuación de desactivación y reflejado en la constante de actividad, para poder estudiar la influencia de la longitud de la cadena de la parafina reactante. Así, teniendo en cuenta únicamente los parámetros de desactivación se observa que la pérdida de actividad de la zeolita MCM-22 disminuye desde el n-heptano al n-dodecano. Ahora bien, al considerar el valor de  $k_i$ , la tendencia sería la opuesta, ya que un mayor valor de esta constante indica un mayor nivel de conversión alcanzado y, según la ecuación de desactivación propuesta, una mayor pérdida de actividad con el tiempo. De esta forma, los efectos de los parámetros de desactivación y de actividad se contraponen, por lo que no resulta sencillo deducir cuál de ellos prevalecerá al final.

La distribución de productos obtenida al craquear ambas parafinas lineales sobre la zeolita MCM-22 a 450 °C aparece en las tablas 6.35 - 6.39 del apéndice 6.3, y en ellas se muestran los rendimientos molares de los diferentes productos de reacción obtenidos para cada una de las relaciones cat/oil y tiempos de alimentación empleados. A partir de estos valores se construyeron las curvas de selectividad de cada producto, tanto para el n-decano como para el n-dodecano, y se trazaron las curvas OPEs siguiendo el procedimiento descrito en el apéndice 6.1. Estas curvas, similares a las obtenidas en el apartado 4.2.1 al craquear el n-heptano, no han sido incluidas en esta memoria para no dilatarla en exceso. Las selectividades molares iniciales a los distintos productos de craqueo, calculadas a partir de las pendientes en el origen de las curvas OPEs correspondientes, se muestran en la tabla 4.24 para ambos reactantes, así como el tipo de comportamiento del producto en cuestión (primario y/o secundario, estable o inestable). Con fines comparativos, en esta tabla se han incluido los datos correspondientes al craqueo de n-heptano (tabla 4.6).

**Tabla 4.24** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los distintos productos en el craqueo de *n*-parafinas sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Producto	n-heptano			n-decano			n-dodecano		
	Tipo*	S.I. (MCM-22)	S.I. (USY)	Tipo*	S.I. (MCM-22)	S.I.** (USY)	Tipo*	S.I. (MCM-22)	S.I.** (USY)
Metano	2I	-	0.0191	1+2E	0.0200	0.0150	1+2E	0.0155	0.0126
Etileno	1+2I	0.0443	0.0354	1+2E	0.0969	0.0318	1+2E	0.0907	0.0268
Etano	1+2I	0.0350	0.0247	1+2I	0.0298	0.0152	1+2E	0.0278	0.0141
Propileno	1I	0.5401	0.4850	1I	0.6445	0.2328	1+2I	0.6820	0.3752
Propano	1+2E	0.4080	0.4115	1+2E	0.3087	0.1386	1+2E	0.2865	0.1668
i-Butano	1I	0.3694	0.4097	1I	0.2378	0.2733	1+2I	0.2228	0.3472
i-Buteno	1I	0.1529	0.1253	1+2I	0.1754	0.0963	1I	0.2983	0.1650
n-Butano	1+2E	0.1597	0.1273	1+2E	0.1796	0.1158	1E	0.2201	0.1305
n-Butenos	1+2I	0.1282	0.1291	1+2I	0.2308	0.1686	1I	0.3665	0.2593
i-Pentano	1I	0.0319	0.0411	1I	0.0970	0.2768	1I	0.0993	0.2690
n-Pentano	1+2E	0.0154	0.0139	1+2E	0.0933	0.0711	1I	0.1002	0.0685
n-Pentenos	1+2I	0.0093	0.0045	1I	0.0802	0.0689	1I	0.1149	0.0910
i-Pentenos	1+2I	0.0235	0.0099	1I	0.1647	0.1418	1I	0.2631	0.1835
2,3-DimetilButano	1+2E	0.0021	-	1+2E	0.0076	0.0329	1+2E	0.0072	0.0308
2-MetilPentano	1I	0.0047	0.0061	1I	0.0268	0.0965	1I	0.0154	0.0886
3-MetilPentano	1I	0.0028	0.0022	1I	0.0112	0.0597	1I	0.0047	0.0534
n-Hexano	1I	0.0045	-	1I	0.0445	0.0458	1I	0.0527	0.0428
Hexenos	1+2E	0.0080	-	1I	0.0869	0.0905	1I	0.0872	0.1106
2,4-DimetilPentano	2I	-	0.0030	1I	0.0058	0.0077	1I	0.0056	0.0129
Benceno	1+2E	0.0027	-	1+2E	0.0015	-	2E	-	-
CicloHexano	1I	0.0016	-	1+2E	0.0021	-	1+2E	0.0017	-
2-MetilHexano	1I	0.0109	0.0196	1I	0.0024	0.0134	1+2E	0.0019	0.0397
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-	0.0038	-	-	0.0104
3-MetilHexano	1I	0.0053	0.0174	2I	-	0.0118	2I	-	0.0313
Heptenos	1I	0.0028	0.0031	1+2I	0.0022	-	1+2I	0.0028	0.0093
n-Heptano	-	-	-	1+2E	0.0089	0.0312	1E	0.0273	0.0239
Tolueno	1+2E	0.0047	0.0056	1+2E	0.0056	0.0075	1+2E	0.0058	0.0138
EtilBenceno	2E	-	-	2E	-	-	2E	-	-
Xilenos	1+2E	0.0022	0.0051	1+2E	0.0065	0.0122	1+2E	0.0073	0.0190
C <sub>9</sub> Aromáticos	2E	-	0.0064	2E	-	0.0181	1+2E	0.0046	0.0175
n-Decano	-	-	-	-	-	-	1+2I	0.0010	-
Coque (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	-	-	0.0170	1+2E	0.0108	0.0787	1+2E	0.0122	0.0444

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

\*\* Obtenidas a partir de datos a  $\bar{X} \cong 2.7\%$

\*\*\* Obtenidas a partir de datos a  $\bar{X} \cong 5.3\%$

En esta tabla también aparecen datos de selectividades iniciales correspondientes al craqueo de n-heptano (tabla 4.2), n-decano y de n-dodecano sobre la zeolita USY, habiéndose calculado estos últimos a partir de los rendimientos molares de los diferentes productos, obtenidos para unos niveles de conversión del reactante muy pequeños, aproximadamente del 3% para el n-decano y del 5% para el n-dodecano.

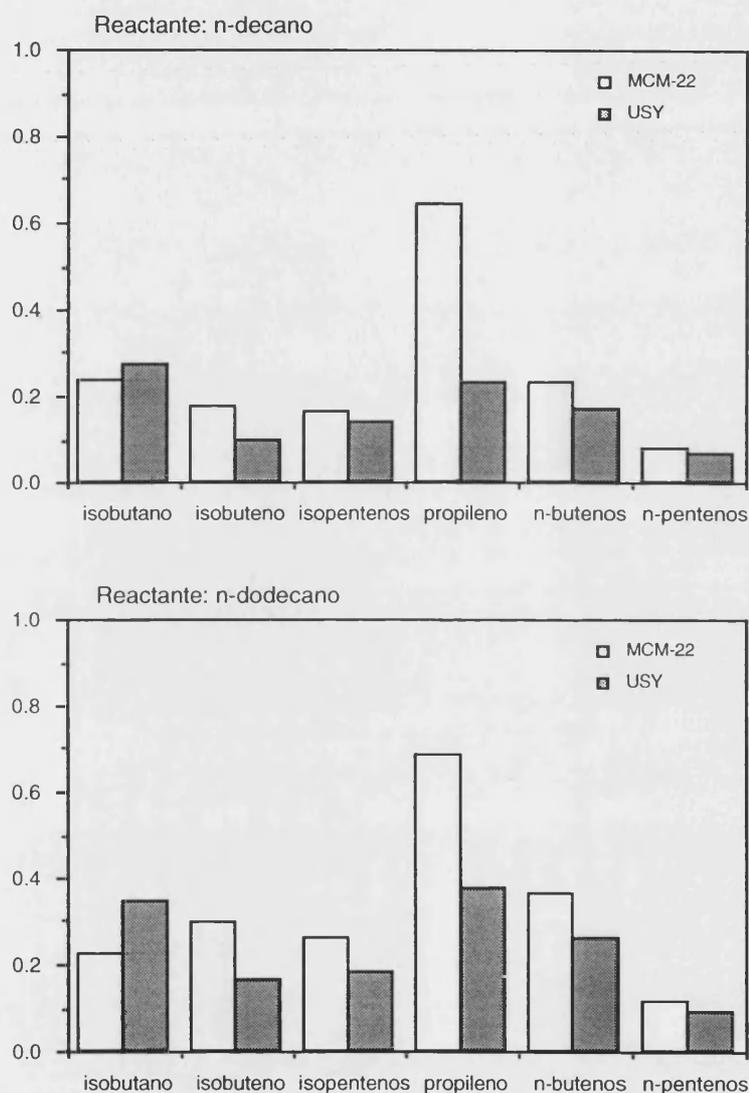
#### **4.3.1.2 Selectividad a productos implicados en la RFG**

A partir de los resultados obtenidos al craquear las diferentes parafinas lineales, n-heptano, n-decano y n-dodecano, sobre los catalizadores MCM-22 y USY, se puede estudiar la influencia de la estructura zeolítica y de la longitud de la cadena del reactante sobre la selectividad a los productos implicados en la reformulación de combustibles de automoción.

##### **4.3.1.2.1 Influencia de la estructura zeolítica**

En la figura 4.64 se han representado las selectividades iniciales a los productos de interés para la RFG, obtenidas al craquear n-decano y n-dodecano sobre las zeolitas MCM-22 y USY. En esta figura se observa que las selectividades iniciales a productos olefínicos  $C_3 - C_5$ , tanto lineales como ramificados, son superiores cuando se utiliza la zeolita MCM-22, sea cual sea el reactante considerado. Ahora bien, la selectividad inicial a isobutano siempre es mayor con la zeolita USY. Ambos hechos vienen a corroborar lo que ya se ha comentado en el apartado 4.2.2.2 para el n-heptano, esto es, que la selectividad a productos olefínicos es generalmente superior cuando se consideran catalizadores que contienen en su estructura canales con poros de tamaño medio, como sucede con la MCM-22, mientras que la selectividad a isobutano aumenta cuando se utilizan catalizadores que no poseen este tipo de canales, como es el caso de la USY.

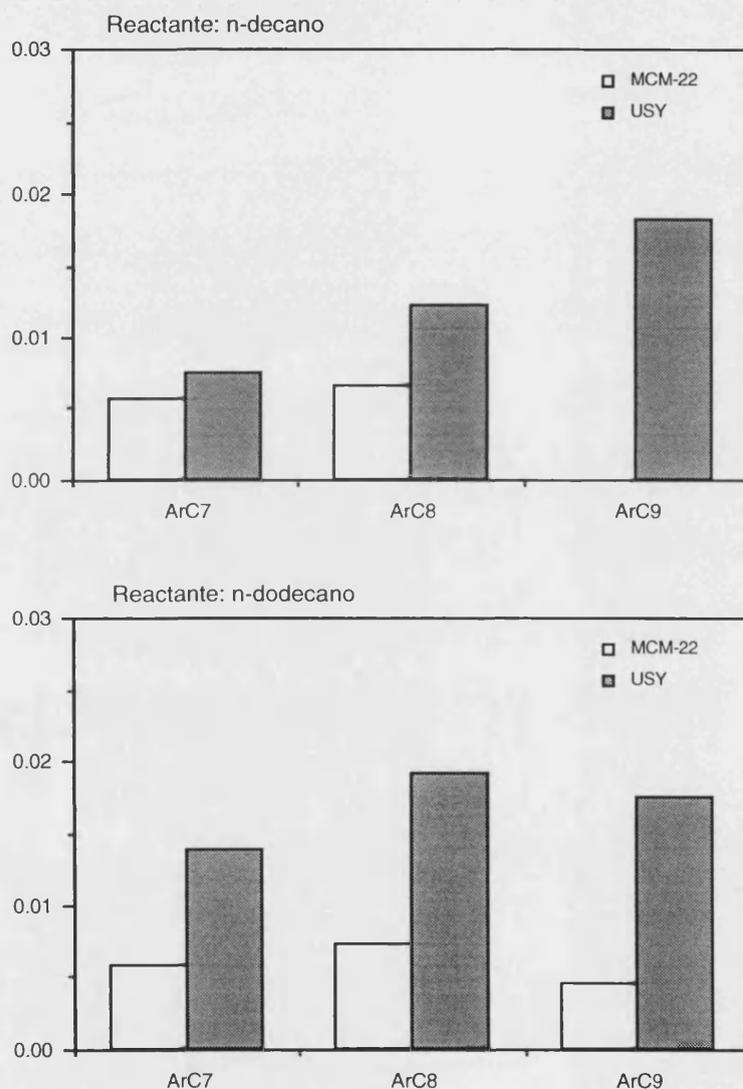
**Figura 4.64** Selectividades iniciales a productos implicados en la RFG, al craquear *n*-decano y *n*-dodecano sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



Por lo que respecta a la formación de especies aromáticas se observa que, independientemente del reactante utilizado y de la fracción considerada, la selectividad a estos productos es mayor cuando se utiliza la zeolita USY, tal y como se muestra en la figura 4.65. Este hecho está relacionado con la mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que generan este tipo de productos, en la zeolita USY. Ya se ha advertido en el apartado 4.2.2.3, al craquear *n*-heptano, que este tipo de reacciones

bimoleculares se encuentran más impedidas en aquellos catalizadores que poseen canales de poro medio en su estructura, como en la MCM-22.

**Figura 4.65** Selectividades iniciales a diferentes fracciones aromáticas ( $ArC_n$ ), al craquear *n*-decano y *n*-dodecano sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



Al estudiar el craqueo catalítico de *n*-heptano, se ha puesto de manifiesto que la mayor o menor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno queda reflejada en la relación parafina/olefina (P/O) de los productos de reacción. En la tabla 4.25 se

muestra el valor que adquiere este parámetro, así como la relación parafina/olefina para diversas fracciones de productos, al craquear las n-parafinas sobre las zeolitas MCM-22 y USY. En dicha tabla se observa que, para todos los reactantes y fracciones consideradas, la relación parafina/olefina es superior cuando se utiliza la zeolita USY, lo cual indica una mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno con este catalizador, tal y como ya se ha deducido al observar su selectividad a los productos aromáticos.

**Tabla 4.25** Relaciones P/O y  $C_i/C_i^=$ , para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), en el craqueo de n-parafinas sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Relación	n-heptano		n-decano		n-dodecano	
	MCM-22	USY	MCM-22	USY	MCM-22	USY
P/O	1.14	1.34	0.72	1.45	0.57	1.10
$C_3/C_3^=$	0.76	0.85	0.48	0.60	0.42	0.44
$C_4/C_4^=$	1.88	2.11	1.03	1.47	0.67	1.13
$C_5/C_5^=$	1.44	3.82	0.78	1.65	0.53	1.23
$C_6/C_6^=$	1.76	-	1.04	2.60	0.92	1.95

La ramificación de los productos de reacción, tanto parafínicos como olefínicos, de los diferentes n-alcanos sobre las zeolitas MCM-22 y USY se muestra en la tabla 4.26. En ella se observa, para todos los casos, un mayor valor de la relación i/n-parafina cuando se craquea el reactante sobre la zeolita USY. Como ya se ha comprobado al llevar a cabo el estudio del craqueo de n-heptano, la estructura zeolítica tiene una gran influencia en el valor que adquiere esta relación, siendo ésta superior en el caso de catalizadores con canales de poro grande.

Ahora bien, la relación i/n-olefina obtenida al craquear cualquiera de los reactantes considerados, siempre ha resultado superior al utilizar la zeolita MCM-22. Como se ha comentado en el apartado 4.2.2.5 al estudiar la relación entre los productos ramificados y lineales en el craqueo de n-heptano, las olefinas ramificadas presentan una mayor tendencia, que las lineales, hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno y de

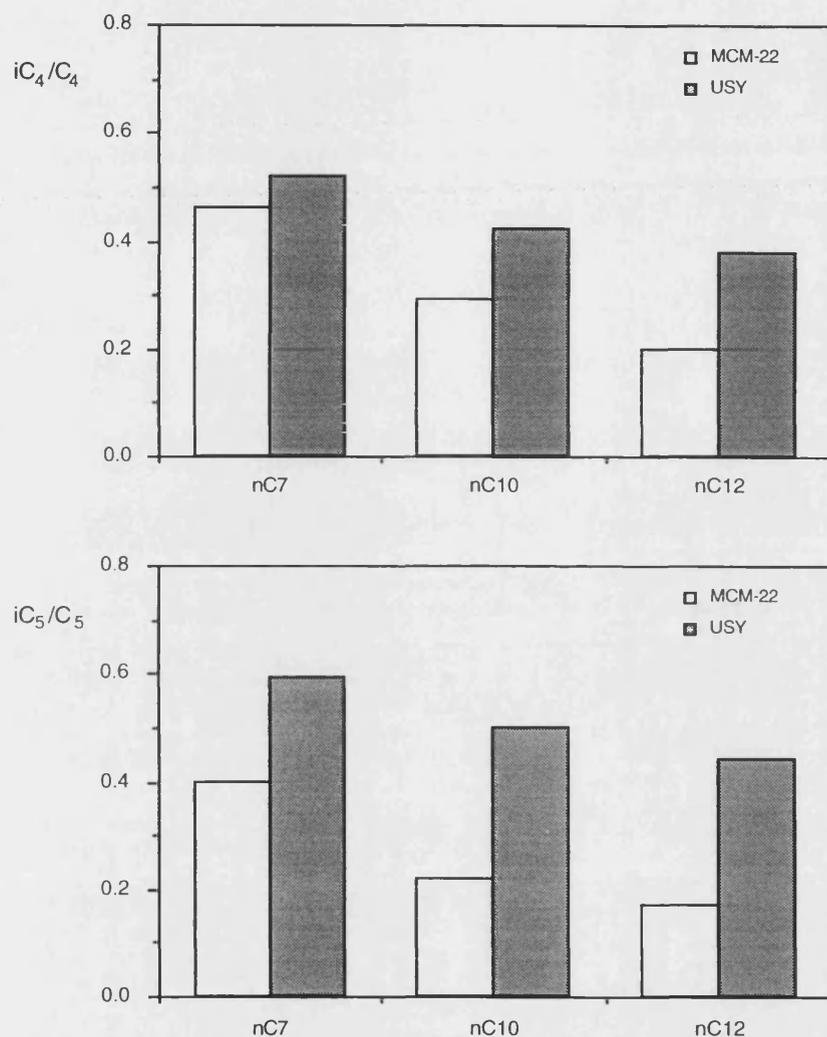
adsorción + transferencia de hidruro, como consecuencia de la mayor estabilidad de los iones carbenio terciarios originados a partir de las primeras. Por tanto, y dado que, desde un punto de vista estructural, estas reacciones bimoleculares se encuentran favorecidas sobre la zeolita USY, parece lógico pensar que la relación i-/n-parafina en los productos de craqueo sea mayor sobre esta zeolita que cuando se utiliza la MCM-22, en la que existirá una mayor proporción entre las olefinas ramificadas y lineales.

**Tabla 4.26** Relaciones i-/n-parafina ( $iC_i/nC_i$ ) e i-/n-olefina ( $iC_i^=/nC_i^=$ ), para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), en el craqueo de n-parafinas sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Relación	n-heptano		n-decano		n-dodecano	
	MCM-22	USY	MCM-22	USY	MCM-22	USY
$iC_4/nC_4$	2.31	3.22	1.32	2.36	1.01	2.66
$iC_5/nC_5$	2.07	2.96	1.04	3.89	0.99	3.93
$iC_6/nC_6$	2.13	-	1.02	4.13	0.52	4.04
$iC_7/nC_7$	-	-	0.92	1.18	0.27	3.95
$iC_4^=/nC_4^=$	1.19	0.97	0.76	0.57	0.81	0.64
$iC_5^=/nC_5^=$	2.53	2.20	2.05	2.06	2.29	2.02

Por otra parte, a partir de los resultados que se presentan en la tabla 4.24, es posible determinar las relaciones  $iC_4/C_4$  e  $iC_5/C_5$  obtenidas para los diferentes reactantes, y comprobar que la tendencia que se ha observado al craquear el n-heptano, y que depende de la estructura de la zeolita utilizada, se sigue manteniendo independientemente de la n-parafina craqueada. Así pues, en la figura 4.66 se han representado los valores de ambas relaciones, obtenidos al reaccionar los diferentes n-alcanos sobre las zeolitas USY y MCM-22, observándose en todos los casos una superior relación tanto  $iC_4/C_4$  como  $iC_5/C_5$  cuando se utiliza la zeolita USY, tal y como corresponde a un catalizador que posee únicamente canales de poro grande y, además, de mayores dimensiones que el canal de 12 MR de la zeolita MCM-22.

**Figura 4.66** Relaciones  $iC_4/C_4$  e  $iC_5/C_5$ , al craquear *n*-decano y *n*-dodecano sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



En base a lo que se ha comentado en este apartado, podría afirmarse que el diferente comportamiento selectivo mostrado por las zeolitas USY y MCM-22 al craquear *n*-heptano, como consecuencia de las distintas configuraciones estructurales de ambas, se mantiene independientemente de la *n*-parafina reactante. De esta forma, sobre la zeolita USY se favorece la formación de productos parafínicos ramificados, así como de especies aromáticas, debido a la mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, a expensas de una disminución en la selectividad a productos olefínicos ocasionada por este tipo de reacciones. En cambio, sobre la zeolita MCM-22, al encontrarse más impedidas

estas reacciones, se favorece la obtención de productos olefínicos, tanto lineales como ramificados, y se limita la formación de productos aromáticos. Así pues, de cara a las nuevas regulaciones impuestas para los combustibles de automoción, y dado el comportamiento selectivo de la zeolita MCM-22, parece bastante prometedor el uso de esta zeolita como aditivo de los catalizadores de craqueo FCC.

#### 4.3.1.2.2 Influencia de la longitud de la cadena del n-alcano reactante

Además de estudiar la influencia de la estructura del catalizador en la selectividad a determinados productos de interés para la reformulación de combustibles, se puede analizar la evolución de la selectividad a dichos productos con la longitud de cadena de la n-parafina y con el nivel de conversión medio, tal y como se muestra en la figura 4.67 para la zeolita MCM-22.

**Figura 4.67** Selectividad a productos implicados en la RFG, en función del grado de conversión medio y de la longitud de la cadena del reactante, sobre la zeolita MCM-22.

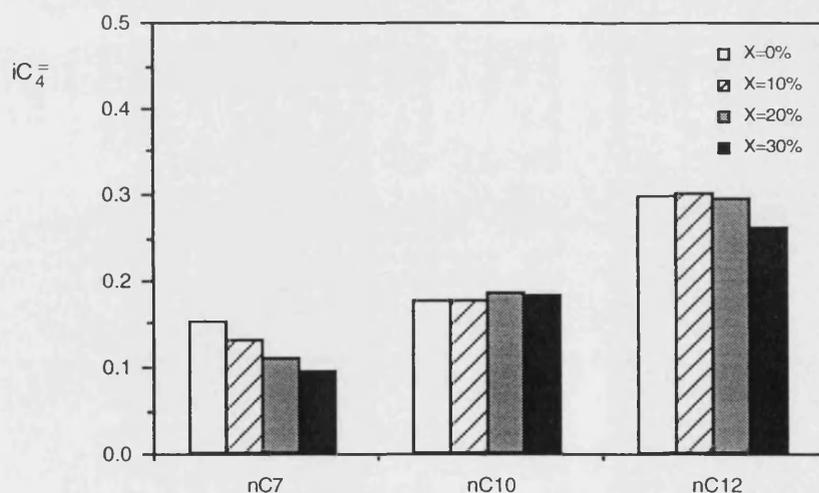


Figura 4.67 (Continuación)

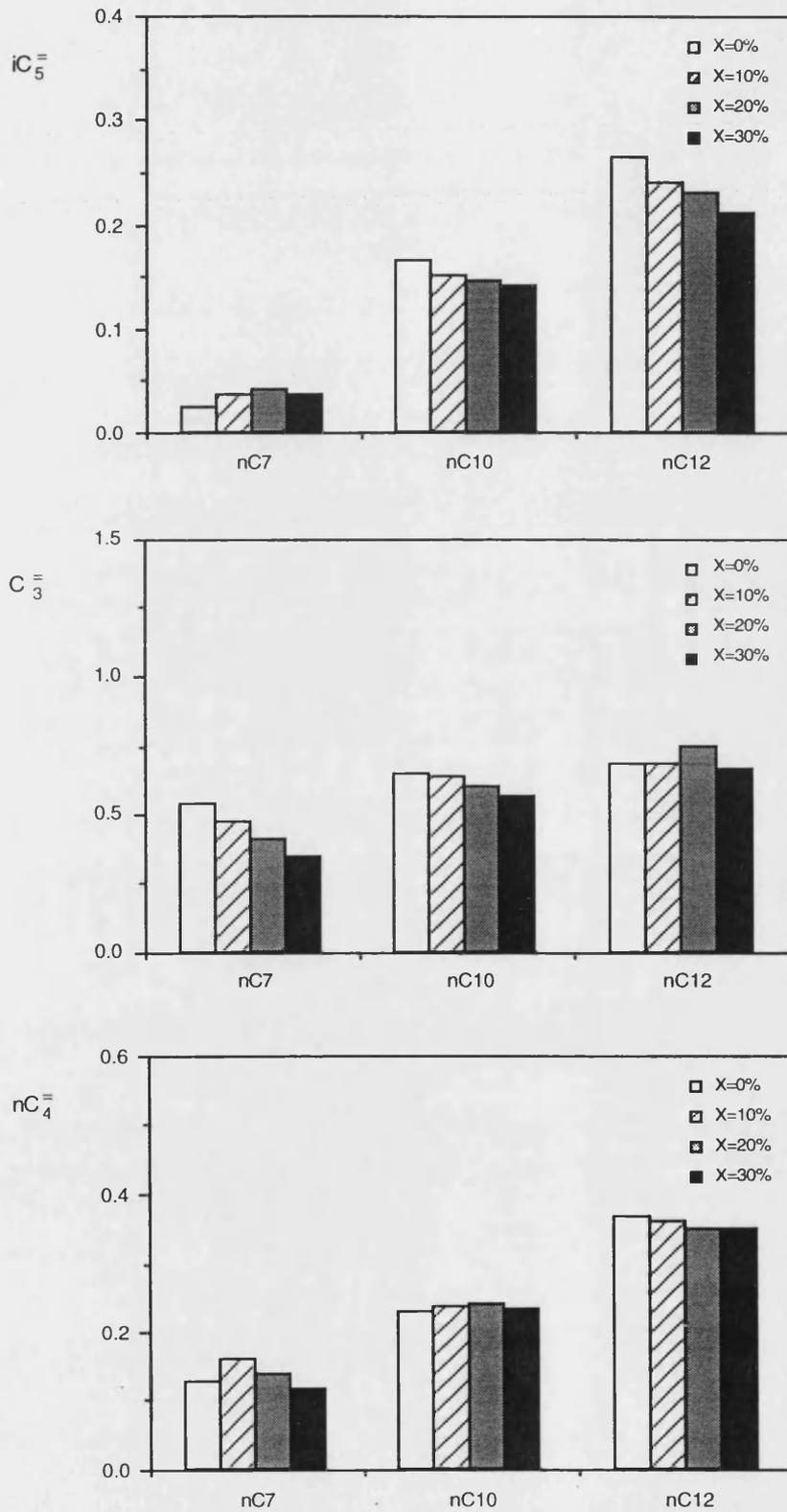
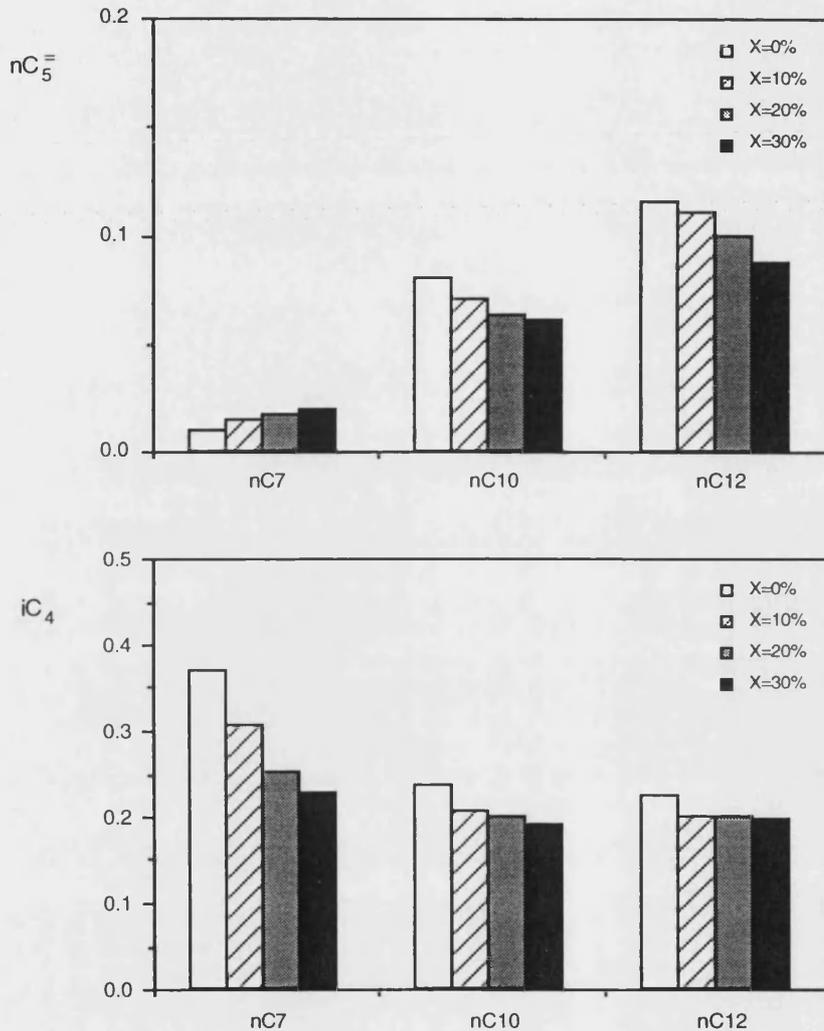


Figura 4.67 (Continuación)



En la figura 4.67 se observa que, para un mismo nivel de conversión, la selectividad a productos olefínicos, tanto lineales como ramificados, aumenta al hacerlo la longitud de la n-parafina reactante. Este aumento está relacionado con el incremento en el número de roturas que experimentan los hidrocarburos de cadena más larga, debido a que los iones carbenio generados en el primer craqueo no se desorben como olefinas de cadena larga sino que vuelven a craquear, aumentando la proporción de olefinas en los productos de reacción (Abbot & Wojciechowski, 1989 [a]; Narbeshuber & col., 1995; Corma & col., 1996 [a]). Sin embargo, para un determinado grado de conversión, la selectividad a isobutano disminuye al aumentar la longitud de la molécula reactante, quizás como

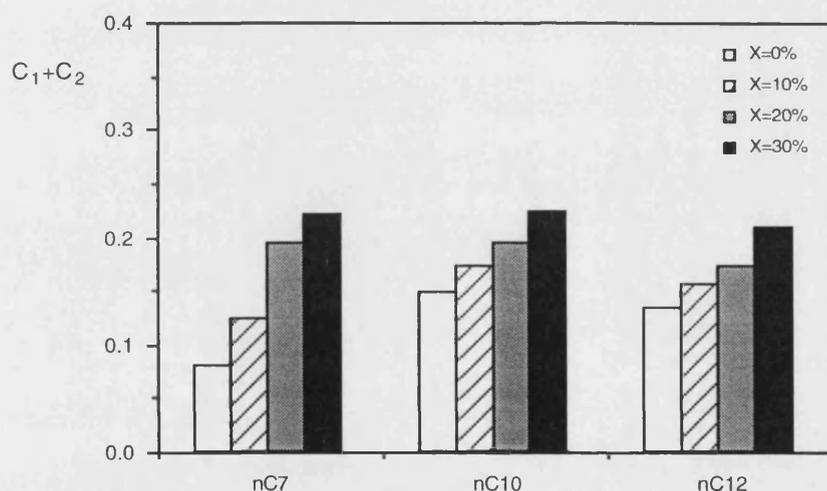
consecuencia de un mayor impedimento estérico para la formación de este producto al aumentar el tamaño de la parafina reactante. Dado que el isobutano se genera a través de procesos bimoleculares, como el de  $\beta$ -escisión seguido de transferencia de hidruro o como el de transferencia de hidrógeno, y teniendo en cuenta que la estructura de la zeolita MCM-22 no favorece en gran medida el desarrollo de este tipo de reacciones, como ya se ha comprobado en los apartados 4.2.2.2 y 4.2.2.3 al craquear n-heptano, cabe pensar que al aumentar la longitud de la cadena del reactante el impedimento estérico va a ser cada vez más acusado y, por tanto, va a ir disminuyendo la selectividad a isobutano. Este hecho ya se había observado con anterioridad en la bibliografía, al craquear diferentes parafinas lineales en el intervalo  $nC_7$  -  $nC_{14}$ , sobre la zeolita HY (Abbot & Wojciechowski, 1987 [b]), USY y ZSM-5 (Corma & col., 1996 [a]).

Por otra parte, en esta figura también se puede observar un comportamiento inestable, casi generalizado, de los productos olefínicos ya que su selectividad disminuye con el grado de conversión, lo que parece reflejar un aumento en la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno con el nivel de conversión medio, como ya se ha discutido al craquear el n-heptano sobre las diferentes estructuras zeolíticas. No obstante, puede resultar sorprendente el diferente comportamiento mostrado por las olefinas lineales de la fracción  $C_5$  cuando se considera el craqueo de n-heptano o de los otros dos alcanos lineales, sobre la MCM-22. Así, mientras que con el n-decano y el n-dodecano se observa una lógica disminución de la selectividad a esta fracción con la conversión, para el n-heptano la tendencia es la opuesta. En los apartados 4.2.2.1 y 4.2.2.2 se ha justificado este comportamiento en base a la existencia de reacciones de desproporción que pueden aumentar la selectividad a algunos productos de las fracciones  $C_4$  -  $C_6$ . Sin embargo, parece que cuando se craquean parafinas de cadena más larga y, por tanto, más voluminosas que el n-heptano, estas reacciones tienen lugar en mucha menor extensión, quizás como consecuencia de un mayor impedimento, por parte de la estructura de la zeolita MCM-22, al desarrollo de reacciones bimoleculares.

Además, en la figura 4.67 se observa que el comportamiento anómalo que muestra la selectividad a isobutano durante el craqueo del n-heptano sobre la MCM-22, si sólo se tienen en cuenta las reacciones de transferencia de hidrógeno, se mantiene también al

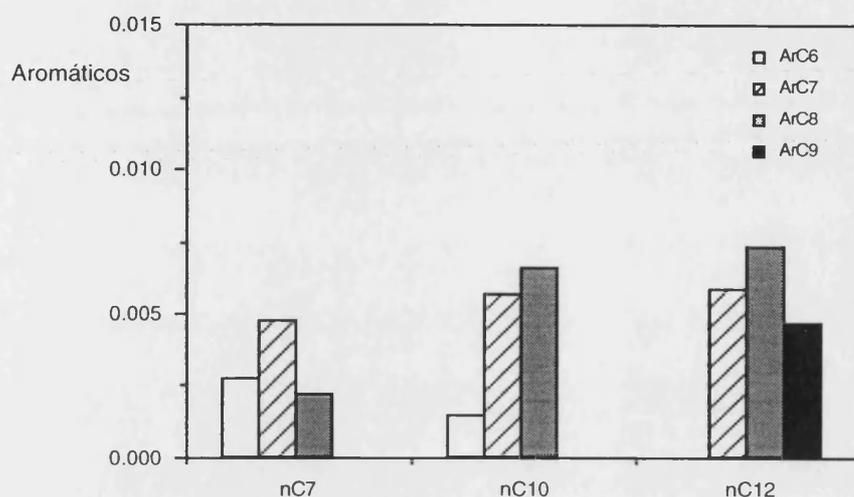
aumentar la longitud de la cadena del reactante. Ya se ha explicado en el apartado 4.2.2.2 que la disminución de la selectividad a isobutano con el nivel de conversión se puede justificar si se considera la existencia de un posterior craqueo de este producto, con el consiguiente aumento en la selectividad a los productos de las fracciones  $C_1$  y  $C_2$ . Como se muestra en la figura 4.68, este hecho también puede observarse durante el craqueo de n-decano y n-dodecano sobre dicha zeolita.

**Figura 4.68** Selectividad a las fracciones  $C_1 + C_2$ , en función del grado de conversión medio y de la longitud de la cadena del reactante, sobre la zeolita MCM-22.



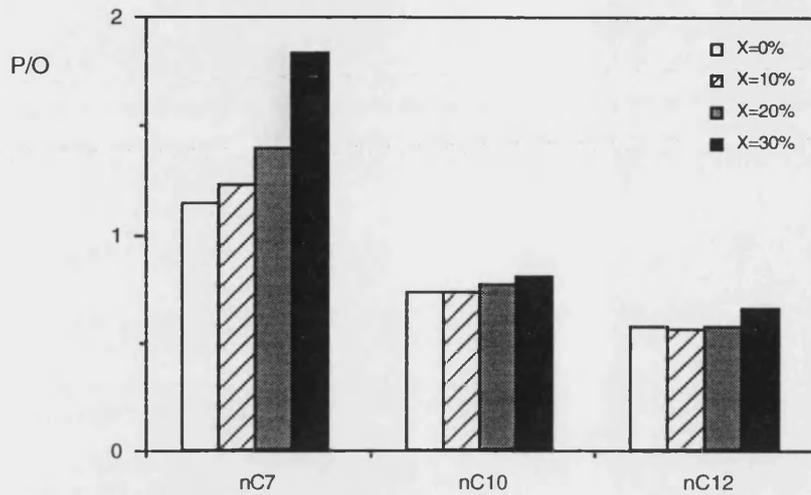
Desde el punto de vista de la formación de especies aromáticas cuando se utiliza la zeolita MCM-22, se observa que la selectividad total a estos productos es mayor cuando se craquea el n-dodecano (0.0177) que cuando reaccionan el n-decano (0.0135) o el n-heptano (0.0096). También se advierte esta tendencia al considerar las distintas fracciones aromáticas por separado, excepto para el benceno, tal y como se muestra en la figura 4.69 para este catalizador. En este sentido, las zeolitas MCM-22 y USY presentan un comportamiento similar, como se observa en la tabla 4.24, aumentando la selectividad a productos aromáticos de cualquiera de las fracciones, al aumentar la longitud de la cadena del reactante.

**Figura 4.69** Selectividad inicial a productos aromáticos para diversas fracciones (ArCn), en función de la longitud de la cadena del reactante, sobre la zeolita MCM-22.

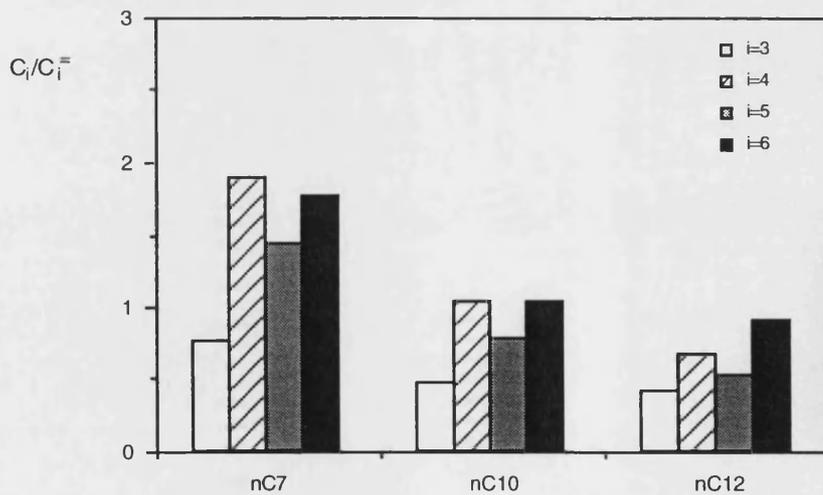


Este aumento de la selectividad hacia productos aromáticos se puede traducir en un aumento de la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno con la longitud de la cadena de la molécula reactante. Además, el aumento en la selectividad a coque parece confirmar este hecho. Sin embargo, esta tendencia no se refleja en la relación P/O de los productos de reacción, obtenida al craquear las distintas parafinas lineales sobre la zeolita MCM-22 y que se muestra en la figura 4.70. En esta figura sólo se observa el aumento de esta relación con el grado de conversión, aunque muy poco acusado en el caso del n-decano y n-dodecano. Como se ha comentado anteriormente, fijado un grado de conversión, un aumento de la longitud de cadena de la molécula reactante provoca un incremento de la proporción de olefinas en los productos de craqueo y, por tanto, una disminución en la relación P/O y  $C_i/C_i^-$  para las distintas fracciones de productos, como se muestra en la figura 4.71 para el caso de la zeolita MCM-22. Este hecho también se ha observado anteriormente con la zeolita USY (tabla 4.25). Aunque al aumentar la longitud de la cadena del reactante se produzca un incremento de la selectividad a parafinas debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno, éste queda completamente anulado por el aumento en la proporción de olefinas.

**Figura 4.70** Relación P/O, en función del grado de conversión medio y de la longitud de la cadena del reactante, al utilizar la zeolita MCM-22.



**Figura 4.71** Relación  $C_i/C_i^0$  para distintas fracciones de productos, en función de la longitud de la cadena del reactante, al utilizar la zeolita MCM-22.



La influencia de la longitud de la cadena sobre la ramificación queda reflejada en la tabla 4.26, mostrada en el apartado anterior. En dicha tabla se observa una clara

disminución de la relación ramificado/lineal en los productos parafínicos de distintas fracciones, al aumentar la longitud de la molécula reactante y utilizar la zeolita MCM-22. Sin embargo la zeolita USY parece que presenta la tendencia opuesta. Este hecho puede reflejar un mayor impedimento estérico por parte de la zeolita MCM-22 hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno y de transferencia de hidruro sobre iones carbenio ramificados que sobre lineales, al aumentar la longitud de la cadena. Por su parte, la zeolita USY parece que no presenta ninguna limitación estérica al desarrollo de estas reacciones bimoleculares aunque la molécula de reactante sea más larga. Por otra parte, en la tabla 4.26 también se muestra la evolución de la relación i-/n-olefina, obtenida al utilizar las zeolitas MCM-22 y USY, con la longitud de la cadena de la n-parafina reactante. En este caso se observa, en cierta medida, una ligera disminución de la relación entre las olefinas ramificadas y las lineales con el número de átomos de carbono del reactante, de forma más clara en la USY, lo cual parece estar de acuerdo con una mayor desaparición de las olefinas terciarias formadas sobre este catalizador, a través de los procesos anteriormente mencionados.

#### 4.3.2 CRAQUEO DE COMPUESTOS NAFTENICOS SOBRE LA ZEOLITA MCM-22

El craqueo catalítico de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y alquilaromáticos, sobre zeolitas, ha sido ampliamente estudiado como queda reflejado en la gran cantidad de publicaciones que sobre este tema se recogen en la bibliografía. Sin embargo, no ha sucedido lo mismo con los compuestos nafténicos, como los nafteno-aromáticos, a pesar de que este grupo constituye uno de los principales componentes de la alimentación a las unidades de FCC.

Además, el conocimiento del mecanismo de reacción de los compuestos nafténicos y nafteno-aromáticos es conveniente para mejorar la calidad de las fracciones gasolina y diesel, ya que ambas se van a ver afectadas por la formación de especies aromáticas a partir de estos compuestos. Por una parte, la presencia de productos diaromáticos, pertenecientes a la fracción diesel, reduce considerablemente la calidad del gasoil de

automoción ya que disminuye su índice de cetano, mientras que, por otra, la existencia de compuestos monoaromáticos, dentro de la fracción gasolina, aunque aumenta el octanaje de ésta, se encuentra limitada como consecuencia de las restricciones medioambientales impuestas para el combustible reformulado. Una de las posibilidades que aparecen a la hora de controlar la formación de productos aromáticos es la selección de un catalizador que posea una adecuada capacidad de transferencia de hidrógeno. Como ya se ha comentado al llevar a cabo el estudio del craqueo de n-heptano, en aquellos catalizadores en los que se encuentra favorecido el desarrollo de este tipo de reacciones, ya sea desde un punto de vista químico o estructural, se producirá un aumento de la selectividad hacia productos aromáticos.

Por este motivo, se ha considerado interesante el estudio del craqueo catalítico de diferentes especies nafténicas, con el fin de analizar su evolución en presencia de determinados catalizadores zeolíticos. Dado que esta investigación se ha centrado hasta ahora en el estudio del craqueo catalítico de n-parafinas, compuestos típicos de la fracción gasolina, en este apartado se va a realizar un análisis del comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22 cuando el hidrocarburo reactante es un compuesto dinafténico, como la decalina, o nafteno-aromático, como la tetralina. De esta forma, se intentará estudiar la influencia que va a tener la estructura de la MCM-22 en el craqueo de especies bastante más voluminosas que los alcanos de cadena lineal. Al mismo tiempo, los resultados obtenidos con este catalizador se compararán con los correspondientes a una zeolita USY para poder determinar posibles diferencias en la distribución de productos e intentar relacionarlas con las distintas configuraciones estructurales que poseen ambos catalizadores. Ya que la zeolita USY es el principal componente activo de los catalizadores de craqueo actuales y, dado que la MCM-22 parece un aditivo prometedor para ser utilizado en éstos, resulta interesante estudiar el diferente comportamiento catalítico que muestran ambas a la hora de craquear distintos compuestos voluminosos de la fracción gasolina, como son la decalina y la tetralina.

### 4.3.2.1 Craqueo de decalina sobre catalizadores zeolíticos

#### 4.3.2.1.1 Antecedentes

Existen pocas publicaciones en las que la decalina ha sido considerada como compuesto modelo en el craqueo catalítico sobre zeolitas. Así, Hernández y colaboradores (1984) estudiaron la distribución de productos obtenida al craquear este compuesto en presencia de diferentes catalizadores zeolíticos (ofretita, mordenita, Ce-Y y ZSM-5) a una temperatura comprendida entre 450 y 550 °C. Estos investigadores observaron que la molécula de decalina era incapaz de penetrar en la estructura intracristalina de la ZSM-5 y, por tanto, de reaccionar. Por otra parte, con el resto de zeolitas, los productos obtenidos variaban considerablemente, ya que mientras con la mordenita y la Ce-Y predominaban los productos de deshidrogenación (tetralina y naftaleno), con la ofretita se observaron, además de éstos, cantidades apreciables de gases C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>, alifáticos C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub> y aromáticos C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>.

Posteriormente, Wisser (1985) llevó a cabo un estudio del craqueo de la decalina sobre una zeolita RE-HY a 350 - 500 °C y durante un tiempo de reacción de 30 minutos, observando un incremento de la conversión conforme aumentaba la temperatura de reacción. A partir de la distribución de productos obtenida, Wisser propuso un mecanismo de reacción que consideraba procesos de β-escisión con apertura del anillo nafténico seguida de isomerización y posteriores reacciones de craqueo, desproporciónación y/o transferencia de hidrógeno.

Más recientemente, Mostad y colaboradores (1990 [a, b, c]) investigaron las reacciones de craqueo de la decalina. En primer lugar llevaron a cabo un estudio de la selectividad de forma en la reacción de craqueo de una mezcla de isómeros cis-/trans- sobre diferentes catalizadores (Y, ZSM-5, ofretita, mordenita y sílice-alúmina) a 480 °C (Mostad & col., 1990 [a]), observándose un aumento en la conversión de la decalina al aumentar el tamaño del poro de la zeolita. Además, a partir de los resultados obtenidos con la zeolita Y, se comprobó que el isómero cis- reaccionaba preferentemente, indicando cierto impedimento del isómero trans- para difundirse hacia la superficie

interna de la zeolita como consecuencia de sus mayores dimensiones y su estructura menos flexible (Mostad & col., 1990 [a]). En otro trabajo, estos investigadores mostraron la distribución de productos obtenida durante el craqueo de la cis-decalina y de una mezcla de isómeros cis-/trans- sobre dos zeolitas de tipo Y (HY y USY) a 480 °C (Mostad & col., 1990 [c]). Los productos mayoritarios en ambos casos fueron especies aromáticas en el intervalo C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>, metil- y dimetilciclopentanos, así como isoparafinas C<sub>4</sub> - C<sub>7</sub>, aunque con la zeolita USY se formaron mayores cantidades de alqueniil- bencenos y naftenos. Al mismo tiempo, estos autores propusieron un posible mecanismo de reacción para el craqueo de la decalina sobre zeolitas Y que incluía procesos de apertura de anillo e isomerización seguidos de transferencia de hidrógeno y/o craqueo (Mostad & col., 1990 [b, c]). Sin embargo, los elevados niveles de conversión alcanzados en los estudios anteriormente mencionados no permiten diferenciar entre las reacciones iniciales de la decalina y los procesos secundarios que experimentan los productos formados en el craqueo primario.

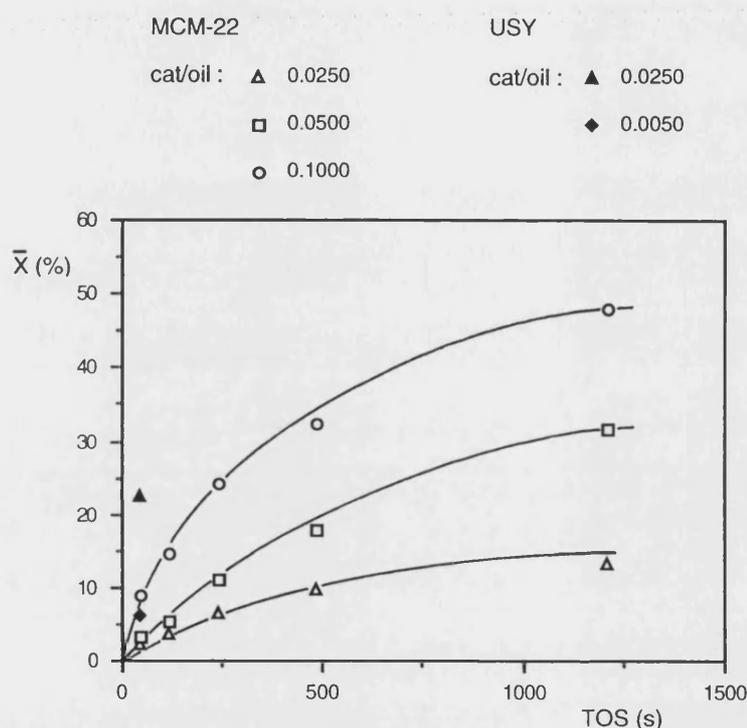
#### **4.3.2.1.2 Craqueo de la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22**

Para poder estudiar el craqueo catalítico de la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22 se llevaron a cabo 3 series de experimentos a cat/oil constante, alimentando en todos ellos la misma cantidad de reactante. Con cada carga de catalizador se realizó una serie de 5 experimentos de distinta duración. Los tiempos de alimentación se muestran en la tabla 3.8. Modificando la cantidad de catalizador introducida en el reactor se obtuvieron las distintas relaciones cat/oil empleadas en cada una de las 3 series (0.0250, 0.0500 y 0.1000).

En la figura 4.72 se han representado los valores de la conversión media obtenida al craquear la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22, para cada uno de los tiempos de reacción y relaciones cat/oil empleados. En la misma figura también se muestran los niveles de conversión obtenidos al craquear este compuesto nafténico sobre una zeolita USY, utilizando dos relaciones cat/oil diferentes (0.0250 y 0.0050), pero únicamente el

menor tiempo de alimentación (TOS = 49 s), con el fin de obtener conversiones lo más pequeñas posible.

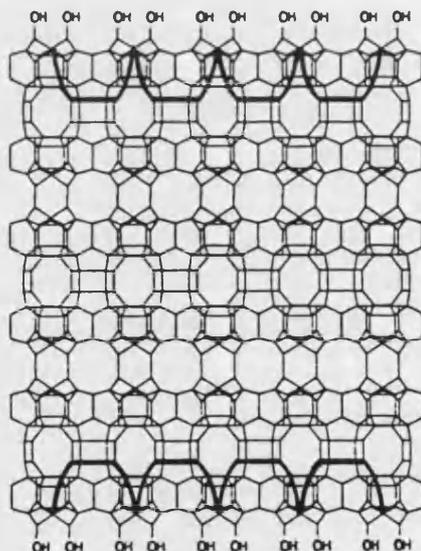
**Figura 4.72** Conversión media vs TOS en el craqueo de la cis-decalina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



De esta representación se puede concluir que la actividad de la zeolita USY es mucho mayor que la de la zeolita MCM-22 cuando se considera el craqueo catalítico de la cis-decalina, ya que la conversión alcanzada para una misma relación cat/oil (0.0250) y un mismo tiempo de reacción (TOS = 49 s) es considerablemente mayor en la USY ( $\cong 22.4\%$ ) que en la MCM-22 ( $\cong 2\%$ ). La mayor actividad que presenta la zeolita USY puede ser debida, en gran parte, a la presencia de canales y cavidades de gran tamaño dentro de su estructura que no impiden la difusión, y posterior reacción, de una molécula tan voluminosa como la cis-decalina. Sin embargo, parece que los canales de poro medio existentes en la MCM-22 restringen, en gran medida, el acceso de las moléculas de cis-decalina hacia el interior. De hecho, ya se había observado con anterioridad que el

craqueo de este compuesto nafténico se encontraba más impedido sobre una zeolita ZSM-5 y que la conversión aumentaba al hacerlo el tamaño del poro del catalizador (Hernández & col., 1984; Mostad & col., 1990 [a]). Asimismo, al llevar a cabo el craqueo de un gasoil de vacío sobre la zeolita MCM-22 (Corma & Martínez-Triguero, 1997) también se observó que la difusión de las moléculas voluminosas se veía notablemente impedida, no sólo dentro del canal de 10 MR, sino también en las cavidades, debido a los anillos de 10 MR que unen éstas. Por ello, las reacciones de estas moléculas sólo podían tener lugar sobre la superficie externa de la zeolita, esto es, sobre las cavidades abiertas al exterior y formando una especie de "copas", como se muestra en la figura 4.73.

**Figura 4.73** Esquema de la estructura interna y externa de la zeolita MCM-22.



En cada experimento se calculó el rendimiento molar de cada uno de los productos de reacción, aplicando el procedimiento descrito en el apartado 3.5. En las tablas 6.40 - 6.42 del apéndice 6.3 se muestran dichos rendimientos, para cada relación cat/oil y cada tiempo de alimentación empleados en el craqueo de la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22 a 450 °C. Posteriormente se construyeron las curvas de selectividad de todos los

productos, siguiendo el método propuesto por Campbell y Wojciechowski (1970) y descrito en el apartado 6.1, trazándose las curvas OPEs correspondientes. Al igual que sucedía con el n-decano y el n-dodecano, estas figuras no han sido incluidas en la memoria. Las selectividades molares iniciales de cada producto, determinadas a partir de la tangente de la curva OPE en el origen, se recogen en la tabla 4.27, en la que también se ha incluido el tipo de comportamiento mostrado por cada producto.

En el caso de la zeolita USY, los datos de selectividades iniciales que aparecen en la tabla 4.27 se han calculado a partir de los rendimientos molares obtenidos para una conversión pequeña de la cis-decalina, aproximadamente un 6%. A estos niveles de conversión se puede suponer que las selectividades alcanzadas van a ser muy similares a las correspondientes a las condiciones iniciales (conversión nula).

A la vista de la distribución de productos obtenida en el craqueo de la cis-decalina sobre los dos catalizadores ácidos, y que se muestra en la tabla 4.27, se pueden considerar una serie de aspectos relacionados con el tipo de reacciones que experimenta este compuesto dinafténico. Por una parte, se observa que los productos mayoritarios obtenidos durante el craqueo de la cis-decalina sobre la zeolita MCM-22 corresponden a las fracciones  $C_3 - C_4$ , lo que implica la ruptura de uno de los anillos nafténicos de la molécula reactante y un posterior craqueo de la cadena alquílica. Sin embargo, al analizar la fracción gas obtenida con la zeolita USY, únicamente se puede considerar elevada la selectividad a isobutano. Por otra parte, en este catalizador, los productos obtenidos en mayor proporción pertenecen a las fracciones aromáticas  $C_9 - C_{10}$ . Dado que estos productos sólo se pueden formar a partir de la decalina por aromatización del anillo nafténico, se puede afirmar que las reacciones de transferencia de hidrógeno también tienen lugar en gran extensión durante el craqueo de este compuesto dinafténico.

Este diferente comportamiento mostrado por la cis-decalina al reaccionar sobre estos dos catalizadores se puede entender si se consideran las diferentes estructuras que poseen estas zeolitas. Así, en la USY, la presencia de grandes cavidades, conectadas a través

**Tabla 4.27** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los distintos productos en el craqueo de *cis*-decalina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Producto	Tipo*	S.I. (MCM-22)	S.I.** (USY)
Metano	2 E	-	-
Etano	2 E	-	0.0001
Etileno	1+2 I	0.1141	0.0046
Propano	1+2 E	0.1232	0.0253
Propileno	1+2 I	0.2721	0.0431
i-Butano	1+2 E	0.2708	0.1455
i-Buteno	1 I	0.1941	0.0098
n-Butano	2 E	-	0.0167
n-Butenos	1+2 I	0.1450	0.0226
i-Pentano	1+2 E	0.0468	0.0496
n-Pentano	2 E	-	0.0034
Pentenos	1+2 I	0.0515	0.0043
2,2-DimetilButano	1 I	0.0017	-
2,3-DimetilButano	1+2 E	0.0097	-
2-MetilPentano	1+2 E	0.0068	0.0131
3-MetilPentano	1+2 E	0.0039	0.0084
n-Hexano	1+2 E	0.0015	0.0013
Hexenos	1 I	0.0272	0.0075
MetilcicloPentano	1+2 E	0.1141	0.0973
Benceno	1+2 E	0.0187	0.0031
CicloHexano	1 I	0.0112	0.0044
2-MetilHexano	2 E	-	0.0024
3-MetilHexano	1 I	0.0076	0.0023
Heptenos	1 I	0.0400	0.0246
n-Heptano	-	-	0.0024
MetilcicloHexano	1 I	0.0570	0.0066
Tolueno	1+2 E	0.0703	0.0134
EtilBenceno	1+2 E	0.0088	0.0024
Xilenos	1+2 E	0.0690	0.0117
C <sub>9</sub> Aromáticos	1 I	0.1080	0.2828
n-Decano	1 I	0.0038	-
C <sub>9</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>a</sup>	1+2 I	0.0034	0.0585
C <sub>10</sub> Aromáticos	1 I	0.0668	0.3313
C <sub>10</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>b</sup>	1 I	0.0403	0.0347
C <sub>10</sub> Diolef. / Olef.+Naft. Aromáticos <sup>c</sup>	1+2 I	0.0253	0.0408
Tetralina	1+2 I	0.0018	-
Naftaleno	1+2 E	0.0023	0.0036
C <sub>11</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>d</sup>	1+2 I	0.0061	0.0071
Metilnaftalenos	2 I	-	0.0016
C <sub>12</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>e</sup>	2 I	-	-
Coque <sup>f</sup>	1+2 E	0.0162	0.0165

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

\*\* Obtenidas a partir de datos a  $\bar{X} \cong 6\%$

a. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>; b. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>; c. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>; d. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>; e. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>; f. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

de canales con poros de tamaño grande, permite el desarrollo de las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de aromáticos, en detrimento de las reacciones propias de craqueo. Por otra parte, en la MCM-22, que también posee grandes cavidades pero conectadas mediante anillos de poro medio así como un canal de 10 MR independiente, las reacciones de transferencia de hidrógeno se encuentran más impedidas desde el punto de vista estructural y, de esta forma, son las reacciones de craqueo, que generan productos de las fracciones más ligeras, las que tienen lugar en mayor extensión. De hecho, en un estudio realizado sobre el craqueo de un gasoil de vacío sobre diferentes combinaciones de zeolitas se había observado que la presencia de MCM-22 provocaba un aumento de la selectividad a gases (Corma & Martínez-Triguero, 1997).

Una vez confirmada la participación de las reacciones de transferencia de hidrógeno durante el craqueo de la cis-decalina sobre ambos catalizadores, aunque en mayor extensión sobre la zeolita USY, parecería lógico pensar que este tipo de reacciones conduciría a la formación de los productos directos de su deshidrogenación, tales como la tetralina y el naftaleno. Sin embargo, la selectividad a dichos productos es prácticamente nula sobre ambas zeolitas, lo que parece demostrar que los procesos de transferencia de hidrógeno son más lentos que los de craqueo y, por tanto, la ruptura del anillo nafténico se produce con anterioridad a la deshidrogenación del anillo restante (Mostad & col., 1990 [b]).

Un parámetro que puede indicar la mayor o menor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno sobre cada catalizador es la relación parafina/olefina (P/O) obtenida a partir de la distribución de productos, tal y como se ha comentado en el apartado 4.2.2.3. En la tabla 4.28 se muestran los valores de este parámetro, así como la relación entre los productos parafínicos y olefínicos de diferentes fracciones. En dicha tabla se observa claramente que, en todos los casos, la relación P/O es superior cuando se utiliza la zeolita USY y, por tanto, puede decirse que las reacciones de transferencia de hidrógeno se desarrollan en mayor extensión sobre este catalizador.

**Tabla 4.28** Relaciones P/O y  $C_i/C_i^=$ , para distintas fracciones de productos ( $C_i$ ), en el craqueo de cis-decalina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Relación	MCM-22	USY
P/O	0.56	2.32
$C_3/C_3^=$	0.45	0.59
$C_4/C_4^=$	0.80	5.01
$C_5/C_5^=$	0.91	12.33
$C_6/C_6^=$	0.87	3.04
$C_7/C_7^=$	0.19	0.29

Otro aspecto que destaca al observar la distribución de productos obtenida al craquear la cis-decalina sobre ambas zeolitas es la elevada selectividad que presentan hacia la formación de metilciclopentano. Mostad y colaboradores (1990 [b]) también observaron una gran selectividad a este compuesto al craquear la cis-decalina sobre una zeolita USY, aunque para unos niveles de conversión alrededor del 90%. Estos autores justificaron la elevada selectividad a metilciclopentano en base al craqueo de la molécula reactante según un mecanismo de  $\beta$ -escisión de tipo A, en el cual un ion carbenio terciario evoluciona hacia otro del mismo tipo, y que además incluía procesos de isomerización y de transferencia de hidrógeno, a partir del cual también se generaba isobutano, otro de los productos mayoritarios.

Por lo que respecta a la formación de coque sobre ambos catalizadores, se puede observar que la cis-decalina presenta una tendencia similar, aunque ligeramente superior sobre la USY. En cualquier caso, dado que el proceso de deshidrogenación, sin ruptura anterior del anillo, no se encuentra favorecido al craquear la cis-decalina sobre ninguna de estas zeolitas, parece lógico pensar que tampoco existirán grandes diferencias en cuanto a la formación de un producto tan deshidrogenado como el coque.

#### 4.3.2.2 Craqueo de tetralina sobre catalizadores zeolíticos

El estudio del craqueo catalítico de compuestos nafteno-aromáticos resulta interesante ya que en ellos se combinan dos componentes distintos, uno aromático y otro alicíclico. Además, este tipo de hidrocarburos es importante en aquellas alimentaciones de las unidades de FCC procedentes de la hidrogenación de gasoil pesado, ya que estos compuestos se producen a través de una saturación parcial de estructuras aromáticas condensadas.

##### 4.3.2.2.1 Antecedentes

En comparación con otros grupos de hidrocarburos, el craqueo de compuestos nafteno-aromáticos, entre los que destaca la tetralina, ha recibido poca atención, como lo demuestra la escasa bibliografía encontrada al respecto.

En la década de los 40, Bloch y Thomas (1944) llevaron a cabo un estudio del craqueo de la tetralina sobre un catalizador de sílice-alúmina-zirconia, en un intervalo de temperaturas entre 400 y 500 °C, obteniendo naftaleno como producto mayoritario. Greensfelder y colaboradores (1945) estudiaron el craqueo de un grupo de compuestos aromáticos, entre ellos la tetralina, sobre un catalizador similar al anterior y a 500 °C. También en este caso, el naftaleno apareció como producto mayoritario, mientras que se identificaron otros productos de reacción como benceno, tolueno y especies C<sub>10</sub>, sugiriendo dos posibles formas de conversión del reactante, bien a través de procesos de transferencia de hidrógeno o bien mediante apertura del anillo nafténico.

Un estudio más reciente, realizado por Wisler (1985) utilizando las mismas condiciones de operación que en los experimentos correspondientes a la decalina (catalizador RE-HY; temperatura = 350 - 500 °C; TOS = 30 min), demostró que también en este caso la conversión del reactante aumentaba con la temperatura. En este trabajo se analizó la evolución con la temperatura de los productos mayoritarios (naftaleno, alquil-

y alqueni-bencenos y metilindanos) así como de los minoritarios, proponiéndose además un posible mecanismo de reacción que explicara la distribución de productos obtenida.

Ya en la década de los 90, Mostad y colaboradores (1990 [b]) estudiaron las reacciones de la cis-decalina y la tetralina sobre una zeolita USY a 480 °C. Estos investigadores concluyeron que la tetralina reaccionaba, principalmente, a través de dos procesos competitivos: la ruptura del anillo nafténico para generar alquilbencenos y la deshidrogenación hacia naftaleno. La mayor parte de los productos líquidos de reacción eran aromáticos (90%), mayoritariamente naftaleno, aunque también se formaban grandes cantidades de alquil- y alqueni-bencenos, así como de metilindanos, estos últimos mediante isomerización. Los gases producidos en el craqueo de la tetralina eran, en su mayor parte, saturados. Sin embargo, cuando se estudia la distribución de productos obtenida a los niveles de conversión alcanzados por estos investigadores ( $\cong$  80%) es imposible separar las reacciones iniciales que experimenta la tetralina de los procesos secundarios que tienen lugar posteriormente.

Por ello, Townsend y Abbot (1992; 1993) publicaron dos trabajos en los que analizaron las reacciones de la tetralina a 400 °C sobre dos zeolitas distintas, HY y HZSM-5 respectivamente, y en un amplio intervalo de conversiones (5 - 87% en el primer caso y 3 - 27% en el segundo). En estas condiciones de operación sí que fue posible diferenciar entre productos iniciales y secundarios. En este sentido se observó que, tanto sobre la zeolita HY como sobre la HZSM-5, las reacciones iniciales de la tetralina comprendían la isomerización a metilindanos y un complejo conjunto de procesos bimoleculares que incluía reacciones de transferencia de hidrógeno y de craqueo. Los compuestos derivados del naftaleno y del benceno fueron los productos mayoritarios obtenidos a partir de estos procesos bimoleculares.

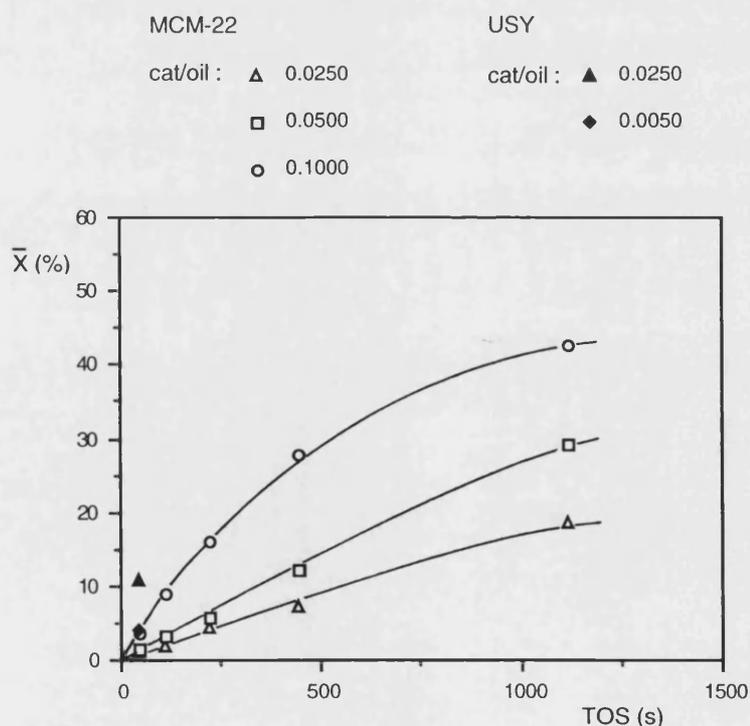
#### **4.3.2.2 Craqueo de la tetralina sobre la zeolita MCM-22**

Al igual que en el caso de la cis-decalina, para estudiar el craqueo catalítico de la tetralina sobre la zeolita MCM-22 se llevaron a cabo 3 series de 5 experimentos a

450 °C y manteniendo constante, en cada una de ellas, la relación cat/oil. Los valores de esta relación fueron similares a los empleados con la cis-decalina. Los tiempos de alimentación utilizados aparecen en la tabla 3.8.

En la figura 4.74 se muestra la variación de la conversión media de la tetralina con el tiempo de reacción (TOS), para las diferentes relaciones cat/oil empleadas al craquear este compuesto nafteno-aromático sobre la zeolita MCM-22. En dicha figura se puede observar que, en condiciones de operación similares, la tetralina es menos reactiva que la cis-decalina (figura 4.72). Al mismo tiempo, en dicha figura se han representado los niveles de conversión obtenidos al craquear la tetralina sobre una zeolita USY, a la misma temperatura pero considerando única y exclusivamente los experimentos correspondientes al mínimo tiempo de alimentación (TOS = 45 s).

**Figura 4.74** Conversión media vs TOS en el craqueo de la tetralina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



Como se advierte claramente en la figura, la zeolita USY es mucho más activa en el craqueo de la tetralina ya que, al igual que sucedía con la cis-decalina, para una misma relación cat/oil (0.0250) y un mismo tiempo de alimentación (45 s), la conversión alcanzada por la tetralina es mayor en la USY (10.48%) que en la MCM-22 (1.22%). Este hecho puede estar relacionado con la mayor dificultad que presentan las moléculas de tetralina para acceder al espacio intracristalino de la zeolita MCM-22, como consecuencia no sólo de la presencia de los canales con poros de tamaño medio sino también de la existencia de uniones de 10 MR entre las cavidades presentes en este catalizador. Por este mismo motivo se puede justificar la menor actividad que presentaba la tetralina al reaccionar sobre una zeolita HZSM-5 (Townsend & Abbot, 1993) que sobre una zeolita HY (Townsend & Abbot, 1992). En este mismo sentido, la menor actividad de las zeolitas MCM-22 y ZSM-5 en el craqueo de un gasoil de vacío, en comparación con la de una USY, también ha sido atribuida a la dificultad que tienen las moléculas voluminosas, componentes del gasoil, para difundirse a través de los canales de 10 MR (Corma & Martínez-Triguero, 1997).

Por lo que respecta a la distribución de productos obtenida en el craqueo de la tetralina sobre una zeolita MCM-22 a 450 °C, los rendimientos molares de cada uno de ellos se muestran en las tablas 6.43 - 6.45 del apéndice 6.3, para cada relación cat/oil y cada tiempo de alimentación. A partir de estos valores y siguiendo el procedimiento descrito en el apéndice 6.1 se construyeron las curvas de selectividad para cada uno de los productos de reacción y se trazaron las curvas OPEs. Estas figuras, al igual que con la cis-decalina, tampoco han sido incluidas en el texto. A partir de la tangente trazada sobre cada curva OPE en el origen, se determinó la selectividad molar inicial a cada producto de reacción, las cuales se muestran en la tabla 4.29 junto al tipo de comportamiento del producto en cuestión.

También se muestran en esta tabla, a modo comparativo, las selectividades molares a los distintos productos de reacción obtenidas con la zeolita USY. En este caso, los valores de dichas selectividades se han calculado a partir de los rendimientos de los productos correspondientes a una conversión pequeña del reactante, aproximadamente del 3.5%, y por tanto pueden equipararse a las selectividades iniciales.

**Tabla 4.29** Selectividades molares iniciales (S.I.) y comportamiento de los distintos productos en el craqueo de tetralina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

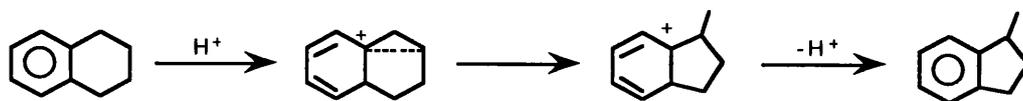
Producto	Tipo*	S.I. (MCM-22)	S.I.** (USY)
Metano	2 E	-	0.0016
Etano	2 E	-	0.0008
Etileno	2 I	-	-
Propano	1+2 E	0.0498	0.0453
Propileno	1 I	0.1520	0.0663
i-Butano	1+2 E	0.0504	0.0678
i-Buteno	1+2 E	0.0041	-
n-Butano	2 I	-	0.0314
n-Butenos	1 I	0.0067	0.0294
i-Pentano	1+2 E	0.0058	0.0266
2-MetilPentano	2 E	-	0.0027
3-MetilPentano	2 E	-	0.0018
Hexenos	-	-	0.0029
MetilcicloPentano	1+2 I	0.0046	0.0164
Benceno	1+2 E	0.1429	0.0933
Heptenos	1+2 E	-	0.0046
n-Heptano	-	-	0.0127
MetilcicloHexano	1+2 E	0.0035	0.0013
Tolueno	1+2 E	0.0290	0.0273
EtilBenceno	1+2 E	0.0162	0.0206
Xilenos	1+2 E	0.0005	0.0043
C <sub>9</sub> Aromáticos	1+2 I	0.0033	0.0125
C <sub>9</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>a</sup>	1+2 E	0.0141	0.0316
C <sub>10</sub> Aromáticos	1+2 I	0.0079	0.0635
C <sub>10</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>b</sup>	1+2 I	0.4303	0.1119
C <sub>10</sub> Diolef. / Olef.+Naft. Aromáticos <sup>c</sup>	1+2 I	0.0415	0.0123
cis-Decalina	-	-	0.0219
Naftaleno	1+2 I	0.2003	0.4332
C <sub>11</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>d</sup>	1+2 I	0.0649	0.0371
Metinaftalenos	-	-	0.0134
C <sub>12</sub> Olef./Naft. Aromáticos <sup>e</sup>	1+2 E	0.0034	0.0035
Coque <sup>f</sup>	1+2 E	0.0170	0.0369

\* 1: primario; 2: secundario; E: estable; I: inestable

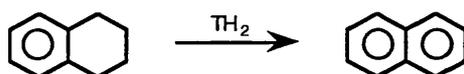
\*\* Obtenidas a partir de datos a  $\bar{X} \cong 3.5\%$

<sup>a</sup>: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>; <sup>b</sup>: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>; <sup>c</sup>: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>; <sup>d</sup>: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>; <sup>e</sup>: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>; <sup>f</sup>: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

A partir de los valores que aparecen en la tabla 4.29, se pueden comentar algunos aspectos relacionados con las selectividades iniciales a los diferentes productos de reacción. Así pues, se observa que la isomerización de la tetralina hacia otras especies C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, principalmente metilindanos, de acuerdo con el siguiente esquema:



es el proceso que tiene lugar en mayor extensión sobre la zeolita MCM-22, ya que representa un 34% de la selectividad molar inicial. La reacción de isomerización de la tetralina también tiene lugar sobre la zeolita USY de forma notable, aunque en menor extensión (9% de la selectividad molar inicial). Este hecho podría justificarse en base a que estas reacciones, por ser monomoleculares, se encuentran favorecidas en los canales con poros de tamaño medio presentes en la zeolita MCM-22. El caso contrario sucede con el naftaleno, que representa el producto mayoritario (35%) obtenido al craquear la tetralina sobre la zeolita USY. Dado que este producto se forma a partir del reactante, mediante reacciones de transferencia de hidrógeno:

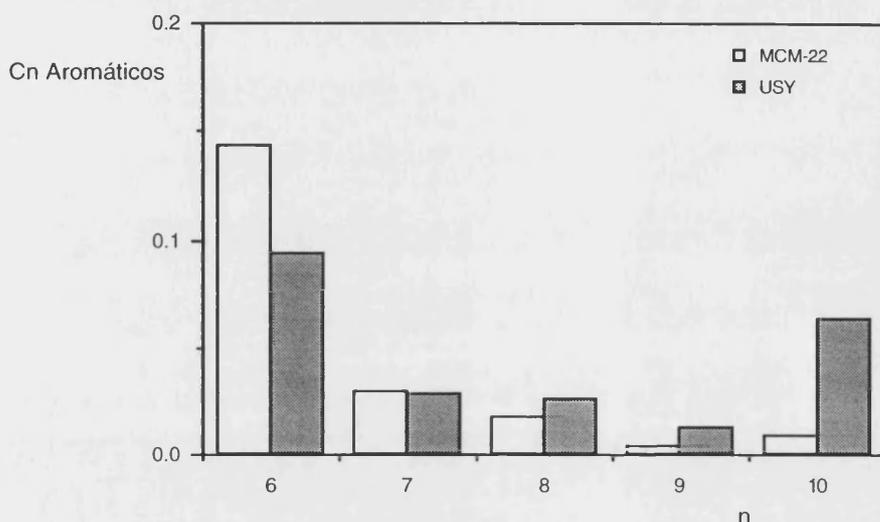


cabe pensar que su selectividad aumentará en aquel catalizador que posea una estructura con espacio suficiente para que se desarrollen estas reacciones bimoleculares, como es el caso de la zeolita USY. Otro hecho que parece confirmar la mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno en la zeolita USY es la mayor relación P/O obtenida cuando se craquea la tetralina sobre este catalizador (1.85) frente a la calculada para la zeolita MCM-22 (0.65).

Por otra parte, también hay que destacar la elevada selectividad a benceno que muestra la zeolita MCM-22 en comparación con la USY, aunque es este último catalizador el más selectivo hacia la formación de compuestos alquilaromáticos, en especial de las fracciones más voluminosas, tal y como se observa en la figura 4.75. La elevada selectividad a benceno que muestra la zeolita MCM-22 se puede justificar si se tiene en cuenta que el proceso de desalquilación, a partir del cual se forma este producto, es monomolecular y, por tanto, se encuentra favorecido en las zeolitas que poseen canales con poros de tamaño medio. Este hecho se había comprobado anteriormente al craquear 1-fenilheptano sobre diferentes zeolitas (Corma & col., 1994 [e]), observándose que la selectividad a benceno, así como la relación entre los procesos de desalquilación y de

transferencia de hidruro era mayor en los catalizadores que poseían canales de 10 MR en su estructura.

**Figura 4.75** Selectividad inicial a distintas fracciones alquilaromáticas en función del número de átomos de C ( $n$ ), obtenidas en el craqueo de tetralina sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



Por otra parte, la selectividad a productos en fase gas es ligeramente superior en la MCM-22, lo que demuestra que, sobre este catalizador, la reacción de craqueo se da en mayor extensión que sobre la USY, en la que las reacciones de transferencia de hidrógeno se desarrollan predominantemente. Con anterioridad ya se había observado la formación de productos gaseosos al craquear la tetralina sobre una zeolita ZSM-5 (Townsend & Abbot, 1993), mientras que la selectividad inicial a estos productos era nula cuando se consideraba una HY (Townsend & Abbot, 1992). Así pues, la presencia de los canales de 10 MR, tanto en la ZSM-5 como en la MCM-22, parece que influye positivamente en la extensión de la reacción de craqueo. También se había comprobado que la presencia de la zeolita MCM-22, así como la de la ZSM-5, provocaba un aumento de la selectividad inicial a los productos de la fracción gas cuando se realizaba el craqueo de un gasoil de vacío (Corma & Martínez-Triguero, 1997).

Además, durante el craqueo de la tetralina sobre la zeolita USY se ha obtenido una mayor cantidad de coque que sobre la MCM-22, tal y como corresponde a un catalizador en el que se encuentran favorecidas las reacciones de transferencia de hidrógeno. También se había observado que la presencia de la zeolita MCM-22 tenía efectos negativos sobre la formación de coque en el craqueo de un gasoil de vacío (Corma & Martínez-Triguero, 1997).

#### 4.3.2.3 Comparación entre las reacciones de craqueo de la cis-decalina y la tetralina sobre zeolitas

Hasta este momento se ha llevado a cabo un análisis individual de las distribuciones de productos obtenidas al craquear la cis-decalina y la tetralina sobre las zeolitas MCM-22 y USY. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, parecen existir notables diferencias entre ellas, que se resumen en la tabla 4.30. En esta tabla se muestra el porcentaje molar de los productos obtenidos, agrupados en distintas fracciones (gas, gasolina, diesel y coque). A partir de los valores que aparecen en ella es posible establecer una comparación entre la extensión de las distintas reacciones que tienen lugar durante el craqueo de cada uno de estos compuestos nafténicos, la cual ha de estar relacionada con la presencia de un anillo aromático en la molécula de la tetralina.

**Tabla 4.30** Distribución de productos obtenida en el craqueo de compuestos nafténicos sobre las zeolitas MCM-22 y USY.

Reactante	Catalizador	Gas (% mol)	Gasolina* (% mol)	Diesel** (% mol)	Coque (% mol)
cis-Decalina	MCM-22	57.72	40.92	0.53	0.84
	USY	20.55	77.24	0.94	1.27
Tetralina	MCM-22	21.07	56.05	21.52	1.36
	USY	19.65	37.91	39.45	2.99

\*  $T_b < 216\text{ }^\circ\text{C}$

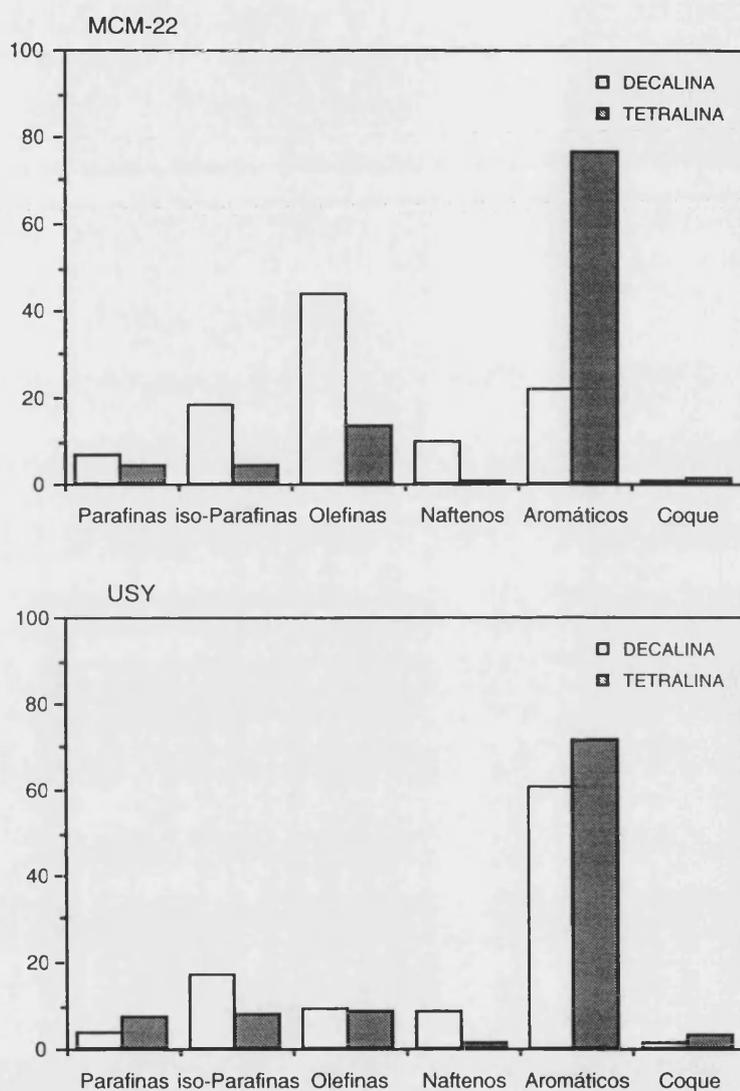
\*\*  $T_b > 216\text{ }^\circ\text{C}$

A la vista de los resultados que aparecen en la tabla 4.30 se puede decir que, en general, la tetralina produce más gasolina y diesel que la cis-decalina, mientras que la fracción gas es superior cuando se craquea esta última. Únicamente en el caso del craqueo de la cis-decalina sobre la zeolita USY se obtiene una selectividad a gases sólo ligeramente superior a la obtenida con la tetralina y el mismo catalizador, además de una selectividad a gasolina mucho mayor. En cualquier caso, la menor cantidad de gas generada por la tetralina puede explicarse por la menor extensión de la reacción propia de craqueo que sufre esta molécula, en comparación con los procesos de isomerización a metilindanos y de deshidrogenación a naftaleno. Sin embargo, cuando tiene lugar el craqueo de la cis-decalina, aunque tienen lugar reacciones de transferencia de hidrógeno, éstas no son tan rápidas como las de craqueo que conducen a la ruptura del anillo nafténico y, por ello, la selectividad a tetralina y naftaleno es mínima.

Por otra parte, en esta tabla también se advierten diferencias en cuanto a la formación de coque. Así pues, independientemente del catalizador considerado, la selectividad hacia coque es ligeramente superior cuando se craquea la tetralina, posiblemente como consecuencia de una más rápida aromatización de un compuesto que ya posee inicialmente un anillo bencénico (Mostad & col., 1990 [b]). Además también se observa que, para cualquiera de los reactantes utilizados, la formación de coque es mayor sobre la zeolita USY que sobre la MCM-22, debido probablemente a la mayor disponibilidad espacial en el interior de la estructura de la primera para que se desarrollen las reacciones de transferencia de hidrógeno (Townsend & Abbot, 1993).

Dado que las reacciones que tienen lugar durante el craqueo de la cis-decalina y tetralina difieren en cuanto a extensión, es lógico pensar que aparezcan diferencias significativas entre los distintos tipos de hidrocarburos obtenidos como productos de reacción. En la figura 4.76 se han representado, para los dos reactivos y catalizadores empleados, las proporciones molares en que se encuentran los diferentes tipos de productos, agrupados como compuestos parafínicos lineales y ramificados, olefínicos, nafténicos, aromáticos y coque.

**Figura 4.76** Diferentes tipos de hidrocarburos obtenidos en el craqueo de compuestos nafténicos sobre las zeolitas MCM-22 y USY.



En esta figura se pueden observar, por una parte, las grandes diferencias existentes entre las selectividades hacia olefinas y productos aromáticos que se obtienen con la zeolita MCM-22 al craquear ambos reactantes. Así, mientras que los productos olefínicos representan más de un 40% cuando se craquea la cis-decalina sobre la MCM-22, este porcentaje se convierte en un 13% cuando la molécula que reacciona es la tetralina. Sin embargo, sucede todo lo contrario con la selectividad hacia aromáticos, que representa poco más de un 20% cuando se craquea la cis-decalina y aumenta hasta más del

75% con la tetralina. Tal y como se ha comentado anteriormente, las reacciones de transferencia de hidrógeno que tienen lugar en mayor extensión con la tetralina son las causantes de la disminución y del aumento de las selectividades a productos olefínicos y aromáticos, respectivamente, cuando se utiliza la MCM-22. No obstante, con la zeolita USY estos cambios, aunque existen, no son tan acusados. Sin embargo, con ambos catalizadores se produce una clara disminución de la selectividad a productos nafténicos cuando se craquea la tetralina, como consecuencia del aumento de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Otro aspecto que destaca al observar la figura 4.76 es el aumento que experimenta la selectividad a parafinas ramificadas cuando se craquea la cis-decalina. Tal y como se ha comentado en el apartado 4.3.2.1, al llevar a cabo el estudio de la distribución de productos obtenida con este reactante, el isobutano es uno de los productos mayoritarios del craqueo de la cis-decalina.

Ahora bien, desde el punto de vista del comportamiento selectivo mostrado por las zeolitas MCM-22 y USY al craquear las dos especies nafténicas, cis-decalina y tetralina, se pueden apreciar ciertas diferencias en cuanto a la distribución de productos obtenida en cada caso, las cuales aparecen reflejadas en la figura 4.76. Por una parte, cuando se craquea la tetralina no existen diferencias muy significativas en cuanto a las selectividades a los distintos tipos de hidrocarburos obtenidos como productos de reacción. Así, las selectividades a olefinas y aromáticos son ligeramente superiores al utilizar la zeolita MCM-22, mientras que con la USY se produce un pequeño aumento en la proporción de parafinas, tanto lineales como ramificadas, y de coque. Sin embargo, cuando se craquea la decalina sí que se observan grandes diferencias, principalmente en las selectividades a olefinas y aromáticos obtenidas con ambos catalizadores. Mientras que sobre la MCM-22 se generan grandes cantidades de olefinas, debido al predominio de la reacción de craqueo como consecuencia de la presencia del canal de poro medio en su estructura, sobre la USY se favorece la formación de especies aromáticas, a través de las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno.

#### 4.3.2.4 Selectividad a productos implicados en la RFG

De acuerdo con los resultados obtenidos en este apartado, dedicado al craqueo de compuestos nafténicos sobre dos catalizadores zeolíticos, se pueden extraer interesantes conclusiones relacionadas con los productos involucrados en la reformulación de los combustibles de automoción.

Por una parte, ya se comentó en el apartado de la introducción que la proporción de aromáticos presentes en la corriente de salida de las unidades FCC excedía el límite máximo impuesto, en la RFG, para estos productos. Dado que este tipo de compuestos se forma principalmente a través de reacciones de transferencia de hidrógeno, sería conveniente reducir, en la medida de lo posible, el desarrollo de estas reacciones. Uno de los factores que influye notablemente en la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno que tienen lugar durante el craqueo de un determinado compuesto o fracción, es la estructura del catalizador empleado. En este sentido, al estudiar el craqueo de dos compuestos nafténicos, en especial de la *cis*-decalina, se ha podido observar una notable disminución de la extensión de este tipo de reacciones bimoleculares sobre la zeolita MCM-22. Este catalizador presenta una configuración estructural, con un canal de poro medio, que dificulta el desarrollo de estas reacciones en mayor medida que cuando se utiliza la zeolita USY. Por ello, desde el punto de vista de la reducción de la selectividad a productos aromáticos obtenida con la MCM-22, esta zeolita parece un aditivo prometedor para ser utilizado en los catalizadores FCC.

Otros productos implicados en la reformulación de combustibles son las olefinas. A pesar de provocar un aumento de la presión de vapor de la gasolina, la presencia de estos compuestos es de vital importancia no sólo de cara al aumento del octanaje de ésta, sino también para su utilización como materias primas de las unidades de alquilación y eterificación. La selectividad a los productos olefínicos también está muy relacionada con la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, pero no de forma directa sino de forma inversa, ya que las olefinas son especies que se consumen mediante este tipo de reacciones. Por tanto, para maximizar la producción olefínica será necesaria la utilización de zeolitas que limiten el desarrollo de las reacciones de transferencia de

hidrógeno. La menor capacidad de transferencia de hidrógeno que presenta la MCM-22 queda reflejada en su mayor selectividad a olefinas, como se muestra en la figura 4.76, cuando se compara con la zeolita USY. De hecho, cuando se observan las selectividades iniciales a olefinas  $C_3 - C_5$  en las tablas 4.27 y 4.29, obtenidas al craquear cis-decalina y tetralina respectivamente, se puede apreciar que, en la mayor parte de los casos, éstas son muy superiores cuando se utiliza la zeolita MCM-22. En este sentido, también parece muy interesante el uso de la zeolita MCM-22 como aditivo de los catalizadores de craqueo.

Por lo que respecta a la selectividad a isobutano, se han obtenido resultados un poco dispares. Por una parte, al craquear la tetralina se observa una mayor selectividad a este producto con la zeolita USY, tal y como se podría deducir a partir de la estructura de este catalizador. Sin embargo, al craquear la decalina sucede el caso contrario, si bien es cierto que la selectividad a isobutano obtenida con ambos catalizadores es elevada. De cualquier forma, este hecho vuelve a confirmar las prometedoras aptitudes de la zeolita MCM-22 como aditivo de los catalizadores de craqueo de las unidades FCC.

---

## ***5. CONCLUSIONES***

---

## 5. CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio realizado sobre el craqueo de hidrocarburos utilizando diferentes catalizadores zeolíticos, con el fin de elegir el más prometedor para ser usado como aditivo de los catalizadores FCC, se han obtenido las siguientes conclusiones:

**a. Aspectos relacionados con el comportamiento catalítico de las diferentes zeolitas durante el craqueo de n-heptano**

a.1 La distribución de productos obtenida al craquear el n-heptano sobre las distintas zeolitas no se puede explicar si únicamente se tiene en cuenta el craqueo de la molécula reactante en dos fragmentos complementarios. Resulta evidente la participación de las reacciones de desproporción y de recraqueo de los productos formados inicialmente.

a.2 La estructura zeolítica influye notablemente en la distribución de productos obtenida en el craqueo de n-heptano. La presencia de canales de poro grande permite el desarrollo de las reacciones bimoleculares de desproporción, ocasionando un aumento de la selectividad a las fracciones C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, mientras que la existencia de canales con poros de tamaño medio favorece el recraqueo de los productos formados inicialmente y, por tanto, la formación de las especies de las fracciones C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

- a.3 El parámetro de selectividad  $C_2/C_5$ , relacionado con la extensión de las reacciones de desproporción, correlaciona de forma adecuada con las dimensiones de los poros de mayor tamaño presentes en cada estructura zeolítica. Los poros de tamaño medio presentes en las zeolitas ferrierita y ZSM-5 ejercen una clara selectividad de forma, impidiendo el desarrollo de estas reacciones.
- a.4 El parámetro de selectividad  $C_3/C_4$ , relacionado con la extensión de la reacción de craqueo, correlaciona de forma adecuada con las dimensiones más pequeñas de los poros o cavidades presentes en cada estructura zeolítica. La mejor correspondencia de este parámetro con las dimensiones de los canales de 12MR de las zeolitas NU-87 y CIT-1 parece confirmar la ausencia de centros ácidos fuertes en los canales formados por anillos de tamaño medio (10 MR).
- a.5 La selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina depende considerablemente de la estructura zeolítica. La selectividad a productos olefínicos  $C_3 - C_5$  es mayor con los catalizadores de poro medio, ferrierita y ZSM-5, debido a la menor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Sin embargo, la selectividad a isobutano aumenta cuando se utilizan zeolitas de poro grande, siendo máxima para las unidireccionales.
- a.6 La selectividad a isobutano correlaciona adecuadamente con las dimensiones de los canales de mayor tamaño presentes en cada zeolita, dado que este producto se genera a través de procesos bimoleculares. Sin embargo, la presencia de cavidades o de intersecciones entre los canales no produce un aumento de su selectividad, debido a que en ellas se puede favorecer la desaparición del isobutano formado mediante reacciones de alquilación.
- a.7 Los canales de poro medio y de poro grande de la zeolita MCM-22 participan simultáneamente en la formación de isobutano, así como todos los canales de poro grande presentes en la beta. Se advierte que el canal de 12 MR de la zeolita NU-86, así como los canales de poro medio de la CIT-1 y de la NU-87 no contribuyen a la selectividad de este producto.

- a.8 Las selectividades a productos olefínicos de la fracción  $C_5$  vienen determinadas por las dimensiones de los canales de mayor tamaño presentes en cada estructura zeolítica, siendo estas selectividades menores cuando se utilizan catalizadores de poro grande. Las reacciones de transferencia de hidrógeno, a través de las cuales desaparecen las olefinas, predominan sobre las de desproporciónación, las cuales participan en la formación de especies  $C_5$ .
- a.9 La selectividad a productos olefínicos disminuye al aumentar el nivel de conversión medio, como consecuencia de la mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por este motivo, las parafinas muestran un comportamiento típico de producto estable. Sin embargo, en las zeolitas MCM-22, ferrierita y NU-86, las parafinas ramificadas presentan la tendencia opuesta debido a un posterior craqueo de las que se han formado inicialmente.
- a.10 La estructura zeolítica influye considerablemente en la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno. La relación parafina/olefina es sensiblemente inferior cuando se utilizan catalizadores de poro medio, ya que estas reacciones se encuentran estéricamente impedidas en ellos, y aumenta notablemente cuando la zeolita presenta cavidades o intersecciones de los canales. La existencia de una clara correspondencia entre la relación P/O y el máximo espacio hueco existente en la estructura zeolítica pone de manifiesto la gran disponibilidad espacial que se requiere para llevar a cabo el proceso bimolecular de transferencia de hidrógeno.
- a.11 La selectividad a productos aromáticos aumenta al hacerlo el nivel de conversión, debido a la mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno. En aquellos catalizadores que poseen únicamente canales de poro medio, ferrierita y ZSM-5, se observan selectividades iniciales nulas a estas especies, debido al menor desarrollo de dichas reacciones.
- a.12 Los parámetros  $iC_4/C_4$  e  $iC_5/C_5$ , así como las relaciones i/n-parafina de estas fracciones, obtenidos con las distintas zeolitas, correlacionan adecuadamente con las dimensiones de los canales de mayor tamaño presentes en cada estructura. Los

catalizadores que contienen únicamente canales de poro grande presentan valores de estos parámetros claramente superiores a los correspondientes a las zeolitas de poro medio. En los catalizadores que poseen simultáneamente canales de diferentes tamaños se observan distintos comportamientos. Mientras que en la MCM-22 y en la NU-86 se advierte la contribución de los canales de 10 y de 11 MR, respectivamente, en las zeolita NU-87 y CIT-1 la influencia del canal de 10 MR es nula. En la zeolita beta también se observa la participación del canal independiente de poro grande.

- a.13 La relación ramificada/lineal en parafinas aumenta generalmente con el grado de conversión, reflejando la mayor tendencia que presentan las olefinas ramificadas frente a las lineales hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno y de adsorción + transferencia de hidruro con la propia parafina reactante. Este efecto produce la disminución de la relación ramificada/lineal en olefinas con el nivel de conversión. En algunas zeolitas, el recraqueo de las parafinas ramificadas provoca una disminución de la relación i/n-parafina con la conversión.
- a.14 El parámetro CMR puede utilizarse como medida comparativa de la contribución de los mecanismos de craqueo mono- y bimolecular. En las zeolitas de poro medio es notablemente mayor la influencia del craqueo protolítico, mientras que en las zeolitas de poro grande la contribución de la  $\beta$ -escisión es superior a la de la protólisis.
- a.15 El parámetro cinético  $k_t$  proporciona información sobre la actividad intrínseca de cada zeolita hacia la reacción de craqueo de n-heptano. Esta actividad, que es proporcional a la concentración de centros de elevada fuerza ácida, también depende de otros factores, como el mecanismo de craqueo predominante. Por este motivo, las zeolitas ferrierita y ZSM-5 presentan un valor de la constante cinética menor del que corresponde a sus características ácidas.
- a.16 Al analizar la evolución de la conversión media con el tiempo de reacción, en las zeolitas se observan tres comportamientos distintos, que dependen del valor que

adquiere el orden de desactivación (mayor, igual o menor que 2). El primer caso aparece cuando la desactivación tiene lugar por bloqueo de los poros de la zeolita, mientras que los dos últimos corresponden a una desactivación de tipo químico. La zeolita ZSM-5 es el catalizador que presenta una menor pérdida de actividad en el craqueo de n-heptano, ya que posee el mayor orden y la menor constante de desactivación.

Desde el punto de vista de la selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina, parece conveniente la utilización de aditivos que posean, simultáneamente en su estructura, canales de poro medio y de poro grande. Mientras que en los primeros se obtienen mayores selectividades a olefinas  $C_3 - C_5$  y menores a productos aromáticos, como consecuencia de la limitación en la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, en los segundos se favorece la formación de productos parafínicos ramificados como el isobutano.

De entre todas las zeolitas estudiadas que poseen esta peculiaridad estructural, la zeolita MCM-22 parece la más prometedora de cara a su utilización como aditivo, ya que además de mostrar un comportamiento intermedio entre los correspondientes a las de poro medio y grande, como no sucede con las zeolitas CIT-1 y NU-87, presenta mayores selectividades a isobutano y a olefinas lineales, así como menor capacidad de transferencia de hidrógeno que la zeolita NU-86.

**b. Aspectos relacionados con el comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22 durante el craqueo de n-parafinas y compuestos nafténicos**

Respecto al craqueo catalítico de n-parafinas:

- b.1 En la zeolita MCM-22, la actividad de craqueo aumenta con el número de átomos de carbono de la parafina reactante, debido a un mayor número de posibilidades de rotura de la molécula.

- b.2 Independientemente de la parafina lineal utilizada como reactante, se observan las mismas diferencias en cuanto al comportamiento selectivo mostrado por las zeolitas USY y MCM-22. Mientras que con la MCM-22 se obtienen mayores cantidades de olefinas, lineales y ramificadas, y se limita la formación de especies aromáticas, debido al mayor impedimento estérico hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno, con la USY se favorece la formación de productos parafínicos ramificados y de aromáticos, como consecuencia del mayor espacio disponible en su estructura.
- b.3 El aumento de la longitud de la n-parafina reactante posibilita el incremento en el número de roturas sobre su cadena, lo que conduce a un aumento en la proporción de olefinas en los productos de reacción. Aunque se observa una mayor selectividad a especies aromáticas y, por tanto, una mayor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno con la longitud de la cadena del reactante, este hecho no se refleja en la relación P/O, ya que el aumento en la selectividad a parafinas debido a la transferencia de hidrógeno queda completamente anulado por el incremento en la proporción de olefinas.
- b.4 En la zeolita MCM-22, la selectividad a isobutano disminuye al aumentar la longitud de la cadena del reactante debido a la existencia de un mayor impedimento estérico hacia la formación de este producto, la cual tiene lugar a través de procesos bimoleculares.
- b.5 La relación ramificada/lineal en parafinas disminuye al aumentar la longitud de la n-parafina reactante cuando se utiliza la zeolita MCM-22, mientras que con la USY, esta relación aumenta. El mayor impedimento estérico, mostrado por la MCM-22, hacia las reacciones de transferencia de hidrógeno y de transferencia de hidruro sobre iones carbenio ramificados que sobre lineales, al aumentar la longitud de la cadena, justifica esta tendencia opuesta. La mayor desaparición de olefinas terciarias sobre la USY, como consecuencia de estas reacciones, provoca una disminución más clara de la relación ramificada/lineal en olefinas, con la longitud de la cadena.

Respecto al craqueo catalítico de compuestos nafténicos:

- b.6 La zeolita MCM-22 presenta una menor actividad para el craqueo de cis-decalina y tetralina que la USY. La existencia del canal de poro medio y de uniones de 10 MR entre las cavidades de la MCM-22 limita considerablemente el acceso de estas moléculas nafténicas al interior de la estructura cristalina.
- b.7 La extensión de las reacciones que tienen lugar al craquear la cis-decalina y la tetralina sobre las zeolitas estudiadas es diferente. Por una parte, en la cis-decalina tras la ruptura inicial de uno de los anillos nafténicos se produce el craqueo de la cadena alquílica, sobre la MCM-22, o la aromatización del anillo restante mediante transferencia de hidrógeno, sobre la USY. Por otra, la tetralina reacciona preferentemente a través de procesos monomoleculares, como la isomerización a metilindano o la desalquilación, sobre la zeolita MCM-22, o a través de procesos bimoleculares, como la transferencia de hidrógeno hacia naftaleno, sobre la USY.
- b.8 Al craquear la tetralina sobre las zeolitas MCM-22 y USY no existen grandes diferencias en cuanto a la selectividad a los distintos tipos de hidrocarburos obtenidos como productos de reacción. Mientras que las selectividades a olefinas y aromáticos son ligeramente superiores al utilizar la MCM-22, con la USY se observa un pequeño aumento en la proporción de parafinas y de coque.
- b.9 Al craquear la cis-decalina sobre las zeolitas MCM-22 y USY existen diferencias significativas en cuanto a las selectividades a olefinas y aromáticos obtenidas con ambos catalizadores. Mientras que sobre la MCM-22 se generan grandes cantidades de olefinas, debido al predominio de la reacción de craqueo, sobre la USY se favorece la formación de especies aromáticas a través de las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno.

A partir de los resultados obtenidos al craquear diversas parafinas lineales y compuestos nafténicos sobre la zeolita MCM-22 y desde el punto de vista de la selectividad a los productos implicados en la reformulación de la gasolina, se puede decir que la utilización de esta zeolita como aditivo de los catalizadores de craqueo FCC parece muy conveniente. Especialmente en el craqueo de compuestos nafténicos, se ha puesto de manifiesto la inferior capacidad de transferencia de hidrógeno mostrada por la zeolita MCM-22 en comparación con la USY, como consecuencia de la presencia del canal de poro medio en su estructura. Por este motivo, con la MCM-22 se obtienen mayores cantidades de productos olefínicos que no sólo aumentan el octanaje sino que también se pueden utilizar en la fabricación de compuestos oxigenados y en los procesos de alquilación, y además, se reduce la cantidad de especies aromáticas producidas. Al mismo tiempo, la presencia de cavidades en su estructura permite la formación de productos ramificados, como el isobutano, en mayor proporción que cuando se utiliza la zeolita ZSM-5, actual aditivo de los catalizadores de craqueo.

---

## **6. APENDICES**

---

## 6. APÉNDICES

### 6.1 METODO DE LAS CURVAS DE SELECTIVIDAD EN AUSENCIA DE DESACTIVACION

Este procedimiento fue desarrollado por Campbell & Wojciechowski (1970) para estudiar el comportamiento de catalizadores que sufrían desactivación en reactores de lecho fijo.

La curva de selectividad a un determinado producto (j) se puede obtener a partir de la representación del rendimiento molar de dicho producto ( $R_{\text{molj}}$ ) frente al grado de conversión medio ( $\bar{X}$ ). Las curvas de selectividad en ausencia de desactivación constituyen una importante ayuda para comprender el comportamiento selectivo de un catalizador al evitar la complicación adicional que suponen los efectos de la desactivación sobre éste.

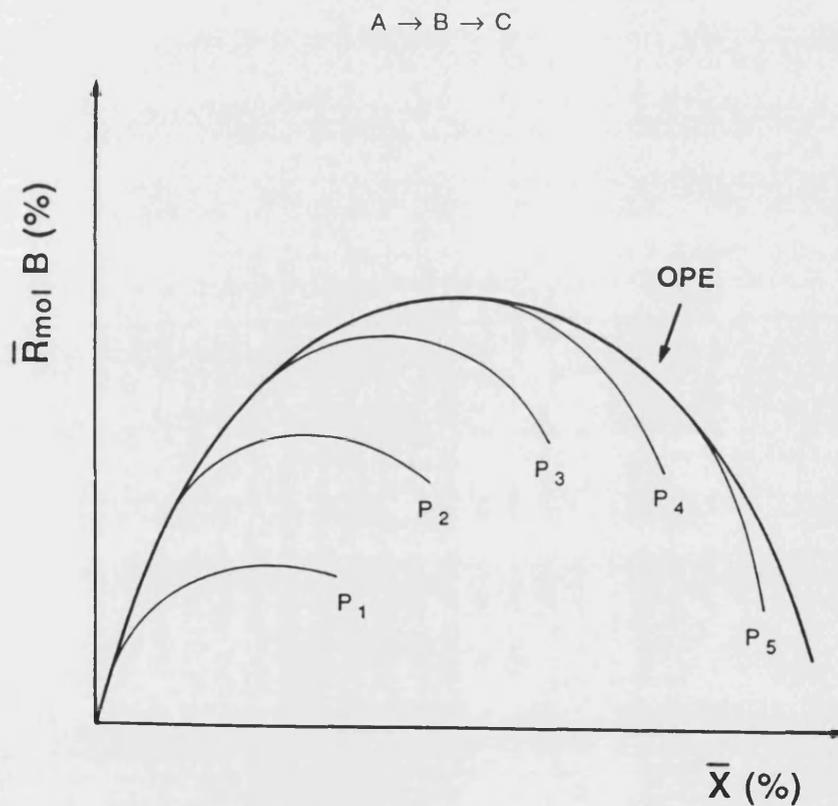
En cualquier proceso catalítico, la selectividad a cada uno de los productos de reacción viene determinada por la desactivación del catalizador y por la presencia de reacciones secundarias. Si se representa el rendimiento molar de un determinado producto frente al grado de conversión medio, para cada relación cat/oil, se obtiene un conjunto de curvas de selectividad como el que se muestra en la figura 6.1 (Corma & Wojciechowski, 1982 [b]).

Este sistema de curvas determina una envolvente denominada OPE (*Optimum Performance Envelope*), que representa el comportamiento del catalizador en ausencia de desactivación. La OPE puede obtenerse, de forma teórica, a relaciones cat/oil infinitas o, de forma aproximada, a partir de los datos de experimentos a tiempos de reacción cortos,

donde los efectos de la desactivación del catalizador son pequeños (Best & Wojciechowski, 1977). Una vez generadas las curvas OPE correspondientes a cada uno de los productos de craqueo será posible estudiar el comportamiento selectivo hacia dichos productos sin la confusión originada por los efectos de la desactivación del catalizador.

**Figura 6.1** Curvas de selectividad para un producto primario inestable.

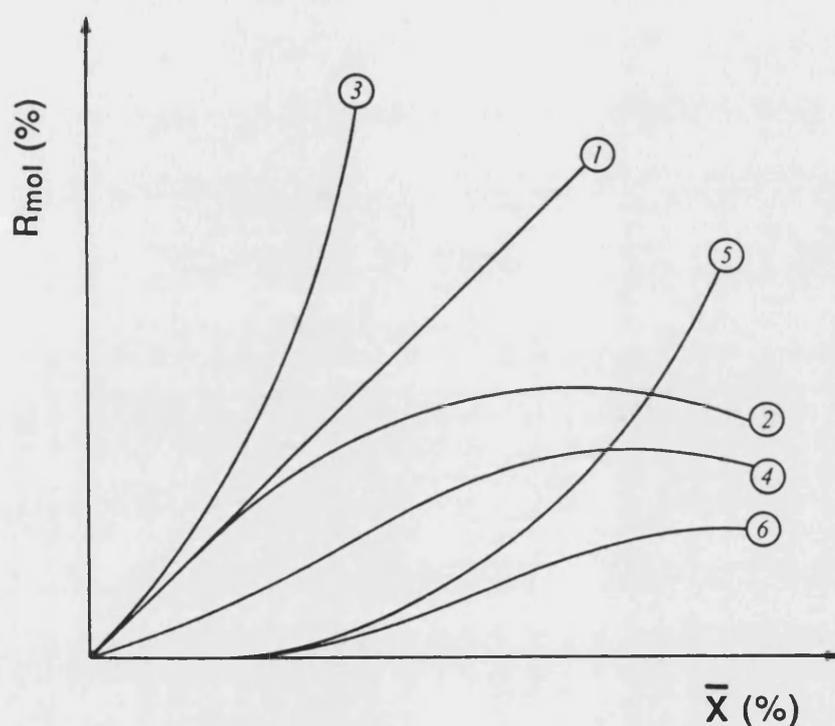
$$\text{cat/oil : } P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5$$



Existen casos en los que la OPE coincide con las curvas de selectividad a cat/oil constante, lo cual indica que la desactivación del catalizador no modifica la selectividad del proceso puesto que, para un grado de conversión determinado, se obtiene el mismo rendimiento para diferentes tiempos de reacción.

En la figura 6.2 se ha representado la forma de las curvas OPE para diferentes tipos de productos: primario y/o secundario, inestable o estable (según participe o no en reacciones secundarias) (Corma & Wojciechowski, 1982 [b]).

**Figura 6.2** Tipos de OPE. Comportamiento de productos.



(1) Primario estable

(3) Primario + Secundario estable

(5) Secundario estable

(2) Secundario inestable

(4) Primario + Secundario inestable

(6) Secundario inestable

La pendiente en el origen de la curva OPE determina la selectividad inicial de dicho producto y representa la relación entre la velocidad inicial de formación del mismo y la velocidad inicial de desaparición del reactante. En el caso de un producto primario, dicha pendiente toma un valor no nulo, mientras que para los productos secundarios vale cero.

## 6.2 MODELO CINETICO DE CRAQUEO Y DESACTIVACION

Cuando se lleva a cabo el estudio cinético de un sistema que presenta desactivación, como sucede en el craqueo catalítico de hidrocarburos, aparece una complicación adicional ya que, en la expresión cinética, ha de tenerse en cuenta esta pérdida de actividad del catalizador. El efecto de la desactivación suele abordarse introduciendo en la ecuación cinética una función de desactivación cuyo valor disminuya a medida que aumenta el tiempo de utilización del catalizador o el nivel de coque depositado sobre el mismo.

Como ya se comentó en el apartado 1.2.3.1, el craqueo de parafinas se puede explicar considerando dos mecanismos de craqueo diferentes, uno monomolecular y otro bimolecular (Haag & Dessau, 1984; Corma & col., 1985 [c]; Shertukde & col., 1992), cuya contribución relativa va a depender de las condiciones de reacción y de la naturaleza del catalizador.

Algunos investigadores (Groten, 1991; Groten & Wojciechowski, 1993; Zhao & col., 1993 [a]) han considerado ambos mecanismos en la expresión cinética y concluyen que, en el caso del craqueo de n-parafinas, el término cinético correspondiente al mecanismo monomolecular es capaz de simular la contribución de los dos mecanismos, dentro de los límites del error experimental. Riekert & Zhou (1992) han establecido la contribución de los dos mecanismos en el craqueo de n-hexano y n-decano, observando que cuando la temperatura es superior a 400 °C puede utilizarse únicamente el término correspondiente al mecanismo monomolecular.

Por otra parte, a temperaturas inferiores a 400 °C se ha comprobado la existencia de un periodo de inducción atribuible a un mecanismo bimolecular de craqueo (Haag & col., 1991; Riekert & Zhou, 1992; Lukyanov & col., 1994). La inexistencia de este periodo de inducción en los datos experimentales de craqueo ha llevado a otros autores (Abbot & Wojciechowski, 1987 [a]; 1988 [b]; 1989 [a, b]) a considerar únicamente el mecanismo monomolecular.

Ante esta aceptación generalizada, desde el punto de vista cinético, de que el mecanismo de craqueo monomolecular puede simular el comportamiento global del catalizador, se ha hecho uso de una expresión cinética que refleje este tipo de craqueo para ajustar los datos experimentales de la presente investigación.

En el craqueo de parafinas se ha utilizado generalmente una cinética de pseudo-primer orden irreversible (Nace, 1969 [a, b]; Wang & col., 1979; Corma & col., 1982; 1984; 1985 [a]; 1987 [a]). Este modelo no tiene en cuenta la adsorción competitiva de reactantes y productos, y considera que la proporción de moléculas adsorbidas en la superficie catalítica es muy pequeña. Mientras que algunos autores (Wielers & col., 1991; Riekert & Zhou, 1992) admiten que esta suposición puede ser aplicada al craqueo de parafinas, en especial a elevadas temperaturas de reacción, otros (Abbot & Wojciechowski, 1987 [a]; 1988 [b]; 1989 [a, b]; Groten, 1991; Groten & Wojchiechowski, 1993) piensan que los términos de adsorción deben ser incluidos en las expresiones cinéticas de velocidad, mediante la utilización de isothermas de Langmuir.

Por otra parte, la pérdida de actividad del catalizador se puede abordar considerando dos modelos de desactivación que representan el comportamiento más frecuente en el craqueo de hidrocarburos. Uno de estos modelos relaciona la actividad únicamente con el tiempo que el catalizador ha estado sometido a las condiciones de operación y se denomina modelo con desactivación de tipo independiente. Según este modelo, basado en la teoría general del *Time On Stream* (Wojciechowski, 1974), la pérdida de actividad del catalizador con el tiempo viene expresada por:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_{md} \cdot \phi^m$$

donde  $k_{md}$  y  $m$  representan la constante y el orden global de desactivación, respectivamente. Sin embargo, en este modelo no se considera la composición de ninguna especie presente, ni siquiera la del coque, principal responsable de la desactivación.

Existen otros modelos, denominados modelos con desactivación de tipo dependiente, que sí tienen en cuenta la influencia de las concentraciones de especies presentes. El coque suele ser un producto secundario en el craqueo de parafinas y su rendimiento depende de la conversión. Por ello, parece lógico pensar que la velocidad de desactivación no va a depender sólo del tiempo de reacción, sino también del grado de conversión. Los modelos propuestos por Froment & Bischoff (1961), que consideran la actividad en función del nivel de coque depositado sobre el catalizador, han sido probados anteriormente con resultados satisfactorios, y resultan más adecuados que el modelo que incorpora desactivación independiente (Corma & col., 1994 [b, c]).

En general, el ajuste de los datos experimentales obtenidos en el craqueo catalítico de parafinas se ha llevado a cabo considerando que la reacción principal transcurre a través de una cinética de pseudo-primer orden y que la actividad del catalizador viene descrita mediante un modelo de desactivación de tipo independiente (Nace, 1969 [a, b]; Corma & col., 1984; 1985 [a]; 1987 [a]). Sin embargo, los ajustes obtenidos no eran siempre satisfactorios. La utilización del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, propuesto por Abbot & Wojciechowski (1987 [a]), junto al mismo modelo de desactivación independiente produce una mejora en el ajuste de los datos experimentales de conversión frente al tiempo. Según estos autores, esta mejora es consecuencia de la incorporación de los efectos de adsorción en la ecuación cinética. Sin embargo, si se considera que el modelo de desactivación utilizado no es consistente con una cinética en la que se contempla que las olefinas están fuertemente adsorbidas, dada la importancia que tienen estos productos en la desactivación del catalizador, puede pensarse que la mejora obtenida en el ajuste es debida, en gran medida, a la incorporación de un parámetro más de ajuste en la ecuación cinética, y no a la mayor validez de este modelo.

Por todo ello, en la presente investigación se ha utilizado una ecuación cinética de pseudo-primer orden y un modelo de desactivación de tipo dependiente para el ajuste de los datos experimentales correspondientes al craqueo de parafinas, ya que se ha demostrado que la combinación de ambos modelos proporciona resultados satisfactorios (Corma & col., 1994 [b, c]).

### 6.2.1 MODELO CINETICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

La cinética de pseudo-primer orden irreversible utilizada 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:

$$r_i = k'_i \cdot C_S \cdot C_A$$

donde:

$k'_i$	Constante cinética individual de la i-ésima reacción
$C_S$	Concentración de centros activos del catalizador, accesibles en un instante dado
$C_A$	Concentración de reactante en la fase gas

y en la que no se tienen en cuenta los aspectos relativos a la adsorción.

Esta ecuación puede ser descrita en términos de actividad teniendo en cuenta que:

$$\phi = \frac{C_S}{C_{S_0}}$$

donde  $C_{S_0}$  es la concentración inicial de centros activos del catalizador. Así:

$$r_i = k'_i \cdot C_{S_0} \cdot C_A \cdot \phi = k_i \cdot C_A \cdot \phi$$

La desaparición global del reactante vendrá dada por:

$$r_A = \sum_i^R v_{iA} \cdot r_i$$

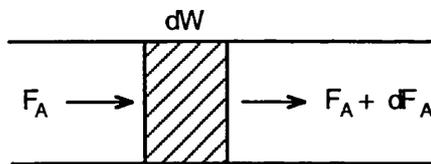
donde los coeficientes estequiométricos  $\nu_{iA}$  tienen todos el valor de -1, ya que las reacciones consideradas son monomoleculares. Con ello:

$$-r_A = \sum_i^R r_i = \sum_i^R k_i \cdot C_A \cdot \phi = k_t \cdot C_A \cdot \phi$$

donde  $k_t$  representa la constante cinética global aparente.

Si los experimentos se realizan en un reactor integral, donde se supone que el régimen de circulación se aproxima al ideal de flujo de pistón, se puede obtener una relación entre el grado de conversión y las variables de operación aplicando un balance microscópico de materia a un elemento diferencial de reactor (figura 6.3).

**Figura 6.3** Balance microscópico de materia (Elemento diferencial de reactor).



Se cumple que:

$$dF_A = r_A \cdot dW$$

donde:

$F_A$	Caudal molar de reactante en una sección del reactor
$W$	Masa total de catalizador

Además, si definimos  $X$  como el grado de conversión total, el caudal molar de reactante en una sección cualquiera del reactor vendrá dado por:

$$F_A = F_{A0} \cdot (1 - X)$$

donde  $F_{A0}$  es el caudal molar de reactante a la entrada del reactor.

Derivando esta expresión:

$$dF_A = - F_{A0} \cdot dX$$

e igualando con el balance de materia microscópico y reordenando, se obtiene:

$$- r_A = F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW}$$

En sistemas con desactivación resulta más adecuado definir esta expresión en derivadas parciales, dada la variación que experimenta con el tiempo la velocidad de reacción en cada punto del reactor. Así pues:

$$- r_A = F_{A0} \cdot \frac{\partial X}{\partial W}$$

Por otra parte, se ha de tener en cuenta la variación de volumen originada por la propia reacción. Para el caso de un reactor isotermo e isóbaro, y suponiendo comportamiento de gas ideal, el caudal volumétrico total del gas en el interior del reactor viene dado por (Levenspiel, 1972):

$$Q_V = Q_{V0} \cdot (1 + \varepsilon \cdot X)$$

donde:

$Q_{V0}$	Caudal volumétrico total de gas a la entrada del reactor
$\varepsilon$	Coefficiente de expansión volumétrico

Así pues, la concentración de reactante en la fase gas se puede relacionar con la concentración a la entrada del reactor, el grado de conversión total y el factor de expansión, obteniéndose:

$$C_A = C_{A0} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)}$$

Para el caso de una cinética de pseudo-primer orden resulta:

$$F_{A0} \cdot \frac{\partial X}{\partial W} = k_t \cdot C_A \cdot \phi$$

y teniendo en cuenta la expresión de  $C_A$  y reordenando, se obtiene:

$$\frac{\partial X}{\partial \left( \frac{W \cdot C_{A0}}{F_{A0}} \right)} = k_t \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \cdot \phi$$

Por analogía con el tiempo espacial ( $\tau = V/Q_{V0} = V \cdot C_{A0}/F_{A0}$ ) utilizado en sistemas homogéneos, en sistemas heterogéneos se define un tiempo de contacto ( $\tau$ ) como:

$$\tau = \frac{W \cdot C_{A0}}{F_{A0}} \quad (\text{kg cat.s.m}^{-3})$$

Combinando estas dos últimas expresiones resulta:

$$\boxed{\frac{\partial X}{\partial \tau} = k_t \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \cdot \phi} \quad (1)$$

### 6.2.2 MODELO CON DESACTIVACION DE TIPO DEPENDIENTE, BASADO EN LA CANTIDAD DE COQUE DEPOSITADO

En este modelo, desarrollado por Froment & Bischoff (Froment & Bischoff, 1961; Froment, 1980), se relaciona la actividad ( $\phi$ ) con el contenido de coque en el catalizador ( $C_C$ ) mediante una serie de expresiones empíricas de la forma:

$$\phi = 1 - \alpha \cdot C_C$$

$$\phi = (1 - \alpha \cdot C_C)^2$$

$$\phi = \frac{1}{1 - \alpha \cdot C_C}$$

$$\phi = \frac{1}{(1 - \alpha \cdot C_C)^2}$$

$$\phi = \exp(\alpha \cdot C_C)$$

donde  $\alpha$  es una constante. Se comprobó experimentalmente que con esta última relación se obtenían mejores resultados (Paw & Froment, 1975; Dumez & Froment, 1976).

La ecuación de velocidad para la formación de coque puede expresarse como:

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = r_C^o \cdot \phi$$

donde  $r_C^o$  es la velocidad inicial de formación de coque en ausencia de desactivación y depende de la concentración de especies productoras de coque.

La expresión de la variación de la actividad con el tiempo se puede obtener derivando, respecto a esta variable, las ecuaciones empíricas propuestas anteriormente, teniendo en cuenta la ecuación de velocidad para la formación de coque. Las ecuaciones de desactivación obtenidas son idénticas en cuanto a la forma, y sólo varían en el valor del exponente que afecta a la actividad. Por ello, se puede considerar una ecuación de desactivación general de la forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\alpha \cdot r_C^o \cdot \phi^m$$

donde  $m$  representa el orden de desactivación.

Dado que  $r_C^0$  es la velocidad inicial de formación de coque y que depende de la concentración de olefinas, productos de reacción responsables de la formación de éste, podemos escribir la siguiente expresión en función del grado de conversión:

$$r_C^0 = k_d \cdot X$$

si consideramos el caso más sencillo, esto es, una cinética de pseudo-primer orden para la formación de coque.

Combinando estas dos últimas expresiones se obtiene:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - k_{md} \cdot X \cdot \phi^m \quad (2)$$

donde  $k_{md}$  engloba el producto de las constantes  $\alpha$  y  $k_d$ , y representa la constante de desactivación.

### 6.2.3 AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES DEL GRADO DE CONVERSION

La combinación del modelo cinético de pseudo-primer orden (ecuación 1) con el modelo de desactivación dependiente (ecuación 2) genera un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Este complejo sistema se ha resuelto siguiendo un procedimiento descrito en la bibliografía (Hatcher, 1985), consistente en resolver de forma acoplada el modelo cinético por un procedimiento de Runge-Kutta de 4º orden, y la ecuación de desactivación por incrementos finitos.

Además, en las ecuaciones (1) y (2),  $X$  representa el grado de conversión instantáneo. Sin embargo, en este trabajo se han obtenido valores de grados de conversión medios ( $\bar{X}$ ), ya que se prolongaba la reacción durante un cierto tiempo con el fin de acumular suficiente muestra de reacción para determinar, mediante su análisis, los

rendimientos de productos. Por ello, al modelo matemático anterior hemos de añadir la expresión para calcular conversiones medias a partir de conversiones instantáneas:

$$\bar{X} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} X \cdot dt \quad (3)$$

Se pueden obtener los parámetros cinéticos y de desactivación ( $k_t$ ,  $k_{md}$  y  $m$ ) correspondientes a cada catalizador si se realiza un ajuste de los datos obtenidos al modelo propuesto (ecuaciones (1)-(3)). El ajuste se ha realizado a través de una técnica de regresión no lineal multiparamétrica (algoritmo de Marquardt), minimizando la suma de las desviaciones, elevadas al cuadrado, entre los valores experimentales de la conversión y los valores predichos por el modelo.

### 6.3 PRESENTACION DE RESULTADOS

En este apéndice aparecen las tablas correspondientes a los rendimientos de los distintos productos obtenidos en el craqueo de n-heptano sobre cada una de las zeolitas empleadas en esta investigación, para cada relación cat/oil y cada tiempo de alimentación.

También se presentan en este apéndice las tablas correspondientes a los rendimientos de los distintos productos obtenidos en el craqueo de otras parafinas, como n-decano y n-dodecano, así como de los compuestos nafténicos, tetralina y cis-decalina, sobre la zeolita MCM-22.

A partir de estos valores, y aplicando el procedimiento descrito en el apéndice 6.1, se han construido las curvas de selectividad para cada producto de reacción y para cada tipo de reactante utilizado, las cuales se muestran en el apartado 4.2.1, para el caso concreto del craqueo de n-heptano.

**Tabla 6.1** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita USY (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.05	0.09	0.14	0.21	0.27
Etileno	0.09	0.16	0.25	0.38	0.46
Etano	0.06	0.11	0.18	0.27	0.36
Propileno	0.78	1.31	1.83	2.32	2.50
Propano	0.66	1.05	1.56	2.04	2.50
i-Butano	0.66	1.12	1.54	2.07	2.42
i-Buteno	0.20	0.33	0.40	0.47	0.45
n-Butano	0.21	0.34	0.48	0.62	0.73
n-Butenos	0.21	0.31	0.45	0.57	0.63
i-Pentano	0.07	0.10	0.15	0.22	0.33
n-Pentano	0.02	0.04	0.05	0.07	0.07
n-Pentenos	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04
i-Pentenos	0.02	0.03	0.06	0.08	0.09
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	0.01	0.02	0.02
2-MetilPentano	0.01	0.01	0.03	0.04	0.06
3-MetilPentano	-	0.01	0.02	0.03	0.04
n-Hexano	-	-	-	0.01	0.01
Hexenos	-	-	-	-	-
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.0116	0.02	0.03
Benceno	-	-	-	-	-
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
3-MetilHexano	0.03	0.05	0.06	0.08	0.10
Heptenos	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Tolueno	0.01	0.02	0.03	0.05	0.09
EtilBenceno	-	-	-	-	-
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.02	0.04	0.05
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	0.03	0.03	0.07	0.09	0.14
Conversión media (%)	1.63	2.66	3.83	5.05	5.98

\* Rendimiento máxico

**Tabla 6.2** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita USY (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.05	0.08	0.12	0.19	0.34
Etileno	0.09	0.14	0.21	0.31	0.51
Etano	0.07	0.10	0.16	0.22	0.37
Propileno	1.23	1.71	2.15	2.55	2.65
Propano	1.11	1.52	1.95	2.62	3.04
i-Butano	1.11	1.51	2.00	2.55	3.30
i-Buteno	0.31	0.39	0.45	0.50	0.44
n-Butano	0.34	0.46	0.59	0.73	0.77
n-Butenos	0.31	0.43	0.54	0.63	0.63
i-Pentano	0.10	0.14	0.20	0.28	0.38
n-Pentano	0.04	0.05	0.07	0.07	0.08
n-Pentenos	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04
i-Pentenos	0.03	0.04	0.06	0.07	0.07
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	0.01	0.01	0.02	0.03
2-MetilPentano	0.02	0.02	0.04	0.05	0.08
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
n-Hexano	-	-	-	0.01	0.01
Hexenos	-	-	-	-	-
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04
Benceno	-	-	0.01	-	0.01
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	0.06	0.08	0.12	0.15	0.18
2,3-DimetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
3-MetilHexano	0.05	0.07	0.01	0.14	0.17
Heptenos	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Tolueno	0.02	0.03	0.04	0.07	0.14
EtilBenceno	-	-	-	-	-
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06
o-Xileno	-	-	0.01	0.02	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	0.07	0.08	0.09	0.17	0.28
Conversión media (%)	2.63	3.65	4.75	6.10	7.27

\* Rendimiento máxico

**Tabla 6.3** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ZSM-5 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.02	0.06	0.16	0.27	0.44
Etileno	0.12	0.26	0.59	1.24	2.49
Etano	0.09	0.20	0.47	0.76	1.23
Propileno	0.41	0.94	2.00	3.96	7.22
Propano	0.38	0.98	2.09	4.75	11.39
i-Butano	0.04	0.07	0.22	0.50	1.75
i-Buteno	0.11	0.35	0.63	1.15	1.75
n-Butano	0.12	0.46	0.74	1.76	4.06
n-Butenos	0.10	0.32	0.66	1.29	2.36
i-Pentano	0.01	0.02	0.03	0.07	0.24
n-Pentano	0.02	0.05	0.10	0.25	0.57
n-Pentenos	0.02	0.05	0.10	0.18	0.41
i-Pentenos	0.04	0.10	0.20	0.42	0.94
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	0.02	0.05
2-MetilPentano	-	-	-	0.02	0.06
3-MetilPentano	-	-	-	-	0.01
n-Hexano	-	-	-	0.04	0.12
Hexenos	-	-	-	0.07	0.28
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
Benceno	-	-	-	0.02	0.06
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	-	-	-	-	0.03
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	-	-	0.02
Heptenos	-	-	0.01	0.02	0.05
Tolueno	-	-	-	0.03	0.16
EtilBenceno	-	-	-	-	0.03
m-, p-Xilenos	-	-	-	0.02	0.09
o-Xileno	-	-	-	-	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	-	0.08
n-Decano	-	-	-	0.01	0.02
Coque*	-	-	0.01	0.01	0.03
Conversión media (%)	0.68	1.81	3.68	7.90	17.40

\* Rendimiento máscico

**Tabla 6.4** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ZSM-5 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.02	0.11	0.20	0.37	0.73
Etileno	0.24	0.43	0.90	2.09	4.20
Etano	0.18	0.38	0.64	1.17	2.02
Propileno	0.70	1.54	3.26	6.23	10.51
Propano	0.72	1.50	3.61	7.92	19.17
i-Butano	0.06	0.18	0.42	0.96	3.10
i-Buteno	0.25	0.50	0.92	1.75	2.75
n-Butano	0.28	0.70	1.45	2.79	6.54
n-Butenos	0.28	0.49	0.99	1.90	3.16
i-Pentano	0.02	0.03	0.13	0.13	0.45
n-Pentano	0.03	0.07	0.40	0.40	0.92
n-Pentenos	0.04	0.08	0.29	0.29	0.62
i-Pentenos	0.06	0.15	0.68	0.68	1.43
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	0.03	0.09
2-MetilPentano	-	-	-	0.03	0.11
3-MetilPentano	-	-	-	-	0.04
n-Hexano	-	-	0.02	0.07	0.19
Hexenos	-	-	-	0.17	0.47
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	-	0.02
Benceno	-	-	-	0.04	0.10
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	0.01
2-MetilHexano	-	-	-	0.01	0.04
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	-	0.02	0.03
Heptenos	-	-	0.01	0.03	0.11
Tolueno	-	-	0.02	0.06	0.35
EtilBenceno	-	-	-	0.03	0.21
m-, p-Xilenos	-	-	-	0.02	0.09
o-Xileno	-	-	-	-	0.07
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	-	0.20
n-Decano	-	-	-	0.01	0.02
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	1.34	2.86	6.11	12.81	28.05

\* Rendimiento máscico

Tabla 6.5 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ZSM-5 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.11	0.22	0.46	0.79	1.21
Etileno	0.70	1.80	3.42	5.76	6.66
Etano	0.55	1.05	1.66	2.40	3.35
Propileno	2.52	5.22	9.13	12.22	11.70
Propano	3.05	6.95	13.54	23.25	34.88
i-Butano	0.35	0.86	1.88	3.56	6.83
i-Buteno	0.80	1.55	2.57	3.30	3.91
n-Butano	1.16	2.25	4.00	6.90	9.75
n-Butenos	0.85	1.73	2.83	3.76	4.40
i-Pentano	0.04	0.10	0.26	0.49	0.92
n-Pentano	0.15	0.34	0.69	1.10	1.80
n-Pentenos	0.12	0.26	0.48	0.69	0.78
i-Pentenos	0.25	0.59	1.12	1.61	1.8
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	0.02	0.06	0.10	0.19
2-MetilPentano	-	0.02	0.07	0.14	0.27
3-MetilPentano	-	-	0.02	0.05	0.11
n-Hexano	-	0.06	0.14	0.24	0.35
Hexenos	-	0.10	0.34	0.59	0.87
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.02	0.03	0.04
Benceno	-	0.03	0.07	0.13	0.32
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	0.02	0.04
2-MetilHexano	-	-	0.03	0.06	0.08
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	0.03	0.04	0.07
Heptenos	0.01	0.02	0.06	0.11	0.19
Tolueno	-	0.04	0.14	0.40	1.53
EtilBenceno	-	-	0.04	0.09	0.29
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.13	0.40	1.42
o-Xileno	-	-	0.02	0.09	0.36
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	0.07	0.28	0.83
n-Decano	-	-	0.01	0.01	0.03
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	4.99	10.06	20.68	33.19	48.15

\* Rendimiento mássico

Tabla 6.6 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita beta (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.06	0.12	0.19	0.28	0.39
Etileno	0.15	0.28	0.43	0.63	0.87
Etano	0.06	0.11	0.17	0.26	0.43
Propileno	1.37	2.26	3.14	4.54	5.30
Propano	1.57	2.56	3.49	5.06	6.10
i-Butano	1.00	1.60	2.20	3.15	3.80
i-Buteno	0.56	0.90	1.20	1.60	1.94
n-Butano	0.59	0.97	1.34	1.95	2.31
n-Butenos	0.43	0.72	1.01	1.49	1.81
i-Pentano	0.15	0.23	0.33	0.45	0.64
n-Pentano	0.09	0.15	0.21	0.36	0.43
n-Pentenos	0.04	0.07	0.10	0.15	0.20
i-Pentenos	0.08	0.14	0.20	0.32	0.41
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	0.01
2,3-DimetilButano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
2-MetilPentano	0.02	0.03	0.04	0.07	0.09
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04
n-Hexano	0.04	0.05	0.07	0.10	0.11
Hexenos	0.03	0.05	0.06	0.10	0.13
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Benceno	-	-	-	0.01	0.01
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
2-MetilHexano	0.05	0.08	0.11	0.15	0.17
2,3-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
3-MetilHexano	0.03	0.05	0.06	0.09	0.10
Heptenos	0.02	0.03	0.04	0.06	0.07
Tolueno	0.02	0.04	0.05	0.08	0.12
EtilBenceno	-	-	0.01	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.02	0.03	0.05	0.08	0.12
o-Xileno	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.03	0.03	0.05	0.08	0.11
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.01	0.01	0.02	0.04
Conversión media (%)	3.33	5.49	7.54	10.92	13.34

\* Rendimiento mássico

**Tabla 6.7** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita beta (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.09	0.17	0.25	0.36	0.48
Etileno	0.35	0.55	0.74	0.96	1.12
Etano	0.11	0.17	0.27	0.37	0.54
Propileno	2.95	4.42	5.64	6.88	6.79
Propano	3.47	5.09	6.75	8.28	8.44
i-Butano	2.20	3.14	4.16	5.30	5.51
i-Buteno	1.16	1.62	1.97	2.10	2.13
n-Butano	1.28	1.87	2.50	3.10	3.11
n-Butenos	0.96	1.46	2.05	2.49	2.52
i-Pentano	0.31	0.43	0.59	0.74	0.89
n-Pentano	0.20	0.35	0.46	0.56	0.55
n-Pentenos	0.10	0.15	0.22	0.33	0.34
i-Pentenos	0.19	0.31	0.44	0.62	0.62
2,2-DimetilButano	-	-	0.01	0.01	0.01
2,3-DimetilButano	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04
2-MetilPentano	0.04	0.07	0.09	0.13	0.14
3-MetilPentano	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
n-Hexano	0.07	0.10	0.13	0.17	0.17
Hexenos	0.06	0.09	0.13	0.18	0.19
2,2-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
Benceno	-	0.01	0.01	0.02	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
2-MetilHexano	0.11	0.17	0.20	0.23	0.22
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.07	0.10	0.12	0.14	0.13
Heptenos	0.04	0.06	0.08	0.09	0.10
Tolueno	0.04	0.06	0.09	0.13	0.15
EtilBenceno	-	0.01	0.01	0.02	0.02
m-, p-Xilenos	0.04	0.07	0.12	0.17	0.18
o-Xileno	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.04	0.07	0.10	0.14	0.15
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	7.25	10.71	14.20	16.57	17.08

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.8** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita beta (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.18	0.26	0.40	0.54	0.63
Etileno	0.59	0.80	0.99	1.24	1.37
Etano	0.13	0.21	0.34	0.42	0.55
Propileno	4.90	5.80	6.70	6.89	6.44
Propano	5.71	7.08	8.47	9.25	9.35
i-Butano	3.50	4.30	5.48	6.14	6.62
i-Buteno	1.88	2.04	2.22	2.25	2.26
n-Butano	2.11	2.64	3.16	3.41	3.37
n-Butenos	1.73	2.18	2.62	2.78	2.81
i-Pentano	0.49	0.63	0.79	0.90	1.06
n-Pentano	0.41	0.52	0.62	0.63	0.60
n-Pentenos	0.18	0.25	0.33	0.37	0.38
i-Pentenos	0.36	0.49	0.65	0.72	0.73
2,2-DimetilButano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
2,3-DimetilButano	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05
2-MetilPentano	0.07	0.10	0.13	0.16	0.17
3-MetilPentano	0.03	0.04	0.06	0.07	0.07
n-Hexano	0.11	0.15	0.17	0.19	0.17
Hexenos	0.11	0.13	0.16	0.19	0.18
2,2-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
2,4-DimetilPentano	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
2-MetilHexano	0.19	0.22	0.24	0.24	0.22
2,3-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.11	0.13	0.15	0.15	0.13
Heptenos	0.07	0.09	0.10	0.11	0.11
Tolueno	0.07	0.10	0.14	0.19	0.24
EtilBenceno	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03
m-, p-Xilenos	0.09	0.14	0.21	0.22	0.26
o-Xileno	0.02	0.04	0.05	0.06	0.07
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.09	0.12	0.18	0.19	0.21
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	12.12	15.09	18.62	20.64	21.06

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.9** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita mordenita (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.03	0.05	0.09	0.11	0.20
Etileno	0.15	0.22	0.29	0.33	0.45
Etano	0.05	0.08	0.13	0.17	0.30
Propileno	2.51	3.47	3.82	3.32	2.74
Propano	2.11	2.88	3.23	2.98	2.38
i-Butano	2.20	2.91	3.17	2.82	2.15
i-Buteno	0.72	0.97	1.06	0.92	0.74
n-Butano	0.57	0.79	0.91	0.87	0.72
n-Butenos	0.50	0.74	0.87	0.81	0.71
i-Pentano	0.19	0.24	0.26	0.25	0.19
n-Pentano	0.08	0.10	0.11	0.10	0.08
n-Pentenos	0.05	0.08	0.09	0.08	0.07
i-Pentenos	0.12	0.17	0.20	0.16	0.13
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	0.01	0.01	0.01	-
2-MetilPentano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
n-Hexano	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Hexenos	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Benceno	-	0.01	0.01	0.01	-
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04
2,3-DimetilPentano	-	0.01	0.01	-	-
3-MetilHexano	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Tolueno	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
EtilBenceno	-	-	0.01	-	-
m-, p-Xilenos	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.01	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.01	0.04	0.01	-
Conversión media (%)	4.83	6.61	7.40	6.65	5.44

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.10** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita mordenita (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.05	0.10	0.15	0.19	0.33
Etileno	0.27	0.41	0.49	0.56	0.75
Etano	0.07	0.15	0.21	0.27	0.44
Propileno	4.50	5.58	4.80	4.15	3.03
Propano	3.85	5.06	4.52	4.03	3.04
i-Butano	3.99	4.99	4.20	3.53	2.55
i-Buteno	1.21	1.49	1.23	1.06	0.77
n-Butano	1.08	1.40	1.26	1.15	0.90
n-Butenos	0.92	1.27	1.14	1.04	0.81
i-Pentano	0.38	0.46	0.40	0.35	0.26
n-Pentano	0.15	0.18	0.16	0.14	0.11
n-Pentenos	0.10	0.14	0.12	0.10	0.08
i-Pentenos	0.22	0.33	0.26	0.22	0.18
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
2-MetilPentano	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03
3-MetilPentano	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
n-Hexano	0.04	0.05	0.04	0.03	0.02
Hexenos	0.07	0.10	0.08	0.04	0.02
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Benceno	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	0.07	0.09	0.07	0.07	0.06
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
3-MetilHexano	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02
Heptenos	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Tolueno	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04
EtilBenceno	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03
o-Xileno	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	8.86	11.34	9.87	8.63	6.63

\* Rendimiento másico

Tabla 6.11 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita mordenita (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.08	0.11	0.16	0.24	0.46
Etileno	0.45	0.58	0.68	0.80	1.04
Etano	0.11	0.16	0.23	0.34	0.60
Propileno	6.38	6.97	6.25	5.41	3.66
Propano	6.11	7.31	6.90	6.37	4.72
i-Butano	6.15	7.02	6.18	5.62	3.72
i-Buteno	1.63	1.76	1.56	1.38	0.91
n-Butano	1.67	2.03	1.91	1.86	1.38
n-Butenos	1.39	1.68	1.57	1.44	1.02
i-Pentano	0.65	0.72	0.64	0.60	0.43
n-Pentano	0.25	0.26	0.24	0.22	0.16
n-Pentenos	0.16	0.18	0.17	0.15	0.11
i-Pentenos	0.34	0.44	0.40	0.35	0.25
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02
2-MetilPentano	0.08	0.10	0.08	0.07	0.05
3-MetilPentano	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02
n-Hexano	0.06	0.07	0.06	0.05	0.03
Hexenos	0.13	0.15	0.13	0.11	0.07
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Benceno	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	-	0.01	-
2-MetilHexano	0.12	0.11	0.10	0.10	0.08
2,3-DimetilPentano	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
3-MetilHexano	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03
Heptenos	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
Tolueno	0.07	0.09	0.09	0.08	0.07
EtilBenceno	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.05	0.07	0.07	0.06	0.05
o-Xileno	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	13.48	15.53	14.15	12.96	9.35

\* Rendimiento mássico

Tabla 6.12 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	0.04	0.17	0.33
Etileno	0.15	0.21	0.35	0.61	1.30
Etano	0.14	0.28	0.47	0.80	1.41
Propileno	1.35	1.70	2.40	2.86	4.57
Propano	1.02	1.46	2.17	2.89	6.27
i-Butano	0.92	1.05	1.28	1.50	1.98
i-Buteno	0.38	0.51	0.72	0.90	1.55
n-Butano	0.40	0.60	0.86	1.13	2.46
n-Butenos	0.31	0.49	0.76	1.01	1.92
i-Pentano	0.08	0.09	0.13	0.14	0.24
n-Pentano	0.04	0.05	0.08	0.10	0.21
n-Pentenos	0.02	0.04	0.07	0.11	0.20
i-Pentenos	0.05	0.10	0.16	0.23	0.59
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
2-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
n-Hexano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04
Hexenos	0.02	0.03	0.05	0.07	0.16
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
Benceno	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.02
2-MetilHexano	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Heptenos	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Tolueno	0.01	0.01	0.02	0.03	0.08
EtilBenceno	-	-	-	-	0.01
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.01	0.02	0.08
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	0.01	0.05
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.01	0.03	0.03	0.04
Conversión media (%)	2.50	3.38	4.80	6.21	11.54

\* Rendimiento mássico

**Tabla 6.13** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	0.02	0.07	0.25	0.57
Etileno	0.20	0.29	0.49	0.96	2.34
Etano	0.20	0.39	0.65	1.16	2.38
Propileno	2.04	2.81	3.79	5.27	8.33
Propano	1.93	2.65	3.83	5.86	12.29
i-Butano	1.63	1.89	2.16	2.49	3.94
i-Buteno	0.65	0.87	1.15	1.55	2.30
n-Butano	0.72	1.07	1.53	2.45	4.59
n-Butenos	0.73	0.96	1.38	1.97	2.91
i-Pentano	0.14	0.17	0.21	0.27	0.44
n-Pentano	0.07	0.10	0.14	0.23	0.41
n-Pentenos	0.06	0.09	0.13	0.22	0.46
i-Pentenos	0.14	0.20	0.32	0.52	0.97
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	0.01
2,3-DimetilButano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.12
2-MetilPentano	0.02	0.03	0.03	0.05	0.08
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
n-Hexano	0.02	0.02	0.03	0.05	0.09
Hexenos	0.03	0.05	0.08	0.14	0.33
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.02
Benceno	0.01	0.02	0.02	0.03	0.06
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
2-MetilHexano	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04
Heptenos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
Tolueno	0.02	0.03	0.05	0.08	0.20
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.02
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.18
o-Xileno	-	-	0.01	0.02	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	0.01	0.03	0.17
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	4.44	5.94	8.11	11.75	21.27

\* Rendimiento máscico

**Tabla 6.14** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.1000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.01	0.05	0.21	0.43	0.92
Etileno	0.29	0.49	1.03	1.91	3.28
Etano	0.23	0.54	1.05	1.90	3.40
Propileno	3.21	3.71	5.43	8.09	8.95
Propano	2.90	4.04	6.34	10.67	18.76
i-Butano	2.24	2.53	3.12	4.20	5.85
i-Buteno	0.92	1.15	1.60	2.15	2.70
n-Butano	1.09	1.55	2.48	4.13	6.67
n-Butenos	1.04	1.38	2.04	2.77	3.41
i-Pentano	0.21	0.27	0.37	0.49	0.74
n-Pentano	0.10	0.15	0.22	0.35	0.57
n-Pentenos	0.09	0.13	0.21	0.35	0.56
i-Pentenos	0.22	0.31	0.51	0.81	1.12
2,2-DimetilButano	-	-	-	0.01	0.01
2,3-DimetilButano	0.01	0.02	0.04	0.09	0.20
2-MetilPentano	0.03	0.04	0.06	0.08	0.12
3-MetilPentano	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06
n-Hexano	0.03	0.04	0.05	0.08	0.12
Hexenos	0.05	0.08	0.13	0.23	0.40
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.02	0.02
Benceno	0.02	0.02	0.04	0.05	0.12
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.0186	0.03	0.03
2-MetilHexano	0.05	0.06	0.0724	0.08	0.07
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
Heptenos	0.02	0.02	0.03	0.05	0.07
Tolueno	0.04	0.05	0.08	0.14	0.38
EtilBenceno	-	-	0.01	0.01	0.04
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.04	0.10	0.28
o-Xileno	0.01	0.01	0.02	0.04	0.12
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	0.01	0.03	0.10	0.31
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	6.54	8.42	12.53	19.34	29.10

\* Rendimiento máscico

Tabla 6.15 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita CIT-1 (cat/oil = 0.0063).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	-	0.09	0.16
Etileno	0.10	0.15	0.23	0.36	0.53
Etano	0.08	0.12	0.17	0.26	0.37
Propileno	1.35	2.28	2.99	4.08	4.93
Propano	1.32	2.18	2.79	3.59	4.39
i-Butano	1.26	2.11	2.80	3.64	4.46
i-Buteno	0.39	0.62	0.75	0.91	0.98
n-Butano	0.41	0.67	0.89	1.14	1.45
n-Butenos	0.29	0.50	0.66	0.92	1.20
i-Pentano	0.11	0.18	0.22	0.28	0.32
n-Pentano	0.05	0.08	0.09	0.10	0.11
n-Pentenos	0.04	0.06	0.07	0.09	0.11
i-Pentenos	0.07	0.13	0.14	0.18	0.21
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
2-MetilPentano	0.02	0.04	0.05	0.06	0.08
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
n-Hexano	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04
Hexenos	0.03	0.04	0.06	0.08	0.09
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
2-MetilHexano	0.04	0.06	0.08	0.11	0.17
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.03	0.05	0.06	0.09	0.13
Heptenos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05
Tolueno	0.02	0.03	0.04	0.06	0.09
EtilBenceno	-	-	0.01	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.01	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.02	0.03	0.04	0.06
Conversión media (%)	2.94	4.90	6.08	8.36	10.31

\* Rendimiento másico

Tabla 6.16 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita CIT-1 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	0.02	0.09	0.17
Etileno	0.15	0.26	0.35	0.43	0.58
Etano	0.08	0.14	0.20	0.26	0.38
Propileno	2.83	4.08	5.03	5.74	5.71
Propano	2.90	3.95	4.82	5.51	6.20
i-Butano	2.78	3.65	4.82	5.68	6.20
i-Buteno	0.79	0.99	1.10	1.16	1.20
n-Butano	0.89	1.21	1.50	1.73	1.96
n-Butenos	0.60	0.87	1.14	1.32	1.48
i-Pentano	0.24	0.32	0.39	0.45	0.48
n-Pentano	0.10	0.13	0.14	0.15	0.17
n-Pentenos	0.08	0.10	0.12	0.13	0.13
i-Pentenos	0.14	0.19	0.23	0.26	0.27
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
2-MetilPentano	0.05	0.07	0.09	0.10	0.12
3-MetilPentano	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06
n-Hexano	0.04	0.05	0.05	0.06	0.07
Hexenos	0.06	0.08	0.09	0.12	0.13
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
Benceno	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
2-MetilHexano	0.07	0.10	0.13	0.17	0.23
2,3-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.06	0.08	0.10	0.13	0.18
Heptenos	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
Tolueno	0.04	0.07	0.09	0.12	0.16
EtilBenceno	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
m-, p-Xilenos	0.03	0.04	0.05	0.05	0.11
o-Xileno	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.03	0.04	0.05	0.06	0.10
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	6.29	8.47	10.73	12.44	13.73

\* Rendimiento másico

Tabla 6.17 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita CIT-1 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	0.03	0.11	0.19
Etileno	0.18	0.33	0.44	0.63	0.81
Etano	0.07	0.16	0.22	0.35	0.47
Propileno	3.17	5.36	6.77	6.80	6.44
Propano	2.92	5.49	7.55	7.92	8.49
i-Butano	2.97	5.52	7.82	8.17	7.76
i-Buteno	0.86	1.23	1.37	1.38	1.39
n-Butano	1.01	1.81	2.33	2.48	2.81
n-Butenos	0.68	1.28	1.80	1.85	1.90
i-Pentano	0.27	0.49	0.64	0.72	0.60
n-Pentano	0.11	0.18	0.21	0.23	0.23
n-Pentenos	0.08	0.13	0.15	0.16	0.16
i-Pentenos	0.16	0.26	0.31	0.33	0.33
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.03	0.04	0.05	0.04
2-MetilPentano	0.06	0.11	0.14	0.16	0.14
3-MetilPentano	0.03	0.05	0.07	0.08	0.07
n-Hexano	0.04	0.07	0.08	0.09	0.08
Hexenos	0.06	0.12	0.15	0.16	0.15
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
Benceno	0.02	0.03	0.05	0.07	0.08
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
2-MetilHexano	0.08	0.14	0.19	0.24	0.28
2,3-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
3-MetilHexano	0.06	0.11	0.15	0.20	0.23
Heptenos	0.02	0.04	0.06	0.07	0.07
Tolueno	0.05	0.10	0.16	0.21	0.27
EtilBenceno	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
m-, p-Xilenos	0.03	0.06	0.09	0.11	0.17
o-Xileno	0.01	0.02	0.03	0.04	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.07	0.10	0.12	0.11
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	6.79	12.16	16.28	17.22	17.46

Rendimiento másico

Tabla 6.18 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita CIT-1 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	0.02	0.09	0.15	0.18
Etileno	0.36	0.60	0.76	0.92	1.00
Etano	0.12	0.22	0.27	0.37	0.51
Propileno	6.71	7.83	8.44	8.08	7.62
Propano	7.40	10.02	11.05	12.25	13.11
i-Butano	7.74	10.26	11.70	12.04	10.99
i-Buteno	1.40	1.50	1.51	1.52	1.52
n-Butano	2.40	3.18	3.66	3.98	4.39
n-Butenos	1.78	2.10	2.47	2.55	2.50
i-Pentano	0.76	1.00	1.06	0.94	0.71
n-Pentano	0.25	0.33	0.34	0.31	0.30
n-Pentenos	0.15	0.18	0.18	0.19	0.18
i-Pentenos	0.32	0.37	0.40	0.40	0.40
2,2-DimetilButano	0.01	0.01	0.01	0.01	-
2,3-DimetilButano	0.05	0.07	0.07	0.06	0.05
2-MetilPentano	0.17	0.22	0.24	0.22	0.18
3-MetilPentano	0.09	0.11	0.12	0.12	0.09
n-Hexano	0.09	0.12	0.13	0.12	0.11
Hexenos	0.15	0.18	0.20	0.19	0.17
2,2-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.01	-
2,4-DimetilPentano	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
Benceno	0.04	0.06	0.09	0.11	0.12
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
2-MetilHexano	0.19	0.25	0.29	0.34	0.34
2,3-DimetilPentano	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02
3-MetilHexano	0.15	0.20	0.25	0.29	0.28
Heptenos	0.06	0.07	0.08	0.09	0.07
Tolueno	0.15	0.25	0.33	0.40	0.45
EtilBenceno	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04
m-, p-Xilenos	0.09	0.15	0.25	0.28	0.27
o-Xileno	0.03	0.05	0.06	0.06	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.10	0.15	0.18	0.19	0.19
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	16.31	20.94	23.76	24.50	24.07

Rendimiento másico

**Tabla 6.19** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita SSZ-24 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	-	0.04	0.13
Etileno	0.11	0.20	0.30	0.33	0.43
Etano	0.08	0.13	0.19	0.23	0.30
Propileno	0.96	2.15	2.78	2.56	2.50
Propano	0.74	1.58	2.02	2.05	2.13
i-Butano	0.88	1.88	2.31	2.32	2.19
i-Buteno	0.28	0.57	0.68	0.68	0.64
n-Butano	0.21	0.42	0.53	0.57	0.58
n-Butenos	0.20	0.40	0.59	0.60	0.70
i-Pentano	0.06	0.13	0.17	0.20	0.20
n-Pentano	0.02	0.04	0.05	0.05	0.06
n-Pentenos	0.02	0.04	0.06	0.06	0.07
i-Pentenos	0.03	0.07	0.11	0.11	0.12
2,2-DimetilButano	-	-	-	0.01	-
2,3-DimetilButano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
2-MetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
n-Hexano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
Hexenos	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
Benceno	-	0.01	0.01	0.01	0.01
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.03	0.06	0.07	0.06	0.06
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
3-MetilHexano	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Tolueno	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.04	0.04
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	0.01	0.02	0.02	0.02
Conversión media (%)	1.90	4.02	5.15	5.21	5.27

Rendimiento máximo

**Tabla 6.20** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita SSZ-24 (cat/oil = 0.1000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	0.04	0.07	0.18
Etileno	0.15	0.24	0.37	0.42	0.57
Etano	0.08	0.13	0.20	0.25	0.36
Propileno	1.95	3.01	3.60	3.77	3.38
Propano	1.49	2.36	3.00	3.38	3.28
i-Butano	1.81	2.75	3.55	3.74	3.37
i-Buteno	0.53	0.76	0.87	0.84	0.80
n-Butano	0.38	0.64	0.80	0.92	0.91
n-Butenos	0.37	0.59	0.90	0.94	0.94
i-Pentano	0.12	0.19	0.32	0.33	0.31
n-Pentano	0.04	0.06	0.08	0.09	0.08
n-Pentenos	0.04	0.06	0.11	0.12	0.12
i-Pentenos	0.06	0.11	0.21	0.23	0.22
2,2-DimetilButano	-	-	0.01	0.01	0.01
2,3-DimetilButano	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
2-MetilPentano	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
n-Hexano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
Hexenos	0.03	0.05	0.06	0.07	0.07
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Benceno	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.05	0.07	0.08	0.09	0.08
2,3-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04
Heptenos	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
Tolueno	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.01	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	3.73	5.77	7.50	8.05	7.65

Rendimiento máximo

Tabla 6.21 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita SSZ-24 (cat/oil = 0.2000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	-	-	0.05	0.20	0.49
Etileno	0.31	0.39	0.48	0.77	1.28
Etano	0.11	0.17	0.26	0.49	0.87
Propileno	3.62	4.60	4.91	5.05	4.52
Propano	2.86	4.32	4.46	4.62	4.73
i-Butano	3.41	4.50	4.92	4.77	4.64
i-Buteno	0.88	1.02	0.94	0.90	0.80
n-Butano	0.76	1.20	1.22	1.26	1.32
n-Butenos	0.73	1.13	1.20	1.34	1.42
i-Pentano	0.30	0.55	0.61	0.67	0.67
n-Pentano	0.07	0.11	0.11	0.12	0.13
n-Pentenos	0.07	0.14	0.17	0.19	0.20
i-Pentenos	0.11	0.26	0.29	0.30	0.31
2,2-DimetilButano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2,3-DimetilButano	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
2-MetilPentano	0.04	0.07	0.07	0.07	0.08
3-MetilPentano	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
n-Hexano	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
Hexenos	0.06	0.08	0.09	0.10	0.09
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Benceno	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.01
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.09	0.12	0.11	0.11	0.11
2,3-DimetilPentano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
3-MetilHexano	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06
Heptenos	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Tolueno	0.03	0.05	0.06	0.07	0.09
EtilBenceno	-	0.01	0.01	0.01	0.01
m-, p-Xilenos	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05
o-Xileno	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.03	0.04	0.04	0.06
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	7.07	9.92	10.53	10.91	11.09

\* Rendimiento másico

Tabla 6.22 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-86 (cat/oil = 0.0031).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.05	0.14	0.27	0.54	0.82
Etileno	0.15	0.37	0.67	1.24	1.82
Etano	0.07	0.17	0.29	0.49	0.71
Propileno	0.72	1.38	2.16	2.90	3.50
Propano	0.77	1.37	2.03	2.23	2.14
i-Butano	0.38	0.62	0.86	0.82	0.66
i-Buteno	0.25	0.45	0.69	0.81	0.86
n-Butano	0.28	0.49	0.72	0.80	0.76
n-Butenos	0.22	0.43	0.70	1.02	1.37
i-Pentano	0.05	0.07	0.11	0.11	0.10
n-Pentano	0.06	0.11	0.16	0.18	0.16
n-Pentenos	0.04	0.10	0.16	0.28	0.45
i-Pentenos	0.04	0.09	0.15	0.27	0.37
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
3-MetilPentano	-	0.01	0.01	0.00	0.01
n-Hexano	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03
Hexenos	0.01	0.04	0.07	0.12	0.19
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
Benceno	-	-	-	0.01	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	0.01	0.01	0.01	-
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.04	0.05
Tolueno	0.01	0.01	0.02	0.04	0.09
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.02
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.03	0.04	0.11
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.01	0.02	0.02	0.02
Conversión media (%)	1.58	2.92	4.48	5.74	6.73

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.23** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-86 (cat/oil = 0.0063).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.07	0.14	0.28	0.53	0.82
Etileno	0.24	0.48	0.84	1.45	2.12
Etano	0.09	0.19	0.32	0.55	0.82
Propileno	1.34	2.39	3.44	4.57	4.83
Propano	1.51	2.61	3.63	4.36	4.10
i-Butano	0.76	1.19	1.52	1.59	1.23
i-Buteno	0.47	0.83	1.15	1.41	1.32
n-Butano	0.54	0.93	1.29	1.55	1.46
n-Butenos	0.39	0.72	1.07	1.48	1.77
i-Pentano	0.10	0.15	0.21	0.24	0.21
n-Pentano	0.12	0.20	0.29	0.35	0.31
n-Pentenos	0.06	0.12	0.19	0.27	0.44
i-Pentenos	0.09	0.18	0.29	0.46	0.56
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
n-Hexano	0.03	0.05	0.07	0.08	0.06
Hexenos	0.02	0.06	0.10	0.15	0.21
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.01
Benceno	-	0.01	0.01	0.02	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Heptenos	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Tolueno	0.01	0.02	0.04	0.07	0.15
EtilBenceno	-	-	0.01	0.01	0.03
m-, p-Xilenos	0.02	0.03	0.04	0.08	0.18
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.01	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.02	0.03	0.04	0.07
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	0.01	0.02	0.03	0.03	0.05
Conversión media (%)	3.02	5.26	7.45	9.50	10.13

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.24** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-86 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.06	0.15	0.30	0.53	0.79
Etileno	0.33	0.66	1.20	1.90	2.76
Etano	0.10	0.22	0.40	0.65	0.98
Propileno	2.34	3.87	5.23	6.13	6.69
Propano	2.83	4.63	6.20	7.28	7.85
i-Butano	1.42	2.12	2.52	2.53	2.32
i-Buteno	0.85	1.37	1.72	1.89	1.92
n-Butano	1.00	1.62	2.18	2.55	2.74
n-Butenos	0.64	1.11	1.60	1.98	2.34
i-Pentano	0.18	0.28	0.37	0.42	0.42
n-Pentano	0.23	0.37	0.49	0.57	0.59
n-Pentenos	0.08	0.16	0.25	0.33	0.45
i-Pentenos	0.17	0.31	0.49	0.68	0.84
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	0.01
2-MetilPentano	0.03	0.05	0.06	0.07	0.06
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
n-Hexano	0.06	0.09	0.11	0.12	0.11
Hexenos	0.04	0.08	0.13	0.19	0.25
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.03	0.06
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.04	0.05	0.04	0.03	0.02
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01
Heptenos	0.02	0.04	0.06	0.06	0.06
Tolueno	0.03	0.05	0.08	0.13	0.28
EtilBenceno	-	0.01	0.01	0.02	0.06
m-, p-Xilenos	0.03	0.01	0.08	0.14	0.32
o-Xileno	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	5.41	8.83	11.87	14.10	15.95

\* Rendimiento másico

Tabla 6.25 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-87 (cat/oil = 0.0063).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.04	0.08	0.12	0.15	0.20
Etileno	0.20	0.35	0.50	0.55	0.62
Etano	0.07	0.13	0.21	0.27	0.35
Propileno	1.97	3.35	4.61	4.57	4.46
Propano	2.40	3.97	5.54	5.40	5.41
i-Butano	1.87	3.02	4.12	3.90	3.68
i-Buteno	0.56	0.93	1.30	1.30	1.27
n-Butano	0.61	1.00	1.43	1.41	1.41
n-Butenos	0.51	0.87	1.28	1.32	1.33
i-Pentano	0.17	0.28	0.38	0.35	0.32
n-Pentano	0.08	0.13	0.18	0.17	0.17
n-Pentenos	0.06	0.11	0.16	0.16	0.16
i-Pentenos	0.13	0.23	0.35	0.35	0.36
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	0.02	0.04	0.05	0.04	0.04
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
n-Hexano	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04
Hexenos	0.04	0.05	0.12	0.11	0.12
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.01
Benceno	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptenos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
Tolueno	0.04	0.07	0.09	0.09	0.09
EtilBenceno	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
m-, p-Xilenos	0.04	0.06	0.08	0.08	0.08
o-Xileno	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	0.03	0.05	0.07	0.06	0.11
Conversión media (%)	4.55	7.55	10.56	10.42	10.34

\* Rendimiento másico

Tabla 6.26 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-87 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.06	0.10	0.14	0.20	0.28
Etileno	0.37	0.59	0.78	0.89	0.87
Etano	0.11	0.18	0.26	0.36	0.50
Propileno	3.70	5.58	6.97	7.26	6.04
Propano	4.82	7.37	9.29	9.72	8.09
i-Butano	3.84	5.62	6.86	7.03	5.48
i-Buteno	1.06	1.53	1.98	2.03	1.69
n-Butano	1.24	1.86	2.43	2.55	2.13
n-Butenos	0.99	1.51	2.10	2.19	1.83
i-Pentano	0.38	0.56	0.66	0.68	0.52
n-Pentano	0.17	0.25	0.32	0.32	0.26
n-Pentenos	0.12	0.19	0.27	0.27	0.23
i-Pentenos	0.28	0.45	0.63	0.63	0.53
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	0.04	0.07	0.09	0.09	0.06
3-MetilPentano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
n-Hexano	0.04	0.07	0.08	0.08	0.06
Hexenos	0.08	0.15	0.21	0.21	0.17
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Benceno	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.03	0.05	0.06	0.06	0.04
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Heptenos	0.02	0.04	0.06	0.06	0.05
Tolueno	0.09	0.15	0.19	0.19	0.16
EtilBenceno	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
m-, p-Xilenos	0.08	0.13	0.17	0.17	0.13
o-Xileno	0.02	0.03	0.06	0.06	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.04	0.05	0.07	0.07	0.05
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	9.06	13.70	17.42	18.05	14.83

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.27** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-87 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.08	0.14	0.20	0.26	0.36
Etileno	0.58	0.95	1.20	1.20	1.20
Etano	0.15	0.25	0.36	0.45	0.60
Propileno	5.72	8.09	9.02	8.15	6.89
Propano	7.98	11.90	13.91	13.00	11.48
i-Butano	6.32	9.37	10.65	9.45	7.55
i-Buteno	1.59	2.22	2.49	2.28	1.90
n-Butano	2.00	3.06	3.66	3.43	2.99
n-Butenos	1.52	2.33	2.76	2.54	2.19
i-Pentano	0.64	0.99	1.13	0.99	0.80
n-Pentano	0.27	0.42	0.49	0.44	0.37
n-Pentenos	0.19	0.30	0.36	0.32	0.28
i-Pentenos	0.46	0.73	0.85	0.76	0.64
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	0.08	0.12	0.14	0.12	0.09
3-MetilPentano	0.03	0.04	0.05	0.04	0.03
n-Hexano	0.07	0.11	0.13	0.11	0.08
Hexenos	0.15	0.26	0.29	0.27	0.21
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Benceno	0.05	0.07	0.09	0.08	0.07
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.06	0.08	0.09	0.08	0.06
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02
Heptenos	0.04	0.07	0.08	0.07	0.07
Tolueno	0.17	0.27	0.33	0.31	0.28
EtilBenceno	0.03	0.05	0.06	0.05	0.05
m-, p-Xilenos	0.14	0.23	0.28	0.27	0.23
o-Xileno	0.04	0.06	0.08	0.07	0.07
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.06	0.10	0.12	0.12	0.10
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	14.68	21.92	25.31	23.12	19.68

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.28** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita NU-87 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.12	0.18	0.29	0.39	0.62
Etileno	1.03	1.38	1.69	1.72	1.82
Etano	0.23	0.34	0.50	0.65	0.98
Propileno	8.16	9.62	10.04	9.77	7.93
Propano	13.87	17.61	18.80	18.36	16.01
i-Butano	11.44	14.40	14.20	12.88	9.82
i-Buteno	2.25	2.63	2.68	2.58	2.08
n-Butano	3.55	4.56	4.88	4.70	3.99
n-Butenos	2.52	3.11	3.28	3.20	2.63
i-Pentano	1.27	1.66	1.65	1.47	1.15
n-Pentano	0.49	0.64	0.67	0.62	0.50
n-Pentenos	0.31	0.41	0.43	0.42	0.34
i-Pentenos	0.76	0.99	1.04	0.99	0.79
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
2-MetilPentano	0.15	0.20	0.20	0.17	0.13
3-MetilPentano	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05
n-Hexano	0.13	0.17	0.17	0.15	0.11
Hexenos	0.26	0.37	0.39	0.35	0.28
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
Benceno	0.10	0.13	0.14	0.13	0.13
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.10	0.13	0.12	0.10	0.07
2,3-DimetilPentano	-	0.01	0.01	-	-
3-MetilHexano	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03
Heptenos	0.08	0.11	0.12	0.10	0.09
Tolueno	0.44	0.45	0.52	0.49	0.44
EtilBenceno	0.06	0.08	0.09	0.08	0.07
m-, p-Xilenos	0.28	0.35	0.41	0.38	0.33
o-Xileno	0.08	0.10	0.11	0.11	0.10
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.13	0.16	0.18	0.19	0.15
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	25.09	31.36	32.71	31.07	25.75

\* Rendimiento másico

Tabla 6.29 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ferrierita (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.07	0.13	0.25	0.41	0.77
Etileno	0.12	0.22	0.47	0.89	1.96
Etano	0.23	0.45	0.96	1.67	3.16
Propileno	0.31	0.64	1.52	2.66	4.73
Propano	0.15	0.35	0.82	1.46	2.70
i-Butano	0.02	0.03	0.07	0.10	0.11
i-Buteno	0.07	0.15	0.39	0.75	1.27
n-Butano	0.09	0.18	0.40	0.74	1.26
n-Butenos	0.18	0.36	0.71	1.22	1.94
i-Pentano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
n-Pentano	0.01	0.03	0.06	0.11	0.17
n-Pentenos	0.06	0.10	0.16	0.27	0.39
i-Pentenos	0.08	0.16	0.33	0.57	0.88
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	-
2-MetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilPentano	-	-	-	-	-
n-Hexano	-	-	-	-	0.01
Hexenos	-	-	-	0.02	0.13
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
Benceno	-	-	-	-	-
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	-	-	-
Heptenos	-	-	0.01	0.01	0.02
Tolueno	-	-	-	-	0.01
EtilBenceno	-	-	-	-	-
m-, p-Xilenos	-	-	-	-	0.01
o-Xileno	-	-	-	-	-
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	-	-
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	-	0.01	0.02
Conversión media (%)	0.61	1.25	2.82	4.90	8.76

\* Rendimiento másico

Tabla 6.30 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ferrierita (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.15	0.29	0.47	0.73	1.19
Etileno	0.25	0.55	1.04	1.82	2.81
Etano	0.60	1.20	2.00	3.16	4.70
Propileno	0.93	1.94	3.18	4.70	6.25
Propano	0.55	1.12	1.81	2.78	4.49
i-Butano	0.06	0.12	0.16	0.17	0.16
i-Buteno	0.24	0.54	0.89	1.31	1.75
n-Butano	0.28	0.56	0.88	1.31	1.85
n-Butenos	0.49	0.93	1.38	1.96	2.49
i-Pentano	0.02	0.04	0.05	0.05	0.04
n-Pentano	0.04	0.09	0.13	0.18	0.25
n-Pentenos	0.12	0.19	0.28	0.40	0.51
i-Pentenos	0.22	0.43	0.65	0.93	1.19
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	-	0.02
2-MetilPentano	-	-	-	0.01	0.02
3-MetilPentano	-	-	-	-	-
n-Hexano	-	-	-	0.01	0.01
Hexenos	-	0.02	0.06	0.13	0.24
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
Benceno	-	-	-	-	0.01
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	-	-	-
Heptenos	-	0.01	0.01	0.02	0.03
Tolueno	-	-	-	0.01	0.04
EtilBenceno	-	-	-	-	-
m-, p-Xilenos	-	-	0.01	0.02	0.04
o-Xileno	-	-	-	-	-
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	-	0.01
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	0.01	0.02	0.03
Conversión media (%)	1.82	3.64	5.90	8.81	12.59

\* Rendimiento másico

Tabla 6.31 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ferrierita (cat/oil = 0.1000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.18	0.36	0.69	1.27	1.73
Etileno	0.32	0.76	1.68	3.25	3.76
Etano	0.74	1.57	2.94	5.25	6.54
Propileno	1.15	2.52	4.84	7.26	7.98
Propano	0.69	1.45	2.84	4.58	6.59
i-Butano	0.08	0.16	0.28	0.33	0.31
i-Buteno	0.31	0.70	1.39	1.97	2.26
n-Butano	0.34	0.70	1.35	1.98	2.55
n-Butenos	0.57	1.12	2.05	2.83	3.18
i-Pentano	0.02	0.05	0.08	0.09	0.08
n-Pentano	0.05	0.10	0.19	0.28	0.34
n-Pentenos	0.13	0.22	0.38	0.54	0.65
i-Pentenos	0.27	0.51	0.86	1.26	1.50
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	-	0.01	0.02
2-MetilPentano	-	0.01	0.01	0.02	0.03
3-MetilPentano	-	-	-	-	-
n-Hexano	-	-	0.01	0.01	0.02
Hexenos	0.01	0.05	0.12	0.25	0.33
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.01	0.02	0.02
Benceno	-	-	-	0.01	0.02
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	-	-	-
2-MetilHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
3-MetilHexano	-	-	0.01	0.01	-
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.04	0.04
Tolueno	-	-	0.01	0.03	0.08
EtilBenceno	-	-	-	-	0.01
m-, p-Xilenos	-	-	0.02	0.03	0.08
o-Xileno	-	-	-	-	0.01
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	0.01	0.02
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	-	0.02	0.04	0.05
Conversión media (%)	2.21	4.66	8.91	13.70	16.82

\* Rendimiento másico

Tabla 6.32 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ITQ-4 (cat/oil = 0.0031).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.06	0.16	0.34	0.49	0.67
Etileno	0.13	0.34	0.69	0.96	1.25
Etano	0.07	0.18	0.34	0.47	0.61
Propileno	0.60	1.22	2.18	3.08	3.01
Propano	0.39	0.76	1.30	1.75	1.56
i-Butano	0.51	0.94	1.55	2.03	1.74
i-Buteno	0.14	0.27	0.47	0.65	0.62
n-Butano	0.13	0.25	0.45	0.62	0.57
n-Butenos	0.15	0.31	0.59	0.87	1.00
i-Pentano	0.06	0.11	0.21	0.30	0.29
n-Pentano	0.02	0.04	0.08	0.11	0.10
n-Pentenos	0.04	0.09	0.18	0.25	0.34
i-Pentenos	0.02	0.05	0.12	0.20	0.25
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	-	0.01	0.01	0.01
2-MetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05
3-MetilPentano	-	0.01	0.02	0.03	0.02
n-Hexano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
Hexenos	0.01	0.05	0.09	0.12	0.16
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.01
Benceno	-	0.01	0.01	0.02	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.01	0.02	0.04	0.05	0.05
2,3-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.02
3-MetilHexano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
Heptenos	0.01	0.01	0.03	0.05	0.08
Tolueno	0.01	0.02	0.03	0.07	0.12
EtilBenceno	-	-	0.01	0.02	0.02
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.02	0.05	0.07
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.02	0.03
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.05	0.07
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque*	-	0.01	0.01	0.02	0.04
Conversión media (%)	1.20	2.45	4.38	6.18	6.40

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.33** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ITQ-4 (cat/oil = 0.0063).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.06	0.15	0.34	0.49	0.74
Etileno	0.16	0.37	0.74	1.08	1.44
Etano	0.08	0.18	0.35	0.50	0.65
Propileno	1.20	2.34	3.81	5.10	4.52
Propano	0.84	1.64	2.65	3.46	2.84
i-Butano	1.08	2.02	3.20	4.00	3.21
i-Buteno	0.28	0.54	0.87	1.13	1.01
n-Butano	0.27	0.53	0.90	1.22	1.05
n-Butenos	0.24	0.49	0.87	1.24	1.38
i-Pentano	0.13	0.26	0.45	0.61	0.55
n-Pentano	0.04	0.09	0.15	0.21	0.18
n-Pentenos	0.04	0.09	0.17	0.22	0.32
i-Pentenos	0.05	0.11	0.22	0.34	0.39
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	-	0.01	0.01	0.02	0.02
2-MetilPentano	0.02	0.04	0.07	0.09	0.08
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.05	0.04
n-Hexano	0.01	0.02	0.04	0.05	0.04
Hexenos	0.02	0.06	0.11	0.15	0.19
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.02	0.02
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.04	0.07
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	-	0.01	0.01	0.01
2-MetilHexano	0.02	0.05	0.08	0.11	0.07
2,3-DimetilPentano	-	0.01	0.01	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.01	0.03	0.05	0.06	0.04
Heptenos	0.01	0.02	0.04	0.05	0.07
Tolueno	0.02	0.04	0.08	0.15	0.24
EtilBenceno	-	0.01	0.01	0.03	0.04
m-, p-Xilenos	0.01	0.03	0.05	0.10	0.16
o-Xileno	-	0.01	0.02	0.03	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.03	0.04	0.07	0.11
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	0.01	0.01	0.02	0.06
Conversión media (%)	2.38	4.72	7.84	10.57	10.04

Rendimiento máxico

**Tabla 6.34** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-heptano sobre una zeolita ITQ-4 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	64	159	319	638	1593
Metano	0.05	0.10	0.22	0.44	0.64
Etileno	0.17	0.36	0.69	1.26	1.59
Etano	0.06	0.13	0.24	0.42	0.58
Propileno	2.14	4.17	6.46	7.89	7.18
Propano	1.70	3.39	5.42	7.13	6.60
i-Butano	2.18	4.16	6.40	8.11	7.44
i-Buteno	0.52	0.99	1.48	1.77	1.63
n-Butano	0.55	1.10	1.80	2.48	2.38
n-Butenos	0.40	0.81	1.36	1.86	1.92
i-Pentano	0.27	0.55	0.90	1.28	1.23
n-Pentano	0.09	0.19	0.31	0.42	0.39
n-Pentenos	0.05	0.11	0.18	0.24	0.30
i-Pentenos	0.09	0.21	0.37	0.54	0.56
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.01	0.02	0.03	0.05	0.04
2-MetilPentano	0.04	0.08	0.13	0.18	0.16
3-MetilPentano	0.02	0.04	0.07	0.09	0.08
n-Hexano	0.03	0.05	0.08	0.10	0.09
Hexenos	0.03	0.08	0.14	0.22	0.23
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
Benceno	0.01	0.03	0.05	0.09	0.12
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.02	0.02	0.02
2-MetilHexano	0.05	0.09	0.14	0.16	0.14
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
3-MetilHexano	0.03	0.06	0.08	0.10	0.09
Heptenos	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
Tolueno	0.04	0.08	0.15	0.27	0.39
EtilBenceno	0.01	0.01	0.03	0.04	0.06
m-, p-Xilenos	0.03	0.06	0.09	0.18	0.26
o-Xileno	0.001	0.02	0.03	0.06	0.08
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.05	0.09	0.14	0.17
n-Decano	-	-	-	-	-
Coque	-	0.01	0.01	0.03	0.08
Conversión media (%)	4.52	8.92	14.18	18.73	18.17

Rendimiento máxico

**Tabla 6.35** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-decano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	59	149	299	597	1492
Metano	0.05	0.10	0.15	0.26	0.47
Etileno	0.16	0.33	0.53	0.96	1.99
Etano	0.07	0.15	0.24	0.40	0.70
Propileno	0.78	1.54	2.52	4.50	9.17
Propano	0.41	0.82	1.35	2.41	5.01
i-Butano	0.31	0.49	0.66	1.04	2.11
i-Buteno	0.23	0.45	0.76	1.34	2.81
n-Butano	0.24	0.47	0.77	1.33	2.72
n-Butenos	0.31	0.59	0.68	1.19	3.54
i-Pentano	0.13	0.19	0.22	0.30	0.54
n-Pentano	0.13	0.25	0.40	0.68	1.26
n-Pentenos	0.11	0.20	0.30	0.50	0.95
i-Pentenos	0.20	0.41	0.65	1.12	2.08
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.01	0.02	0.03	0.05	0.10
2-MetilPentano	0.04	0.06	0.06	0.08	0.14
3-MetilPentano	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05
n-Hexano	0.06	0.11	0.18	0.29	0.53
Hexenos	0.12	0.23	0.37	0.65	1.05
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06
Benceno	-	-	0.01	0.01	0.03
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	-	0.01	0.01	0.03	0.07
2-MetilHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.02
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	-	-	-	-	0.01
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
n-Heptano	0.01	0.03	0.05	0.08	0.15
Tolueno	0.01	0.01	0.02	0.04	0.11
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.02
m-, p-Xilenos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.11
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.04
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	-	0.05
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	1.34	2.51	3.91	6.72	13.39

\* Rendimiento másico

**Tabla 6.36** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-decano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	59	149	299	597	1492
Metano	0.08	0.12	0.19	0.31	0.52
Etileno	0.33	0.48	0.74	1.50	2.97
Etano	0.10	0.17	0.29	0.52	0.91
Propileno	2.01	2.53	4.71	7.85	12.62
Propano	0.61	1.35	2.60	4.87	8.02
i-Butano	0.52	0.82	1.31	2.28	2.94
i-Buteno	0.47	0.72	1.34	2.39	3.82
n-Butano	0.55	0.82	1.50	2.54	4.33
n-Butenos	0.75	0.96	1.74	2.95	4.97
i-Pentano	0.27	0.32	0.44	0.63	0.85
n-Pentano	0.31	0.44	0.75	1.25	2.02
n-Pentenos	0.20	0.30	0.52	0.81	1.26
i-Pentenos	0.43	0.66	1.19	1.88	2.92
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.03	0.06	0.09	0.15
2-MetilPentano	0.07	0.09	0.12	0.17	0.19
3-MetilPentano	0.03	0.03	0.05	0.06	0.07
n-Hexano	0.12	0.20	0.32	0.51	0.81
Hexenos	0.25	0.37	0.64	0.91	1.31
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.02	0.02	0.04	0.05	0.08
Benceno	-	0.01	0.01	0.02	0.04
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.08
2-MetilHexano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	-	-	-	0.01	0.01
Heptenos	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06
n-Heptano	0.03	0.04	0.08	0.12	0.20
Tolueno	0.02	0.03	0.05	0.07	0.18
EtilBenceno	-	-	-	0.01	0.04
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.03	0.07	0.19
o-Xileno	-	0.01	0.01	0.02	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	-	0.02	0.09
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	2.68	4.05	7.13	12.00	19.26

\* Rendimiento másico

Tabla 6.37 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-decano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	59	149	299	597	1492
Metano	0.08	0.17	0.25	0.42	0.69
Etileno	0.40	0.87	1.54	2.72	4.76
Etano	0.12	0.27	0.43	0.74	1.10
Propileno	2.47	4.97	7.93	12.61	17.11
Propano	1.35	2.85	5.06	8.20	13.35
i-Butano	0.98	1.65	2.48	4.00	5.55
i-Buteno	0.73	1.48	2.42	3.91	5.44
n-Butano	0.80	1.62	2.70	4.55	7.05
n-Butenos	0.87	1.84	3.01	4.95	7.17
i-Pentano	0.40	0.59	0.75	1.00	1.40
n-Pentano	0.42	0.82	1.28	2.02	3.16
n-Pentenos	0.29	0.55	0.82	1.26	1.85
i-Pentenos	0.66	1.26	1.90	2.94	4.28
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.03	0.06	0.09	0.15	0.24
2-MetilPentano	0.10	0.14	0.19	0.26	0.34
3-MetilPentano	0.04	0.06	0.07	0.10	0.14
n-Hexano	0.18	0.35	0.52	0.82	1.22
Hexenos	0.36	0.63	0.88	1.28	1.90
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.04	0.10
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.02	0.03	0.06	0.12
2-MetilHexano	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
2,3-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
3-MetilHexano	-	0.01	0.01	0.01	0.02
Heptenos	0.01	0.02	0.03	0.06	0.13
n-Heptano	0.04	0.07	0.12	0.19	0.31
Tolueno	0.02	0.05	0.07	0.15	0.37
EtilBenceno	-	-	0.01	0.02	0.12
m-, p-Xilenos	0.02	0.03	0.07	0.16	0.41
o-Xileno	0.01	0.01	0.02	0.05	0.14
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	-	0.02	0.08	0.26
Coque*	0.03	0.10	0.20	0.31	0.46
Conversión media (%)	4.14	7.91	12.58	20.15	29.71

\* Rendimiento máximo

Tabla 6.38 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-dodecano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0125).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	58	146	292	583	1455
Metano	0.06	0.11	0.20	0.30	0.48
Etileno	0.26	0.51	0.96	1.52	2.80
Etano	0.10	0.20	0.32	0.50	0.85
Propileno	1.65	3.04	5.51	8.40	14.10
Propano	0.68	1.44	2.79	4.52	7.98
i-Butano	0.52	0.86	1.58	2.20	3.30
i-Buteno	0.71	1.29	2.34	3.40	5.63
n-Butano	0.52	0.94	1.74	2.73	4.53
n-Butenos	0.88	1.65	2.96	4.22	6.80
i-Pentano	0.18	0.27	0.44	0.62	0.87
n-Pentano	0.24	0.41	0.70	1.03	1.54
n-Pentenos	0.27	0.49	0.86	1.23	1.85
i-Pentenos	0.62	1.12	1.98	2.79	4.50
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.02	0.03	0.05	0.08	0.14
2-MetilPentano	0.03	0.05	0.08	0.10	0.15
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
n-Hexano	0.12	0.21	0.36	0.54	0.82
Hexenos	0.21	0.36	0.64	0.91	1.45
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.04	0.06	0.09
Benceno	-	0.01	0.01	0.02	0.04
CicloHexano	-	0.01	0.02	0.02	0.05
2-MetilHexano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	-	-	0.01	0.01	0.01
Heptenos	0.01	0.02	0.05	0.06	0.10
n-Heptano	0.06	0.13	0.23	0.30	0.55
Tolueno	0.01	0.03	0.05	0.07	0.15
EtilBenceno	-	-	0.01	0.01	0.03
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.04	0.05	0.18
o-Xileno	-	0.01	0.02	0.03	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.02	0.04	0.05	0.11
n-Decano	-	-	0.01	0.01	0.02
Coque*	0.02	0.03	0.09	0.13	0.26
Conversión media (%)	2.36	4.29	7.73	11.41	18.75

\* Rendimiento máximo

Tabla 6.39 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de n-dodecano sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	58	146	292	583	1455
Metano	0.07	0.12	0.18	0.32	0.53
Etileno	0.38	0.80	1.28	2.39	4.25
Etano	0.12	0.23	0.35	0.72	1.01
Propileno	2.89	5.63	8.45	14.73	18.04
Propano	1.47	3.04	4.85	8.00	10.73
i-Butano	0.94	1.66	2.48	4.36	5.00
i-Buteno	1.26	2.28	3.47	5.72	7.13
n-Butano	0.96	1.79	2.80	4.70	5.91
n-Butenos	1.55	2.81	4.31	7.10	9.10
i-Pentano	0.42	0.63	0.85	1.38	1.71
n-Pentano	0.43	0.76	1.15	1.75	2.08
n-Pentenos	0.46	0.82	1.23	1.90	2.40
i-Pentenos	1.08	1.91	2.89	4.61	5.69
2,2-DimetilButano	-	-	-	-	-
2,3-DimetilButano	0.03	0.05	0.08	0.14	0.19
2-MetilPentano	0.07	0.10	0.14	0.21	0.24
3-MetilPentano	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
n-Hexano	0.20	0.37	0.54	0.82	1.08
Hexenos	0.34	0.59	0.91	1.45	1.87
2,2-DimetilPentano	-	-	-	-	-
2,4-DimetilPentano	0.02	0.04	0.06	0.09	0.12
Benceno	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
3,3-DimetilPentano	-	-	-	-	-
CicloHexano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.07
2-MetilHexano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.05
2,3-DimetilPentano	-	-	-	0.01	0.01
3-MetilHexano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Heptenos	0.01	0.02	0.05	0.09	0.14
n-Heptano	0.12	0.22	0.32	0.57	0.71
Tolueno	0.02	0.04	0.07	0.14	0.22
EtilBenceno	-	-	0.01	0.02	0.04
m-, p-Xilenos	0.02	0.04	0.06	0.13	0.25
o-Xileno	0.01	0.02	0.03	0.06	0.11
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.02	0.04	0.05	0.11	0.21
n-Decano	-	0.01	0.01	0.02	0.03
Coque <sup>1</sup>	0.03	0.06	0.13	0.24	0.39
Conversión media (%)	4.23	7.78	11.82	19.72	25.10

<sup>1</sup> Rendimiento máximo

Tabla 6.40 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de cis-decalina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	49	121	243	486	1214
Metano	-	-	-	0.07	0.16
Etileno	0.25	0.43	0.79	1.25	1.82
Etano	-	-	-	-	0.12
Propileno	0.57	1.14	2.08	2.95	3.77
Propano	0.27	0.55	0.73	1.54	2.62
i-Butano	0.60	0.96	1.62	2.76	4.22
i-Buteno	0.72	1.06	1.64	2.05	2.33
n-Butano	-	-	-	-	-
n-Butenos	0.40	0.68	1.12	1.51	1.76
i-Pentano	0.10	0.18	0.33	0.56	0.85
n-Pentano	-	-	-	0.03	0.08
Pentenos	0.11	0.22	0.42	0.64	0.83
2,2-DimetilButano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
2,3-DimetilButano	0.02	0.04	0.07	0.11	0.16
2-MetilPentano	0.01	0.02	0.04	0.07	0.10
3-MetilPentano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06
n-Hexano	-	0.01	0.01	0.02	0.04
Hexenos	0.08	0.15	0.26	0.34	0.37
MetilcicloPentano	0.23	0.42	0.74	1.02	1.06
2,4-DimetilPentano	-	-	-	-	0.02
Benceno	0.03	0.06	0.12	0.21	0.37
CicloHexano	0.02	0.04	0.08	0.10	0.11
2-MetilHexano	-	-	-	0.01	0.01
2,3-DimetilPentano	-	-	-	-	0.01
3-MetilHexano	0.02	0.03	0.06	0.07	0.07
Heptenos	0.08	0.15	0.25	0.42	0.46
MetilcicloHexano	0.12	0.23	0.41	0.59	0.66
Tolueno	0.13	0.25	0.46	0.76	1.22
EtilBenceno	0.01	0.03	0.06	0.11	0.20
m-, p-Xilenos	0.05	0.10	0.19	0.35	0.81
o-Xileno	0.04	0.08	0.15	0.25	0.35
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.12	0.26	0.41	0.67	0.93
n-Decano	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.08	0.17	0.37	0.45	0.51
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	0.07	0.13	0.22	0.34	0.40
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.04	0.08	0.13	0.18	0.25
Tetraлина	0.05	-	0.08	0.03	0.04
Naftaleno	-	-	0.02	0.02	0.04
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.02	0.05	0.10	0.17
MetilNaftalenos	-	-	-	0.01	0.03
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	-	-	-	0.01	0.01
Coque <sup>1</sup>	0.03	0.06	0.10	0.19	0.37
Conversión media (%)	2.03	3.62	6.43	9.57	13.05

<sup>1</sup> Rendimiento máximo

**Tabla 6.41** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de cis-decalina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	49	121	243	486	1214
Metano	-	-	0.06	0.14	0.33
Etileno	0.38	0.66	1.26	2.14	4.32
Etano	-	-	-	-	0.17
Propileno	0.83	1.67	3.23	5.32	8.83
Propano	0.45	0.86	1.33	2.46	5.14
i-Butano	0.87	1.52	2.88	5.04	10.18
i-Buteno	0.70	1.38	2.34	3.27	4.43
n-Butano	-	-	-	-	0.87
n-Butenos	0.45	0.92	1.62	2.41	3.33
i-Pentano	0.15	0.28	0.55	0.96	1.96
n-Pentano	-	-	0.03	0.06	0.19
Pentenos	0.15	0.33	0.64	1.11	1.91
2,2-DimetilButano	-	0.01	0.02	0.02	0.03
2,3-DimetilButano	0.03	0.06	0.11	0.20	0.40
2-MetilPentano	0.02	0.04	0.07	0.13	0.26
3-MetilPentano	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
n-Hexano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.10
Hexenos	0.10	0.21	0.38	0.57	1.26
MetilcicloPentano	0.34	0.64	1.18	1.89	2.05
2,4-DimetilPentano	-	-	-	0.02	0.04
Benceno	0.05	0.10	0.19	0.35	0.92
CicloHexano	0.03	0.07	0.12	0.19	0.24
2-MetilHexano	-	-	0.01	0.02	0.04
2,3-DimetilPentano	-	-	0.01	0.01	0.02
3-MetilHexano	0.02	0.05	0.08	0.11	0.13
Heptenos	0.12	0.24	0.43	0.79	1.19
MetilcicloHexano	0.18	0.34	0.65	1.09	1.68
Tolueno	0.19	0.39	0.74	1.32	2.99
EtilBenceno	0.02	0.05	0.10	0.19	0.50
m-, p-Xilenos	0.12	0.25	0.49	0.90	2.04
o-Xileno	0.05	0.12	0.24	0.43	0.86
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.22	0.40	0.77	1.25	2.28
n-Decano	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.02	0.04	0.06	0.13
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.18	0.33	0.58	0.98	1.32
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	0.11	0.20	0.40	0.65	1.10
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.04	0.10	0.24	0.42	0.70
Tetralina	0.16	-	0.48	0.34	0.43
Naftaleno	0.01	0.01	0.05	0.07	0.21
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.02	0.10	0.18	0.44
MetilNaftalenos	0.01	0.01	0.02	0.02	0.09
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	-	-	0.01	0.02	0.04
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	3.03	5.50	10.93	17.71	31.51

\* Rendimiento mássico

**Tabla 6.42** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de cis-decalina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.1000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	49	121	243	486	1214
Metano	0.03	-	0.17	0.32	0.76
Etileno	1.01	1.69	3.16	4.62	6.75
Etano	0.05	0.07	0.15	0.15	0.60
Propileno	2.35	4.16	7.65	10.08	13.06
Propano	1.30	2.06	2.94	4.67	8.62
i-Butano	2.66	4.53	7.35	10.98	16.82
i-Buteno	1.46	2.46	3.58	4.19	5.14
n-Butano	-	0.26	0.78	1.33	2.46
n-Butenos	1.08	1.78	3.82	4.54	6.53
i-Pentano	0.44	0.76	1.25	1.83	3.20
n-Pentano	0.03	0.05	0.08	0.15	0.37
Pentenos	0.45	0.78	1.35	1.69	2.54
2,2-DimetilButano	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04
2,3-DimetilButano	0.09	0.15	0.26	0.37	0.66
2-MetilPentano	0.06	0.10	0.17	0.26	0.44
3-MetilPentano	0.04	0.06	0.11	0.16	0.29
n-Hexano	0.01	0.02	0.04	0.07	0.17
Hexenos	0.30	0.86	1.69	1.75	1.95
MetilcicloPentano	0.93	1.15	1.36	1.69	2.10
2,4-DimetilPentano	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
Benceno	0.16	0.27	0.51	0.80	1.75
CicloHexano	0.10	0.16	0.24	0.24	0.26
2-MetilHexano	0.01	0.01	0.03	0.04	0.07
2,3-DimetilPentano	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
3-MetilHexano	0.07	0.10	0.14	0.13	0.14
Heptenos	0.35	0.62	0.97	1.23	1.57
MetilcicloHexano	0.49	0.87	1.40	1.73	2.09
Tolueno	0.57	1.03	1.89	2.84	5.42
EtilBenceno	0.07	0.14	0.27	0.44	0.88
m-, p-Xilenos	0.37	0.66	1.28	1.97	3.59
o-Xileno	0.18	0.33	0.61	0.88	1.37
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.92	1.47	1.90	2.58	3.57
n-Decano	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.03	0.08	0.11	0.15	0.19
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.57	0.89	1.27	1.44	1.51
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	0.35	0.56	0.95	0.88	1.33
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.21	0.37	0.60	0.77	0.88
Tetralina	0.01	0.04	0.11	0.15	0.10
Naftaleno	0.02	0.03	0.05	0.09	0.18
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.18	0.19	0.29	0.50	0.73
MetilNaftalenos	0.06	0.06	0.05	0.10	0.17
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	0.02	0.02	0.04	0.07	0.08
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	8.73	14.71	24.23	32.32	47.82

\* Rendimiento mássico

**Tabla 6.43** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de tetralina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0250).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	45	112	224	448	1119
Metano	-	-	-	-	-
Etileno	-	-	-	0.16	0.37
Etano	-	-	-	-	-
Propileno	0.16	0.18	0.36	0.60	1.49
Propano	0.03	0.04	0.11	0.27	0.82
i-Butano	0.02	0.02	0.07	0.27	0.75
i-Buteno	0.01	0.01	0.03	0.02	0.11
n-Butano	-	-	-	-	-
n-Butenos	-	-	0.03	0.05	0.13
i-Pentano	0.01	0.01	0.02	0.04	0.13
n-Pentano	-	-	-	-	-
Pentenos	-	-	0.02	0.02	0.17
2,3-DimetilButano	-	-	-	0.01	0.04
2-MetilPentano	-	-	-	0.01	0.02
3-MetilPentano	-	-	-	0.02	0.02
MetilcicloPentano	-	0.01	0.02	0.04	0.09
Benceno	0.19	0.25	0.61	1.13	3.52
CicloHexano	-	-	-	-	-
Heptenos	-	-	-	0.01	0.06
MetilcicloHexano	-	0.01	0.02	0.03	0.11
Tolueno	0.03	0.05	0.13	0.30	1.01
EtilBenceno	0.02	0.03	0.06	0.12	0.41
m-, p-Xilenos	-	-	0.01	0.02	0.05
o-Xileno	-	-	-	0.02	0.02
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.02	0.04	0.09	0.20
n-Decano	-	-	-	-	-
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.03	0.07	0.13	0.43
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.01	0.01	0.02	0.03	0.07
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	0.41	0.68	1.73	3.25	8.07
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.06	0.13	0.31	0.40	0.92
Decalina	-	-	-	-	-
Naftaleno	0.24	0.36	0.92	1.51	3.71
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.07	0.10	0.21	0.36	1.08
MetilNaftalenos	0.20	0.22	0.03	-	-
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	-	0.01	0.01	0.02	0.09
Coque*	0.02	0.03	0.09	0.19	0.57
Conversión media (%)	1.22	1.88	4.09	7.03	18.58

\* Rendimiento máximo

**Tabla 6.44** Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de tetralina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.0500).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	45	112	224	448	1119
Metano	-	-	-	-	-
Etileno	-	-	0.08	0.31	0.66
Etano	-	-	-	-	-
Propileno	0.23	0.38	0.78	1.05	2.22
Propano	0.05	0.14	0.37	0.50	1.72
i-Butano	0.04	0.10	0.38	0.61	1.97
i-Buteno	0.03	0.11	0.14	0.09	0.11
n-Butano	-	-	-	-	-
n-Butenos	0.04	0.14	0.18	0.11	0.16
i-Pentano	0.02	0.05	0.08	0.10	0.31
n-Pentano	-	-	-	-	-
Pentenos	0.04	0.11	0.15	0.04	0.06
2,3-DimetilButano	-	-	0.01	0.02	0.09
2-MetilPentano	-	-	0.01	0.02	0.07
3-MetilPentano	-	-	-	0.01	0.05
MetilcicloPentano	0.01	0.01	0.02	0.06	0.16
Benceno	0.30	0.50	0.90	2.20	6.90
CicloHexano	-	-	-	-	0.01
Heptenos	-	-	0.01	0.03	0.12
MetilcicloHexano	-	0.01	0.02	0.06	0.23
Tolueno	0.03	0.08	0.21	0.58	2.06
EtilBenceno	0.02	0.05	0.10	0.22	0.79
m-, p-Xilenos	-	-	0.02	0.03	0.13
o-Xileno	-	-	-	0.01	0.04
C <sub>9</sub> Aromáticos	-	0.01	0.05	0.16	0.39
n-Decano	-	-	-	-	-
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.04	0.09	0.23	0.77
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.01	0.02	0.02	0.07	0.08
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	0.66	1.26	2.29	5.56	10.70
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.11	0.17	0.25	0.36	0.92
Decalina	-	-	-	-	-
Naftaleno	0.41	0.84	1.38	2.69	5.82
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.10	0.18	0.31	0.74	1.69
MetilNaftalenos	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	-	0.01	0.02	0.054	0.21
Coque*	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	1.56	3.13	5.69	12.18	29.14

\* Rendimiento máximo

Tabla 6.45 Rendimiento molar (%) de los productos de craqueo de tetralina sobre una zeolita MCM-22 (cat/oil = 0.1000).

Producto	Tiempo de alimentación (s)				
	45	112	224	448	1119
Metano	-	-	-	0.04	0.17
Etileno	-	-	0.03	0.57	1.01
Etano	-	-	-	-	0.14
Propileno	0.39	0.79	1.36	2.33	3.12
Propano	0.25	0.39	0.74	1.37	2.67
i-Butano	0.24	0.39	0.72	1.53	3.15
i-Buteno	0.02	0.03	0.06	0.09	0.56
n-Butano	-	-	-	0.06	0.10
n-Butenos	0.03	0.04	0.09	0.14	0.32
i-Pentano	0.03	0.04	0.09	0.19	0.44
n-Pentano	-	-	-	-	0.01
Pentenos	-	0.01	0.02	0.03	0.07
2,3-DimetilButano	-	0.01	0.02	0.06	0.15
2-MetilPentano	-	0.01	0.02	0.05	0.11
3-MetilPentano	-	-	0.01	0.03	0.09
MetilcicloPentano	0.02	0.03	0.09	0.13	0.24
Benceno	0.82	1.29	2.83	5.34	10.36
CicloHexano	-	-	-	0.01	0.01
Heptenos	-	0.01	0.04	0.09	0.19
MetilcicloHexano	0.02	0.03	0.07	0.16	0.33
Tolueno	0.12	0.27	0.73	1.51	3.12
EtilBenceno	0.07	0.12	0.29	0.56	1.15
m-, p-Xilenos	0.01	0.02	0.04	0.06	0.21
o-Xileno	-	-	0.01	0.02	0.06
C <sub>9</sub> Aromáticos	0.01	0.08	0.18	0.34	0.61
n-Decano	-	0.01	0.01	0.01	0.01
C <sub>9</sub> o/n Aromáticos	0.05	0.15	0.31	0.61	1.16
C <sub>10</sub> Aromáticos	0.03	0.06	0.08	0.10	0.09
C <sub>10</sub> o/n Aromáticos	1.96	4.10	7.20	10.99	12.79
C <sub>10</sub> dio/n Aromáticos	0.13	0.37	0.49	0.67	1.05
Decalina	-	-	-	-	-
Naftaleno	0.70	1.97	3.20	6.00	9.63
C <sub>11</sub> o/n Aromáticos	0.24	0.64	0.99	1.75	2.75
MetilNaftalenos	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub> o/n Aromáticos	0.01	0.06	0.08	0.20	0.49
Coque	-	-	-	-	-
Conversión media (%)	3.69	9.02	15.86	27.52	42.62

Rendimiento másico

## 6.4 NOMENCLATURA

### Símbolos y abreviaturas

A	Area cromatográfica determinada mediante el FID
A'	Area cromatográfica determinada mediante el TCD
ArC	Fracción o producto aromático
BET	Area superficial (Brunauer, Emmett & Teller) ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
C	Concentración ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_i$	Fracción o producto hidrocarbonado con i átomos de carbono
$C_i^=$	Fracción o producto olefínico con i átomos de carbono
CAA	<i>Clean Air Act</i>
cat/oil	Relación masa de catalizador/masa de reactante alimentado
C.I.	Índice de constricción
CMR	Relación entre el mecanismo de craqueo mono- y bimolecular ( <i>Cracking Mechanism Ratio</i> )
E	Producto con comportamiento estable
EFAL	Aluminio extrarred
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ERI	Zeolita Erionita
ETBE	Etilterbutiléter
F	Caudal molar ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
FAU	Zeolita Faujasita
FCC	Craqueo catalítico en fase fluida
FER	Zeolita Ferrierita
FID	Detector de ionización de llama
GC	Cromatografía gaseosa
HCO	<i>Heavy Cycle Oil</i>
I	Producto con comportamiento inestable
$iC_i$	Fracción o producto parafínico ramificado con i átomos de carbono
$iC_i^=$	Fracción o producto olefínico ramificado con i átomos de carbono
i/n	Relación producto ramificado/producto lineal

I.R.	Espectroscopía infrarroja
k	Constante cinética de velocidad ( $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_{\text{md}}$	Constante global de desactivación ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_t$	Constante cinética de velocidad global aparente ( $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
LCO	<i>Light Cycle Oil</i>
LPG	Gas licuado del petróleo
LSR	<i>Light Straight Run</i>
m	Orden global de desactivación
M	Masa de productos
MAS-RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de spin
MAT	<i>Microactivity Test</i>
MON	<i>Motor Octane Number</i>
MOR	Zeolita Mordenita
MR	Anillo formado por un número de especies T-O ( <i>Member Ring</i> )
MTBE	Metilterbutiléter
n	Moles de un compuesto en la fracción gas
$n_{\text{C}_i}$	Fracción o producto parafínico lineal con i átomos de carbono
$n_{\text{C}_i^=}$	Fracción o producto olefínico lineal con i átomos de carbono
N	Moles de un compuesto en la fracción líquida
N	Número de datos experimentales
$N_{\text{C}}$	Número de átomos de C de una determinada molécula
$N_{\text{H}}$	Número de átomos de H de una determinada molécula
Olef./Naft.	Compuesto aromático-olefínico o -nafténico
OPE	Curva de selectividad en ausencia de desactivación ( <i>Optimum Performance Envelope</i> )
P	Número de parámetros en una función de ajuste
PCP	Anillo de ciclopropano protonado
Pm	Peso molecular
P/O	Relación parafina/olefina
$Q_{\text{L}}$	Caudal volumétrico de alimentación del reactante líquido ( $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$Q_{\text{V}}$	Caudal volumétrico total de gas ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )

r	Velocidad de reacción ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
R	Rendimiento
R	Diferencia entre el valor experimental y estimado (Residuo)
RFG	Gasolina reformulada
RON	<i>Research Octane Number</i>
RVP	Presión de vapor Reid
S	Selectividad
S <sub>C</sub>	Selectividad atómica de C
S <sub>H</sub>	Selectividad atómica de H
S.I.	Selectividad molar inicial
SR	Sensibilidad relativa de un componente en el FID
T	Temperatura (°C)
TAME	Teramilmetiléter
TCD	Detector de conductividad térmica
TH <sub>2</sub>	Transferencia de hidrógeno
TH	Transferencia de hidruro
TON	Actividad por centro ( <i>Turnover Number</i> )
TOS	Tiempo de alimentación o de reacción ( <i>Time On Stream</i> ) (s)
TPA	Tetrapropilamonio
t <sub>R</sub>	Tiempo de retención cromatográfica (min)
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
W	Masa de catalizador (kg)
WF	Factor de respuesta másico de un componente en el TCD
WHSV	Velocidad espacial másica ( <i>Weight Hourly Space Velocity</i> ) ( $\text{s}^{-1}$ )
X	Grado de conversión
XRD	Difracción de Rayos X

### Letras griegas

$\alpha$	Constante de desactivación
$\varepsilon$	Coefficiente de expansión volumétrico

$\phi$	Actividad del catalizador
$\nu$	Coeficiente estequiométrico
$\tau$	Tiempo de contacto (kg cat·s·m <sup>-3</sup> )
$\omega$	Fracción másica
$\Psi$	Parámetro estadístico de Exner

### Subíndices

A	Reactante
c	Corregido
C	Coque
d	Desactivación
f	Final
G	Gas
i	Reacción i-ésima
j	Componente j-ésimo
K	Reactante
L	Líquido
mol	Molar
n	Número de átomos de C de la fracción
o	Inicial o a la entrada del reactor
REF	Referencia
S	Centros activos del catalizador
T	Total

### Supraíndices

^	Valor estimado
o	Valor inicial
-	Valor medio

---

## **7. BIBLIOGRAFIA**

---

## 7. BIBLIOGRAFIA

Abbot, J., *J. Catal.*, **124**, 548 (1990)

Abbot, J.; Head, I.D., *J. Catal.*, **125**, 187 (1990)

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 462 (1985)

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **104**, 80 (1987) [a]

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **107**, 451 (1987) [b]

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 825 (1988) [a]

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **109**, 274 (1988) [b]

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **115**, 1 (1989) [a]

Abbot, J.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **115**, 521 (1989) [b]

Ali, M.A.; Anabtawi, J.A., *Proc. Symp. on Industrial Air Pollution, Riyadh (Arabia Saudi)*, 35 (1993)

Anabtawi, J.A.; Ali, S.A.; Ali, M.A., *Energy Sourcers*, **18**, 203 (1996)

Ancillotti, F.; Massi-Mauri, M.; Pescarollo, E., *J. Catal.*, **46**, 49 (1977)

Anderson, R.A., *ACS Symp. Ser.*, **40**, 637 (1977)

Anderson, C.D.; Dwyer, F.G.; Koch, G.; Niiranen, P., *Proc. 9th Iberoamerican Symp. on Catalysis, Lisboa*, **1**, 247 (1984)

Andreasson, H.U.; Upson, L.L., *Katalistiks 6th Annual FCC Symp.*, Munich (1985)

Argauer, R.J.; Landolt, G.R., *US Patent* 3 702 886 (1972)

Bamwenda, G.R.; Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **148**, 595 (1994)

Barret, P.A.; Cambor, M.A.; Corma, A.; Jones, R.H.; Villaescusa, L.A., *Chem. Mater.*, **9**(8), 1713 (1997)

Barthomeuf, D.; Beaumont, R., *J. Catal.*, **30**, 288 (1973)

Barthomeuf, D.; Mirodatos, C., *ACS Petrol. Div.*, **34**, 714 (1989)

Bassir, M.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **150**, 1 (1994)

Bendoraitis, J.G.; Chester, A.W.; Dwyer, F.G.; Garwood, W.E., *Proc. 7th Int. Zeol. Conf.*, Tokio, 669 (1986)

Bennet, J.M.; Marcus, B.K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 269 (1988)

Best, D.A.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **47**, 11 (1977)

Beyer, H.K.; Belenykaja, I., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 203 (1980)

Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D.D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**(4), 431 (1990)

Bhattacharya, D.; Sivasanker, S., *J. Catal.*, **153**, 353 (1995)

Bialek, R.; Meier, W.M.; Davis, M.; Annen, M.J., *Zeolites*, **11**, 438 (1991)

Blanton, W.A.; Flanders, R.L., *US Patent* 4 071 436 (1978) [a]

Blanton, W.A.; Flanders, R.L., *US Patent* 4 115 249 (1978) [b]

Blazek, J.J., *Oil Gas J.*, **69**(45), 66 (1971)

Bloch, H.S.; Thomas, C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1589 (1944)

Bolton, A.P., *J. Catal.*, **22**, 9 (1971)

- Bonetto, L.; Camblor, M.A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal.*, **82**, 37 (1992) [a]
- Bonetto, L.; Corma, A.; Herrero, E., *Proc. 9th Int. Zeol. Conf.*, Montreal, Vol. II, 639 (1992) [b]
- Breck, D.W., *US Patent* 3 130 007 (1964)
- Breck, D.W., *Proc. Conf. Properties and Applications of Zeolites*, Soc. Chem. Ind. London (1979)
- Breck, D.W.; Acara, N.A., *US Patent* 3 216 789 (1965)
- Breck, D.W.; Flanigen, E. M., "*Molecular Sieves*", Soc. Chem. Ind. London, 47 (1968)
- Breck, D.W.; Blass, H.; Skeels, G.W., *US Patent* 4 503 023 (1985)
- Briend, M.; Shikholeslami, A.; Pellet, M.J.; Delafosse, D.; Barthomeuf, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1361 (1989)
- Broughton, D.B., *Chem. Eng. Prog.*, **73**, 49 (1977)
- Brouwer, D.M.; Hogeveen, H., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **9**, 179 (1972)
- Brouwer, D.M.; Oelderik, J.M., *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, **87**, 721 (1968)
- Buchanan, J.S., *Appl. Catal.*, **74**, 83 (1991)
- Buchanan, J.S.; Santiesteban, J.G.; Haag, W.O., *J. Catal.*, **158**, 279 (1996)
- Camblor, M.A.; Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **11**, 202 (1991)
- Camblor, M.A.; Corma, A.; Martínez, A.; Mocholí, F.A.; Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal.*, **55**, 65 (1989)
- Camblor, M.A.; Corma, A.; Villaescusa, L.A., *Chem. Commun.*, **21**(8), 749 (1997)

- Campbell, D.R.; Winthrop, P.A., *EP Patent* 243 629 (1987)
- Campbell, D.R.; Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 224 (1970)
- Carson, R.; Cooke, E.M.; Dwyer, J.; Hinchliffe, A.; O'Malley, P.J., "*Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergents Builders*", (H.G. Karge y J. Weitkamp, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 39 (1989)
- Casci, J.L., *EP Patent* 463 768 (1992)
- Casci, J.L.; Steward, A., *EP Patent* 377 291 (1990)
- Casci, J.L.; Cox, P.A.; Shannon, M.D., *Proc. 9th Int. Zeol. Conf.*, Montreal, 513 (1992)
- Chang, C.D., *US Patent* 4 273 753 (1981)
- Chang, C.D.; Silvestri, A.J., *J. Catal.*, **47**, 249 (1977)
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E., *US Patent* 3 379 640 (1968)
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E., *J. Catal.*, **52**, 453 (1978)
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 185 (1986)
- Chen, N.Y.; Weisz, P.B., *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, **63**, 86 (1967)
- Chen, N.Y.; Gorring, R.L.; Ireland, H.R.; Stein, T.R., *Oil Gas J.*, **75**, 165 (1977)
- Chen, N.Y.; Garwood, W.E.; Dwyer, F.G., "*Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*", Marcel Dekker Inc., New York (1989)
- Cheng, W.C.; Peters, A.W., "*The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation*", Technip, 105 (1990)
- Chester, A.W.; Schwartz, A.B.; Stover, W.A.; McWilliams, J.P., *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **24**, 624 (1979)

- Chester, A.W.; Cormier, W.E.; Stover, W.A., *US Patent* 4 309 279 (1982)
- Chester, A.W.; Cormier, W.E.; Stover, W.A., *US Patent* 4 368 114 (1983) [a]
- Chester, A.W.; Cormier, W.E.; Stover, W.A., *US Patent* 4 416 765 (1983) [b]
- Chu, P., *US Patent* 3 709 979 (1973)
- Corbett, R.A., *Oil Gas J.*, **18**, 127 (1985)
- Corma, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 49 (1989)
- Corma, A., *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995)
- Corma, A.; López-Agudo, A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 253 (1981)
- Corma, A.; Martínez-Triguero, J., *Appl. Catal.*, **118**, 153 (1996)
- Corma, A.; Martínez-Triguero, J., *J. Catal.*, **165**, 102 (1997)
- Corma, A.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **115**, 551 (1989)
- Corma, A.; Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 11 (1982) [a]
- Corma, A.; Wojciechowski, B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**, 1 (1982) [b]
- Corma, A.; Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 825 (1988)
- Corma, A.; López-Agudo, A.; Nebot, I.; Tomás, F., *J. Catal.*, **77**, 159 (1982)
- Corma, A.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F., *J. Mol. Catal.*, **19**, 9 (1983)
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal.*, **12**, 105 (1984)
- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal.*, **16**, 59 (1985) [a]
- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F., *J. Catal.*, **92**, 284 (1985) [b]

- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F., *J. Catal.*, **93**, 30 (1985) [c]
- Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F., *J. Catal.*, **94**, 445 (1985) [d]
- Corma, A.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal.*, **23**, 255 (1986)
- Corma, A.; Fornés, V.; Montón, J.B.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **107**, 288 (1987) [a]
- Corma, A.; Fornés, V.; Herrero, E.; Martínez, A.; Prieto, J., *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **32**, 369 (1987) [b]
- Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A.; Orchillés, A.V., *ACS Symp. Ser.*, **368**, 542 (1988) [a]
- Corma, A.; Fornés, V.; Melo, F.; Pérez-Pariente, J., *ACS Symp. Ser.*, **375**, 49 (1988) [b]
- Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A.; Melo, F.; Pallota, O., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 495 (1988) [c]
- Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F., *Appl. Catal.*, **59**, 267 (1990)
- Corma, A.; Fornés, V.; Franco, M.J.; Mocholí, F.A.; Pérez-Pariente, J., *ACS Symp. Ser.*, **452**, 79 (1991) [a]
- Corma, A.; Mocholí, F.; Orchillés, A.V.; Koermer, G.S.; Madon, R., *Appl. Catal.*, **67**, 307 (1991) [b]
- Corma, A.; Frontela, J.; Lázaro, J.; Pérez, M., *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **36**, 833 (1991) [c]
- Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V.; Koermer, G.S., *J. Catal.*, **135**, 45 (1992)

Corma, A.; Corell, C.; Llopis, F.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal.*, **115**, 121 (1994) [a]

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal.*, **117**, 29 (1994) [b]

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **145**, 58 (1994) [c]

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **145**, 171 (1994) [d]

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V.; Koermer, G.S., *J. Catal.*, **145**, 181 (1994) [e]

Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **15**, 2 (1995)

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal.*, **138**, 57 (1996) [a]

Corma, A.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J.; Guil, J.M.; Guil-López, R.; Nicolopoulos, S.; González-Calbet, J.; Valle-Regi, M., *Zeolites*, **16**, 7 (1996) [b]

Corma, A.; Davis, M.; Fornés, V.; González-Alfaro, V.; Lobo, R.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **167**, 438 (1997) [a]

Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *J. Catal.*, **172**, 355 (1997) [b]

Csicsery, S.M., *"Zeolite Chemistry and Catalysis"*, ACS Monograph, **171**, 680 (1976)

Csicsery, S.M., *Zeolites*, **4**, 202 (1984)

Csicsery, S.M., *J. Catal.*, **108**, 433 (1987)

Dale, C.; Hackworth, J.H.; Shore, J.M.; Ostrich, J., *Oil Gas J.*, **25**, 66 (1993) [a]

Dale, C.; Hackworth, J.H.; Shore, J.M.; Ostrich, J., *Oil Gas J.*, **25**, 69 (1993) [b]

Datka, J.; Boczen, M.; Rymarowicz, P., *J. Catal.*, **114**, 368 (1988)

Davis, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garcés, J.; Crowder, C., *Nature*, **331**, 698 (1988)

Dejaifve, P.; Vedrine, J.C.; Bolis, V.; Derouane, E.G., *J. Catal.*, **63**, 331 (1980)

Derouane, E.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 5 (1980)

Derouane, E.G., "*Zeolite Science and Technology*", NATO ASI Series E80, Martinus Nijhoff Pub., The Hague, 347 (1984)

Derouane, E.G., *J. Catal.*, **100**, 541 (1986)

Derouane, E.G.; Gabelica, Z., *J. Catal.*, **65**, 486 (1980)

Dessau, R.M., *ACS Symp. Ser.*, **135**, 123 (1980)

Dessau, R.M., *US Patent* 4 384 153 (1983)

Dietz, W.A., *J. of Gas Chrom.*, **71**, 68 (1967)

Dumez, F.J.; Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **15**, 291 (1976)

Dwyer, F.G.; Jenkins, E.E., *US Patent* 3 941 871 (1976)

Dwyer, J.; Millward, D.; O'Malley, P.J.; Araya, A.; Corma, A.; Fornés, V.; Martínez, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 1001 (1990)

Edwards, G.C.; Peters, A.W., *US Patent* 4 898 846 (1990)

Edwards, G.C.; Peters, A.W., *US Patent* 5 102 530 (1992)

Edwards, G.C.; Rajagopalan, K.; Peters, A.W.; Young, G.W.; Creighton, J.E., *ACS Symp. Ser.*, **375**, 101 (1988)

Elliot, K.M.; Eastwood, S.C., *Oil Gas J.*, **60**(23), 142 (1962)

Emeis, C.A., *J. Catal.*, **141**, 347 (1993)

- English, A.R.; Kowalzyk, D.C., *Oil Gas J.*, **82**, 127 (1984)
- Esso Chemical, *Winter Diesel Fuel Quality Survey*, Abingdon Esso (1989)
- Exner, O., *Chem. Com.*, **31**, 3222 (1966)
- Fajula, F.; Bourgeat-Lami, E.; Des Courières, T.; Anglerot, D., *EP Patent 488 867 A1* (1992)
- Fichtner-Schmittler, H.; Lohse, U.; Engelhardt, G.; Patzelova, V., *Cryst. Res. Technol.*, **19**, K1 (1984)
- Flanigen, E.M., *Proc. 5th Int. Zeol. Conf.*, Nápoles, 760 (1980)
- Flanigen, E.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 13 (1991)
- Flanigen, E.M.; Bennet, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.V., *Nature*, **271**, 512 (1978)
- Flanigen, E.M.; Lok, B.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T., *Proc. 7th Int. Zeol. Conf.*, Tokio, 103 (1986)
- Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Schwieger, W., *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 62 (1986)
- Frilette, V.J.; Haag, W.O.; Lago, R.M., *J. Catal.*, **67**, 218 (1981)
- Froment, G.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **6**, 1 (1980)
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B., *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 189 (1961)
- Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A., *Zeolites*, **8**, 268 (1988)
- Garralón, G.; Corma, A.; Fornés, V., *Zeolites*, **9**, 84 (1989)
- Gates, B.C.; Katzer, J.R.; Schmit, G.C.A., *"Chemistry of Catalytic Processes"*, McGraw-Hill, New York (1979)

Gianetto, G.; Sansare, S.; Guisnet, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1302 (1986)

Gianetto, G.; Guisnet, M.; Porot, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3225 (1989)

Guisnet, M.; Magnoux, P., *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989)

Guisnet, M.; Magnoux, P., "Deactivation of Zeolites by Coking. Prevention of Deactivation and Regeneration", NATO ASI Series, **352**, 457 (1992)

Gladrow, E.M.; Winter, W.E., *US Patent* 4 242 237 (1980)

González, R., *Hydrocarbon Proc.*, **71**(7), 19 (1992)

Grandvallet, P.; de Jong, K.P.; Kortbeek, A.G.T.; Kraushaar-Czarnetzki, B.; Mooiwer, H.H., *EP Patent* 501 577 (1992)

Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 1168 (1945)

Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573 (1949)

Greensfelder, B.S.; Voge, H.H.; Good, G.M., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 742 (1957)

Grose, R.W.; Flanigen, E.M., *US Patent* 4 310 440 (1978)

Groten, W.A., *Doctoral Thesis*, Queen's University, Kingston (1991)

Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **140**, 262 (1993)

Guerzoni, F.N.; Abbot, J., *Catal. Lett.*, **16**, 53 (1992)

Haag, W.O.; Dessau, R.M., *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlín, Vol. **2**, 305 (1984)

Haag, W.O.; Lago, R.M., *EP Patent* 34 444 (1981)

Haag, W.O.; Lago, R.M.; Weisz, P.B., *Faraday Discuss.*, **72**, 317 (1982)

- Haag, W.O.; Dessau, R.M.; Lago, R.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 255 (1991)
- Haensel, V., *Adv. Catal.*, **3**, 179 (1951)
- Hansford, R.C., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947)
- Hartzell, F.D.; Chester, W.A., *Hydrocarbon Proc.*, **58**(7), 137 (1979)
- Hatcher, W.J.Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**(1), 10 (1985)
- Hedge, S.G.; Kumar, R.; Ratnasamy, P., *Zeolites*, **9**, 231 (1989)
- Hernández, F.; Moudafi, L.; Fajula, F.; Figueras, F., *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*,  
Berlín, Vol. II, 447 (1984)
- Hibino, T.; Niwa, M.; Hattori, A.; Musakami, Y., *Appl. Catal.*, **44**, 95 (1988)
- Higgins, J.B.; Lapierre, R.B.; Schlenker, J.L.; Rohrman, A.C.; Wood, J.D.; Kerr,  
G.T.; Rohrbaugh, W.J., *Zeolites*, **8**, 446 (1988)
- Himpse, F.L.; Koermer, G.S., *EP Patent* 350 331 (1990)
- Hughes, T.R.; White, H.M., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2192 (1967)
- Hughes, T.R.; Buss, W.C.; Tamm, P.W.; Jacobson, R.L., *Proc. 7th Int. Zeol. Conf.*,  
Tokio, 725 (1986)
- Hutchings, G.J.; Nicolaidis, C.P.; Surell, M.S., *Catal. Today*, **15**, 23 (1992)
- Ignatius, J.; Järvelin, H.; Lindqvist, P., *Hydrocarbon Proc.*, **74**(2), 51 (1995)
- Jacobs, P.A., "*Carboniogenic Activity of Zeolites*", Elsevier Scientific Pub. Co.,  
Amsterdam (1977)
- Jacobs, P.A.; Martens, J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 23 (1986)
- Jacobs, P.A.; Martens, J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 445 (1991)

Jacobs, P.A.; Martens, J.A.; Weitkamp, J.; Beyer, H.K., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 354 (1982)

Jacquinet, E.; Raatz, F.; Macedo, A.; Marcilly, C., "*Zeolites as Catalysts and Detergents Builders*", (H.G. Karge y J. Weitkamp, Eds.), Elsevier, 115 (1989)

Jacquinet, E.; Mendes, A.; Raatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F.R.; Caliro, J., *Appl. Catal.*, **60**, 101 (1990)

Jezak, A., *Hydrocarbon Proc.*, **2**, 47 (1994)

Johnson, J.A.; Weiszman, J.D.; Hilder, G.K.; Hall, A.P.H., *NPRA Annual Meeting*, San Antonio (1984)

Johnson, J.E.; Petersen, F.M., *Chem. Tech.*, May 29, 6 (1991)

Karge, H.G., "*Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*", NATO ASI Series, **352**, 273 (1991)

Kassab, E.; Seiti, K.; Allavena, M., *J. Phys. Chem.*, **92**, 6705 (1988)

Keir, D.; Lee, E.F.P.; Rees, L.V.C., *Zeolites*, **8**, 3 (1988)

Kennedy, C.R.; Ware, R.A., *EP Patent* 186 447 (1986)

Kerr, G.T., *J. Phys. Chem.*, **71**, 4155 (1967)

Kerr, G.T., *J. Phys. Chem.*, **72**, 2594 (1968)

Kerr, G.T., *J. Catal.*, **77**, 307 (1982)

Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M., *Nature*, **272**, 438 (1978)

Krause, A.O.I.; Hammarström, L.G., *Appl. Catal.*, **30**, 313 (1987)

Krause, A.O.I.; Hammarström, L.G.; Joutsimo, M., *Proc. 8th Congr. Catal.*, Berlín, **V-553** (1984)

Lapierre, R.B.; Partridge, R.D.; Wong, S.S.F., *EP Patent* 94 286 (1983)

Lemos, F.; Ramoa-Ribeiro, F.; Kern, M.; Gianetto, G.; Guisnet, M., *Appl. Catal.*, **29**, 43 (1987)

Leonowicz, M.E.; Lawton, J.A.; Lawton, S.L.; Rubin, M.K., *Science*, **264**, 1910 (1994)

Levenspiel, O., *"Chemical Reaction Engineering"*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1972)

Liang, S.M.C.; Cay, I.D., *J. Catal.*, **66**, 294 (1980)

Limtrakul, J.; Hannongbua, S., *J. Mol. Struct. (Techoem)*, **280**, 139 (1993)

Litterer, H., *Ger. Patent* 3 334 673 (1985)

Llenado, R.A., *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, Butterworths, 940 (1984)

Lobo, R.F.; Davis, M.E., *Microp. Mat.*, **3**, 61 (1994)

Lobo, R.F.; Davis, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995)

Lobo, R.F.; Pan, M.; Chan, I.; Li, H.X.; Medrud, R.C.; Zones, S.I.; Crozier, P.A.; Davis, M.E., *Science*, **262**, 1543 (1993)

Lobo, R.F.; Zones, S.I.; Davis, M.E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 461 (1994)

Lok, B.M.; Messina, C.A.; Patton, R.L.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984) [a]

Lok, B.M.; Messina, C.A.; Patton, R.L.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M., *US Patent* 4 440 871 (1984) [b]

Lok, B.M.; Marcus, B.R.; Vail, L.D.; Flanigen, E.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T., *EP Patent* 159 624 (1985)

Lombardo, E.A.; Hall, W.K., *J. Catal.*, **112**, 565 (1988)

Long, G.N.; Chiang, R.L.; Pellet, R.J.; Rabo J.A., *Katalistiks 7th Annual FCC Symp.*, Venecia (1986)

Lowenstein, W., *Amer. Mineral.*, **39**, 92 (1942)

Lukyanov, D.B., *J. Catal.*, **145**, 54 (1994)

Lukyanov, D.B.; Shtral, V.I.; Khadzhiev, S.N., *J. Catal.*, **146**, 87 (1994)

Magee, J.S.; Blazek, J.J., "*Zeolite Chemistry and Catalysis*", ACS Monograph, **171**, 615 (1976)

Magee, J.S.; Letsch, W.S., *ACS Symp. Ser.*, **571**, 349 (1994)

Maher, P.J.; Wachter, W.A., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)

Marcilly, Ch.; Deves, J.M.; Raatz, F., *EP Patent* 278 839 (1988) [a]

Marcilly, Ch.; Deves, J.M.; Raatz, F., *EP Patent* 288 363 (1988) [b]

Marcilly, Ch.; Deves, J.M.; Bourgogne, H., *EP Patent* 325 502 (1989)

Martens, J.A.; Mertens, M.; Grobet, P.J.; Jacobs, P.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 97 (1988)

Maxwell, I.E., *Catal. Today*, **1**, 385 (1987)

Maxwell, I.E.; Stork, W.H.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 571 (1991)

McDaniel, C.V.; Maher, P.K., *US Patent* 3 292 192 (1966)

McDaniel, C.V.; Maher, P.K., "*Molecular Sieves*", Soc. Chem. Ind. London, 186 (1968)

- McDaniel, C.V.; Maher, P.K., *"Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites"*, Zeolite Chemistry and Catalysis (J.A. Rabo, Ed.), ACS, Washington D.C., 285 (1974)
- McDaniel, C.V.; Maher, P.K., *"Zeolite Chemistry and Catalysis"*, ACS Monograph, 171, 285 (1976)
- Meier, W.M.; Olson, D.H.; Baerlocher, Ch., *"Atlas of Zeolite Structure Types"*, 4th Ed., Int. Zeolite Assoc., Elsevier (1996)
- Meisel, S.L.; McCullough, J.P.; Lechthaler, C.H.; Weisz, P.B., *Chem. Tech.*, 6, 86 (1976)
- Messina, C.A.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M., *US Patent* 4 544 143 (1985)
- Miale, J.C.; Chen, N.Y.; Weisz, P.B., *J. Catal.*, 6, 278 (1966)
- Milton, R.M., *"Molecular Sieves"*, Soc. Chem. Ind. London, 199 (1968)
- Minato, H.; Tamura, T., *"Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use"*, Pergamon Press, London, 509 (1978)
- Mirodatos, C.; Barthomeuf, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 39 (1981)
- Mirodatos, C.; Barthomeuf, D., *J. Catal.*, 93, 246 (1985)
- Mooiweer, H.H.; de Jong, K.P.; Kraushaar-Czarnetzki, B.; Stork, W.H.J.; Krutzen, B.C.H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 2327 (1994)
- Moscou, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 1 (1991)
- Mostad, H.B.; Riis, T.U.; Ellestad, O.H., *Appl. Catal.*, 58, 105 (1990) [a]
- Mostad, H.B.; Riis, T.U.; Ellestad, O.H., *Appl. Catal.*, 63, 345 (1990) [b]
- Mostad, H.B.; Riis, T.U.; Ellestad, O.H., *Appl. Catal.*, 64, 119 (1990) [c]

- Naber, J.E.; de Jong, K.P.; Stork, W.H.J.; Kuipers, H.P.C.E.; Post, M.F.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2197 (1994)
- Nace, D.M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**, 24 (1969) [a]
- Nace, D.M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**, 31 (1969) [b]
- Nai Yuen, Ch.; Ketkar, A.B.; Nace, D.M.; Kam, A.Y.; Kennedy, C.R.; Ware, R.A., *EP Patent* 186 446 B1 (1991)
- Nanne, J.M.; Post, M.F.M.; Stork, W.H.J., *US Patent* 4 251 499 (1981)
- Narbeshuber, T.F.; Vinek, H.; Lercher, J.A., *J. Catal.*, **157**, 388 (1995)
- Narita, E.; Horiguchi, N.; Okabe, T., *Chem. Lett.*, 787 (1985)
- Neuziland, R.W.; Preignitz, J.W., *US Patent* 4 024 331 (1977)
- Newsam, J.M.; Treacy, M.M.; Koetsier, W.T.; DeGruyter, C.B., *Proc. R. Soc., London*, A **420**, 375 (1988)
- Nicholas, J.B.; Winans, R.E.; Harrison, R.J.; Iton, L.E.; Curtiss, L.A.; Hopfinger, A.J., *J. Phys. Chem.*, **96**, 10247 (1992)
- Oblad, A.G., *Oil Gas J.*, **70**, 84 (1972)
- Oblad, A.G.; Milliken, T.H.; Mills, G.A., *"The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons"*, Reinhold (1955)
- O'Connor, P.; Hartkamp, M.B.; Wijngaards, H., *"The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation"*, Technip, 54 (1990)
- Odawara, H.; Noguchi, Y.; Ohno, M., *US Patent* 4 014 711 (1977)
- Ogata, M.; Masuda, T.; Nishimura, Y.; Satoh, G.; Egashira, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 105 (1985)

- O'Keefe, M.; Hyde, B.G., *"Structure and Bonding in Crystals"*, Academic Press Inc., New York (1981)
- Orchillés, A.V., *Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1984)
- Otterstedt, J.E.; Zhy, Y.M.; Sterte, J., *Appl. Catal.*, **38**, 143 (1988)
- Paw, R.P.; Froment, G.F., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 789 (1975)
- Pellet, R.J.; Coughlin, P.K.; Staninlis, M.T.; Long, G.N.; Rabo, J.A., *US Patent* 4 791 083 (1988) [a]
- Pellet, R.J.; Miller, J.G.; Shamshou, E.S.; Rabo, J.A., *EP Patent* 293 926 (1988) [b]
- Pellet, R.J.; Casey, D.G.; Huang, H.M.; Kessler, R.V.; Kuhlman, E.J.; O'Young, C.L.; Sawicki, R.A.; Ugolini, J.R., *J. Catal.*, **157**, 423 (1995)
- Pérez-Pariente, J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A., *Appl. Catal.*, **31**, 35 (1987)
- Pescarollo, E.; Trotta, R.; Sarathy, P.R., *Hydrocarbon Proc.*, **2**, 53 (1993)
- Phillips, M.J.; Norval, G.W.; Virk, K.S.; Simons, R.V., *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 521 (1989)
- Pierce, V.E.; Bansal, B.B., *Chem. Eng. Progr.*, March, 27 (1986)
- Pine, L.A.; Maher, P.J.; Wachter, W.A., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)
- Pittas, J.F., *"The Clean Air Act and the Refining Industry"*, UOP Special Report UOP/RGSK, 9 (1990)
- Planelles, J. ; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F.; Corma, A., *J. Mol. Catal.*, **32**, 365 (1985)
- Plank, C.J.; Rösinski, E.J.; Hawthorne, W.P., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**, 165 (1964)

- Plank, C.J.; Rosinski, E.J.; Rubin, M.K., *US Patent* 4 046 859 (1977)
- Poutsma, M.L., "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph, **117**, 505 (1976)
- Raatz, F.; Marcilly, C.; Freund, E., *Zeolites*, **5**, 329 (1985)
- Rabo, J.A.; Pickert, P.E.; Stamiros, D.N.; Boyle, J.E., *Proc. 2nd Int. Congr. Catal.*, Technip Paris, Vol. **2**, 2055 (1960)
- Rabo, J.A.; Bezman, R.; Poutsma, M.L., *Acta Phys. Chem.*, **24**, 39 (1987)
- Randriamhefa, S.; Gallo, R.; Raoult, G.; Mulard, P., *J. Mol. Catal.*, **49**, 85 (1988)
- Reutov, O.A.; Shatkina, T.N., *Tetrahedron Lett.*, **18**, 237 (1962)
- Rheaume, L.; Ritter, R.E.; Blazek, J.J.; Montgomery, J.A., *Oil Gas J.*, **74**(20), 103 (1976)
- Riekert, L.; Zhou, J.Q., *J. Catal.*, **137**, 437 (1992)
- Ritter, R.E.; Wallace, D.N.; Maselli, J.M., *Davison Catalogram*, No. **72**, 23 (1985)
- Ritter, R.E.; Creighton, J.E.; Roberie, T.G.; Chin, D.S.; Wear, C.C., *NPRA Annual Meeting*, Los Angeles, AM-86-45 (1986)
- Rosinski, E.J.; Rubin, M.K., *US Patent* 3 832 449 (1974)
- Rosinski, E.J.; Plank, C.J.; Rubin, M.K., *EP Patent* 64 328 (1982)
- Rubin, M.K.; Rosinski, E.J.; Plank, C.J., *US Patent* 4 086 186 (1978)
- Sand, L.B., *US Patent* 3 436 174 (1969)
- Sastre, E., *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1989)
- Sauer, J., *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989)

- Sauer, J.; Kölmer, C.M.; Hill, J.R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 193 (1989)
- Scherzer, J., "Octane-Enhancing Zeolite FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects", Marcel Dekker Inc. (1990)
- Scherzer, J.; McArthur, D.P., *Katalistiks 7th Annual FCC Symp.*, Venecia (1986)
- Scherzer, J.; McArthur, D.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1571 (1988)
- Scherzer, J.; Ritter, R.E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 219 (1978)
- Scherzer, J.; Bass, J.L.; Hunter, F.D., *J. Phys. Chem.*, **79**, 1194 (1975)
- Schipper, P.H.; Dwyer, F.G.; Sparrell, P.T.; Mizrahi, S.; Herbst, J.A., *ACS Symp. Ser.*, **375**, 64 (1988)
- Senchenya, I.N.; Kazansky, V.B.; Beran, S., *J. Phys. Chem.*, **90**, 4857 (1986)
- Sendoda, Y.; Ono, Y., *Zeolites*, **8**, 101 (1988)
- Shannon, M.D., *Proc. 9th Int. Zeol. Conf.*, Montreal, 389 (1992)
- Shannon, M.D.; Casci, J.L.; Cox, P.A.; Andrews, S.J., *Nature*, **353**, 417 (1991)
- Shannon, M.D.; Andrews, S.J.; Briscoe, N.A.; Casci, J.L.; Cox, P.A., en prensa.
- Sherman, J.D., "Adsorption and Ion Exchange Separations", *AIChE Symp. Ser.*, **74**, 98 (1978)
- Sherman, J.D., "Zeolites: Science and Technology", Martinus Nijhoff Pub., 583 (1984)
- Shertukde, P.V.; Marcelin, G.; Sill, G.A.; Hall, W.K., *J. Catal.*, **136**, 446 (1992)
- Skeels, G.W.; Breck, D.W., *Proc. 6th Int. Zeol. Conf.*, Reno (Nevada) (1983)

- Suarez, W.; Cheng, W.C.; Rajagopalan, K.; Peters, A.W., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2581 (1990)
- Szostak, R., "*Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification*", Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York (1989)
- Szostak, R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 153 (1991)
- Thomas, C.L., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949)
- Thomas, T.L.Jr., *US Patent* 3 033 641 (1962)
- Townsend, A.T.; Abbot, J., *Appl. Catal.*, **90**, 97 (1992)
- Townsend, A.T.; Abbot, J., *Appl. Catal.*, **95**, 221 (1993)
- Treacy, M.M.; Newsam, J.M., *Nature*, **332**, 249 (1988)
- Turner, K.C., "*Catalysis and Automotive Control*", (A. Crucq y A. Frennet, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 97 (1987)
- Upton, L.; Jaras, S., *NPRA Annual Meeting* (1982)
- van den Berg, J.P.; Lucien, J.P.; Germaine, G.; Thielemans, G.L.B., *Fuel Process. Technol.*, **35**, 119 (1993)
- Van Nordstrand, R.A.; Santilli, D.S.; Zones, S.I., *ACS Symp. Ser.*, **368**, 236 (1988)
- Van Nordstrand, R.A.; Santilli, D.N.; Zones, S.I., "*Molecular Sieves: Synthesis of Microporous Materials*", (M.L. Occelli y H. Robson, Eds.), 373 (1992)
- Vaughan, P.A., *Acta Cryst.*, **21**, 983 (1966)
- Vaughan, D.E.W., "*Properties and Applications of Zeolites*", Soc. Chem. Ind. London (1980)
- Venuto, P.B.; Habib, E.T.Jr., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **18**, 1 (1978)

- Venuto, P.B.; Habib, E.T.Jr., *"Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts"*, Marcel Dekker Inc., New York (1979)
- Venuto, P.B.; Landis, P.S., *Adv. Catal.*, **18**, 303 (1968)
- Venuto, P.B.; Hamilton, L.A.; Landis, P.S., *J. Catal.*, **5**, 484 (1966)
- Villaescusa, L.A.; Cambor, M.A.; Corma, A., *SP Patent P9602685* (1996)
- Voge, H.H., *"Catalysis"*, Vol. VI, Reinhold, New York (1958)
- Voge, H.H.; Good, G.M.; Greensfelder, B.S., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1033 (1946)
- Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J., *US Patent 3 308 069* (1967)
- Wang, I.; Chen, T.; Chao, K.; Tsai, T., *J. Catal.*, **60**, 140 (1979)
- Ward, J.W., *J. Catal.*, **18**, 348 (1970)
- Ward, J.W.; Hansford, R.C., *J. Catal.*, **13**, 364 (1964)
- Wear, C.C.; Mott, R.W., *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, AM-88-71 (1988)
- Weisz, P.B., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 157 (1970)
- Weisz, P.B., *Chemtech*, **3**, 498 (1973)
- Weisz, P.B., *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2091 (1980)
- Weisz, P.B.; Frilette, V.J., *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960)
- Weitkamp, J.; Ernst, S.; Kumar, R., *Appl. Catal.*, **27**, 207 (1986)
- Whitmore, F.C., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934)
- Wielers, A.F.H.; Vaarkamp, M.; Post, M.F.M., *J. Catal.*, **127**, 51 (1991)
- Wilson, J.W., *"New Catalysts for Cleaner Fuels"*, National Conference on the Clean Air Act and Reformulated Fuels, Washington D.C. (1990)

- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M., *US Patent* 4 310 440 (1982) [a]
- Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982) [b]
- Wiser, W.H., *Report*, DOE/ET/14700-T1-Vol. 4, Order No. DE85014169, NTIS (1985)
- Wojciechowski, B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **9**, 79 (1974)
- Wojciechowski, B.W.; Corma, A., "*Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry and Kinetics*", Marcel Dekker Inc., New York (1986)
- Wolf, E.E.; Alfani, F., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**(3), 329 (1982)
- Xu, W.Q.; Yin, Y.G.; Suib, S.L.; Edwards, J.C.; O'Young, C.L., *J. Phys. Chem.*, **99**, 9443 (1995)
- Yaluris, G.; Rekoske, J.E.; Aparicio, L.M.; Madon, R.J.; Dumesic, J., *J. Catal.*, **153**, 54 (1995) [a]
- Yaluris, G.; Rekoske, J.E.; Aparicio, L.M.; Madon, R.J.; Dumesic, J.A., *J. Catal.*, **153**, 65 (1995) [b]
- Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **142**, 499 (1993) [a]
- Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **144**, 377 (1993) [b]
- Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **163**, 365 (1996) [a]
- Zhao, Y.X.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **163**, 374 (1996) [b]
- Zhao, Y.X.; Bamwenda, G.R.; Groten, W.A.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **140**, 243 (1993) [a]
- Zhao, Y.X.; Bamwenda, G.R.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **142**, 465 (1993) [b]

Zhao, Y.X.; Bamwenda, G.R.; Wojciechowski, B.W., *J. Catal.*, **146**, 594 (1994)

Zones, S.I., *US Patent* 4 665 110 (1987)

Zones, S.I.; Olmstead, M.M.; Santilli, D.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4195 (1992)

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,  
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D. M<sup>o</sup> Vicente González Alfaro

la calificación de Apto "cum laude" (por unanimidad)

Valencia, a 27 de abril de 1998

El Secretario,

El Presidente



*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

No registro Facultad 509