

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio del craqueo catalítico de n-pentano sobre zeolitas  
intercambiadas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Elvira, Ródenas Ciller**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS



T1  
66.0  
ROD

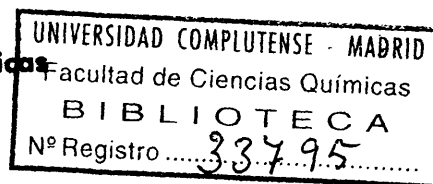
# ESTUDIO DEL CRAQUEO CATALITICO DE n-PENTANO SOBRE ZEOLITAS INTERCAMBIADAS

TESIS

Para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**

por

**ELVIRA RODENAS CILLER**



b25094464  
i37570171

Madrid, Mayo de 1974

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Cinética y Mecanismos de Reacciones Catalíticas del Departamento de Catálisis del C.S.I.C., bajo la dirección del Prof. Dr. Gojko Kremenić Orlandini, a quien me complazco en expresar mi agradecimiento.

Deseo también dar las gracias al Prof. Dr. Juan F. García de la Banda, Jefe del Departamento de Catálisis por las facilidades brindadas.

Asímismo agradezco al Departamento de Fertilidad de Suelos, a la Sección de Mineralogía de Arcillas y al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Edafología, por realizar los análisis de las muestras de catalizadores.

Finalmente quiero agradecer a la Comisaría del Plan de Desarrollo por la ayuda económica recibida para la realización de este trabajo.

A mis padres

## I N D I C E

	<u>Págs.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u> .....	1
II. <u>TECNICA EXPERIMENTAL</u> .....	14
II. 1. DESCRIPCION DEL APARATO .....	15
II. 2. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS .....	25
II. 3. PREPARACION DE CATALIZADORES .....	29
II. 4. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA .....	31
III. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u> .....	37
III. 1. CRAQUEO TERMICO DE n-PENTANO .....	37
III. 2. CRAQUEO CATALITICO DE n-PENTANO .....	43
III. 2. 1. <u>Medidas previas</u> .....	43
III. 2. 2. <u>Medidas de actividad de los catalizadores</u> ..	47
IV. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u> .....	92
IV. 1. CRAQUEO TERMICO DE n-PENTANO .....	92
IV. 1. 1. <u>Mecanismo de la reacción</u> .....	92
IV. 1. 2. <u>Cinética de la reacción</u> .....	96
IV. 1. 3. <u>Cálculo de las constantes de velocidad</u> .....	104

	<u>Págs.</u>
IV.2. CRAQUEO CATALITICO DE n-PENTANO.....	110
IV.2.1. <u>Actividad de los catalizadores X e Y</u> .....	110
IV.2.2. <u>Mecanismo de la reacción</u> .....	128
IV.2.3. <u>Cinética de la reacción</u> .....	150
IV.2.4. <u>Actividad catalítica y acidez</u> .....	156
V. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u> .....	162
VI. <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	167

APENDICE - FIGURAS

## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

El craqueo catalítico, considerado no sólomente como un proceso global para obtener combustibles de alta calidad, sino también como reacción por la que se obtienen compuestos de menor peso molecular que los de partida, tiene un relevante lugar en la Industria Química actual. Tanto las crecientes necesidades de gasolinas como las de olefinas han impulsado la investigación en este campo hacia la búsqueda de mejores procedimientos en la producción y de nuevos catalizadores que permitan mayores rendimientos y mayor selectividad a productos deseados.

El craqueo catalítico se inició prácticamente en 1936 cuando se puso en funcionamiento la primera unidad del proceso Houdry donde se empleaban catalizadores tipo bentonitas, activadas por tratamientos ácidos. Posteriormente se desarrollaron una gran variedad de sílice-alúminas amorfas, todas ellas con carácter "ácido", condición que se encontró como principal para sus actividades craqueantes. Paralelamente a la búsqueda de mejores catalizadores, se realizaron nume-

rosos trabajos encaminados a obtener conocimientos del mecanismo de las reacciones de craqueo, con el fin de conseguir mejor control de la reacción.

Para explicar el mecanismo de la reacción, de acuerdo con las distribuciones de productos observadas experimentalmente, se propuso el concepto del ión carbonio, aplicándolo a las especies adsorbidas sobre la superficie catalítica (1); con ello se ha podido interpretar cualitativamente la función de los óxidos amorfos como catalizadores de craqueo de hidrocarburos. Sin embargo, predecir cuantitativamente el comportamiento de estos catalizadores, a partir de medidas físicas del sólido, no fué posible, debido probablemente a sus estructuras altamente desordenadas (2). Un sólido de estructura cristalina bien definida y que tuviera propiedades catalíticas constituiría un material idóneo para este tipo de estudios; estas características se encontraron en las zeolitas.

Durante las últimas décadas los aluminosilicatos cristalinos o zeolitas han sido objeto de gran interés por parte de los científicos y de la Industria Química. Estos compuestos, descubiertos en la Naturaleza en el siglo XIX, atrajeron la atención de los investigadores por sus propiedades como adsorbentes selectivos; la chabazita absorbía agua, metanol y etanol, pero no adsorbía acetona y benceno. La propiedad de separar las moléculas por su tamaño indujo a que se les denominara tamices moleculares (3).

Dado el interés científico y las posibilidades de aplicación práctica, a partir de 1930 comenzaron los estudios sistemáticos de las estructuras de las zeolitas conocidas y de los métodos para sintetizarlas. Algunas de las zeolitas sintéticas tienen estructura análoga a las naturales y otras son distintas.

Las zeolitas sintéticas encontraron amplio uso como agentes desecantes, como cambiadores de iones y, recientemente, como catalizadores muy activos (4). El mayor impacto como catalizadores ha tenido lugar sobre el proceso de craqueo catalítico, donde se estima que actualmente han desplazado a los catalizadores convencionales de sílice-alúmina; en EE.UU. más del 95% de las instalaciones de craqueo utilizan zeolitas, calculándose en más de 100.000 toneladas al año la cantidad empleada. Teniendo en cuenta que su uso para el craqueo catalítico data de 1962 (Mobil Oil, Co., EE.UU.) su éxito como catalizadores puede considerarse espectacular.

Las ventajas que presentan las zeolitas, frente a otros materiales porosos, se deben: 1) a su estructura peculiar que se caracteriza por una red cristalina tridimensional con poros uniformes y de tamaño molecular; 2) a su gran superficie específica, accesible a moléculas de un cierto tamaño lo cual permite su difusión a través de los poros; 3) a su estabilidad térmica a altas temperaturas; 4) a su capacidad de in-

tercambiar sus iones sodio por otros cationes, resultando catalizadores muy selectivos para distintos tipos de reacciones.

Las zeolitas naturales se clasificaron primeramente por sus propiedades morfológicas: se separaron en grupos con estructuras tridimensionales, laminares o fibrosas. La primera clasificación estructural se debe a Smith (5), y posteriormente, basándose en las evidencias obtenidas por los estudios con rayos X se reunieron en siete grandes grupos (6): analcitas, natrolitas, chabazitas, phillipsitas, heulanditas, mordenitas y faujasitas. Cada uno de estos grupos incluyen determinadas zeolitas naturales y algunas especies isomorfas sintéticas. Dentro de cada grupo existen diferencias debidas al tipo de estructura cristalina resultante de diferentes formas de coordinación de los poliedros y distintas relaciones silicio/aluminio.

La estructura de las zeolitas consiste, en general, de tetraedros silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno, con los átomos de silicio y aluminio en el centro y los de oxígeno en los vértices. Estos tetraedros se enlazan unos con otros, compartiendo los átomos de oxígeno y dando lugar a poliedros mayores que forman las cavidades primarias. Finalmente los poliedros se unen entre sí formando cavidades secundarias y canales, que comunican entre ellos de una manera mono-, bi- o tridimensional.

Las dimensiones de las cavidades y canales son características de cada especie y tienen un valor uniforme y fijo. Sin embargo, debe tenerse presente, que las dimensiones de los canales de la red dependen también, en cierta manera, del grado de hidratación de la zeolita y del tipo de catión presente.

Las zeolitas sintéticas del grupo de faujasitas, que más se usan como catalizadores, son las de la Linde Union Carbide, tipo A, X e Y. Su estructura consiste en cavidades poliédricas de simetría cúbica o cuasi-cúbica. Está formada por uniones de octaedros truncados, (cavidades tipo  $\beta$  o sodalita), donde los centros de los octaedros ocupan la misma posición relativa que los átomos de carbono en el diamante (7).

En las X e Y cada cavidad está rodeada tetraédricamente por otras cuatro, unidas entre sí a través de anillos hexagonales. A las cavidades centrales, que tienen un diámetro de unos  $12 \text{ \AA}$ , se entra por aberturas o ventanas de  $8-9 \text{ \AA}$  (8). La cavidad principal tiene un volumen que admite, por ejemplo, 28 moléculas de agua, ó 19 moléculas de nitrógeno, ó 5,4 moléculas de benceno, ó 4,5 moléculas de pentano normal, etc. (9).

La estructura de las zeolitas X e Y tiene las mismas características, diferenciándose solo en la relación silicio/aluminio: en la X es 1 mientras que en la Y es 2,5, aproximadamente. Los átomos de sodio están localizados en tres posiciones: en la zeolita X, 16 de ellos

por celdilla unidad, se encuentran en las caras hexagonales entre las unidades sodalita (S I), 32 en las caras hexagonales abiertas (S II) y 48 en las paredes de la cavidad principal (S III); en la zeolita Y, se encuentran en las mismas posiciones 16, 32 y 8 átomos de sodio, respectivamente (10).

Los iones sodio pueden reemplazarse por otros cationes mono- o polivalentes. Mediante métodos de preparación apropiados, el intercambio catiónico se realiza sin que se destruya la estructura cristalina de la zeolita de partida. Los cationes intercambiados se pueden reducir a su estado atómico quedando los átomos metálicos finamente dispersos sobre la superficie interna de la zeolita. Si el sodio se reemplaza por iones amonio, por acción del calor éste se descompone resultando una zeolita decationizada.

El equilibrio del intercambio iónico en las zeolitas X e Y ha sido ampliamente estudiado (11); de las isotermas se ha determinado la energía libre standard de intercambio, la entalpía y entropía para varios cationes. El incremento de entalpía es parecido, en valor y signo, para los correspondientes intercambios en las zeolitas X e Y, lo cual indica similares energías de enlace de los iones solvatados en cada zeolita. Los incrementos de entropía de intercambio varían en signo, según los cationes que se reemplacen; para los iones potasio, rubidio y ce-

sio es negativo en ambos tipos de zeolitas, y es positivo para el intercambio del ión calcio en la zeolita Y.

El tanto por ciento de intercambio que se puede alcanzar también varía de acuerdo con el catión: para algunos de gran tamaño, como cesio y rubidio es de un 70 %, dependiendo en parte del tipo de zeolita. Así en la zeolita X no se pueden intercambiar 32 de los 86 iones sodio por celdilla unidad (12).

La actividad y selectividad catalítica de una zeolita depende del catión reemplazado y del grado de intercambio. La distribución de productos de las reacciones de craqueo con zeolitas X e Y catiónicas monovalentes es similar, puesto que promueven las reacciones por radicales, teniendo una actividad parecida a la de los catalizadores clásicos más activos de sílice-alúmina (13). Si se reemplazan el sodio por cationes polivalentes, la actividad aumenta grandemente y los productos de craqueo son típicos de un catalizador ácido; la reacción transcurre por un mecanismo que incluye la formación de iones carbonio sobre los centros ácidos de la superficie interna de la zeolita (14). La existencia de centros Brönsted o Lewis en las zeolitas (15) explica satisfactoriamente la gran actividad de las zeolitas decationizadas de acuerdo con las teorías sobre el mecanismo del craqueo catalítico (16). Las zeolitas decationizadas, X-H e Y-H son catalizadores muy activos para diferentes tipos de reacciones (17).

Los cálculos sobre la intensidad del campo electrostático, creado en las proximidades de los cationes divalentes situados en las posiciones S II, dieron valores muy superiores al necesario para producir un desplazamiento electrónico en los enlaces C-H e inducir una estructura  $C^+ H^-$  en la molécula adsorbida sobre la zeolita (18). Basándose en ello y en los resultados obtenidos con zeolitas conteniendo diferentes cationes, se ha propuesto una teoría electrostática que postula que las diferencias de carga en el interior de la red tridimensional de la zeolita, es suficiente para polarizar las moléculas de hidrocarburos y formar iones carbonio (19). La teoría explica satisfactoriamente la actividad catalítica de varias zeolitas X e Y intercambiadas, pero falla en otros casos; por ejemplo, no puede explicar el comportamiento similar de las zeolitas decationizadas y algunas intercambiadas.

Para las zeolitas conteniendo cationes polivalentes, se ha sugerido que éstos ejercen su influencia a través de una reacción de hidrólisis que da lugar a protones, los cuales se unen al oxígeno de la red de zeolitas; el número de protones dependerá de la fuerza iónica del catión. Así el catión no intervendría directamente, sino que induciría la formación de protones y éstos serían los centros catalíticamente activos (20).

La mayoría de las reacciones catalizadas por zeolitas se realizan a altas temperaturas. La estabilidad térmica de las zeo-

litas es, por tanto, un factor importante. Esta depende del tipo de tamiz y del catión intercambiado; la zeolita amónica tipo X pierde su estructura cristalina ya a los 200°C, mientras que la de tipo Y no lo hace hasta los 650°C. Las zeolitas X e Y sódicas, son estables hasta, aproximadamente, unos 750°C; reemplazando el sodio por calcio, la estabilidad térmica aumenta hasta los 850°C y con magnesio llega a los 900°C. En general las zeolitas Y son térmicamente más estables que las X, lo cual se asocia con la mayor relación Si/Al en las Y (21). Recientemente se han obtenido zeolitas ultraestables que no se destruyen hasta más de 1000°C (22); la alta estabilidad se debe a que un 25% de aluminio está presente en forma catiónica (23). También se ha demostrado que las condiciones de preparación de las zeolitas ultraestables tienen marcadas influencias sobre la calidad del producto final (24). Hay una serie de patentes donde se describe las ventajas de las zeolitas ultraestables, generalmente mezcladas con zeolitas normales (25), para reacciones como hidrocrqueo e hidrogenitración, o como soportes para catalizadores de craqueo.

La lista de procesos en los que se utilizan las zeolitas como catalizadores es muy extensa pues abarca los de craqueo y polimerización (11), reformado, hidrocrqueo. La ventaja de las zeolitas en este tipo de procesos consiste en que se tienen mayores conversiones con menos reciclados, mayores rendimientos en combustibles, tempera-

turas de trabajo más bajas y menor cantidad de subproductos gaseosos. Otras reacciones donde las zeolitas mostraron notables ventajas son la alquilación y desalquilación (26), transalquilación e isomerización (27), deshidrociclización (28), oxidación de hidrocarburos (29), reacciones tipo redox (30), hidrogenación y deshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración (31), etc.

Además del gran interés aplicado, las zeolitas tienen ventajas para los estudios fundamentales del fenómeno catalítico. Sus poros y cavidades intercrystalinas permiten disponer de una superficie muy bien definida, en la que se puede introducir, por intercambio catiónico, una nueva variable química y física. Aunque las teorías actuales sobre el comportamiento catalítico de las zeolitas difieren ampliamente, se ha llegado a algunas conclusiones generales. El problema de la naturaleza de los centros activos en reacciones de diferente tipo no ha sido todavía completamente elucidado. Pueden existir uno o varios mecanismos que sean operantes en cada caso o incluso simultáneamente.

El interés e importancia de este nuevo tipo de catalizadores y las posibilidades de su aplicación en distintas reacciones de craqueo, han sido el motivo por el que se ha emprendido su estudio en la Sección de Cinética y Mecanismo de Reacciones Catalíticas del Departamento de Catálisis del C.S.I.C.; desde hace algunos años. Aunque el interés práctico del craqueo se centra en el de petróleo y sus fracciones,

el estudio de esta reacción presenta grandes dificultades y generalmente lo que se obtienen son relaciones empíricas de las variables a utilizar en las instalaciones industriales. El estudio de la reacción de craqueo de hidrocarburos puros, por su simplicidad tiene una gran importancia ya que da idea e información de cómo se podría craquear en las mezclas complejas. Por ello se han elegido la serie de hidrocarburos puros  $C_5 - C_8$ , para el estudio sistemático de las reacciones y de la actividad de este tipo de catalizadores.

En la presente MEMORIA se exponen los resultados obtenidos en el craqueo de n-pentano. Se ha hecho un estudio detallado de la pirólisis térmica, por una parte por su importancia en la producción de olefinas ligeras y, por otra parte como estudio previo al craqueo catalítico.

Se ha estudiado la actividad catalítica de las zeolitas X e Y, intercambiadas con amonio, calcio y magnesio. Los resultados se han interpretado en función del ión intercambiado, grado de intercambio, relación Si/Al y acidez. Asimismo se han hecho algunas hipótesis sobre los mecanismos según los cuales transcurre la reacción.

El método experimental fué el microcatalítico-cromatográfico de flujo continuo y el intervalo de temperaturas de trabajo 470-600°C.

La MEMORIA consta de seis capítulos principales: INTRODUCCION, PARTE EXPERIMENTAL donde se describe la metodología experimental, RESULTADOS EXPERIMENTALES que contiene los datos obtenidos, DISCUSION DE RESULTADOS, RESUMEN Y CONCLUSIONES y, finalmente, BIBLIOGRAFIA con las citas de las publicaciones más directamente relacionadas con el tema.

## II. TECNICA EXPERIMENTAL

## II. TECNICA EXPERIMENTAL

Para este estudio se ha utilizado una técnica derivada del método microcatalítico descrito en (32). Consiste en hacer pasar una corriente de un gas inerte, saturado de vapor de reactante, por el reactor y mandar las muestras de mezcla de gases que salen, directamente al cromatógrafo. La ventaja de este modo de operación reside en analizar todos los productos de reacción a la vez y evitar los errores que pudieran cometerse cuando el análisis cromatográfico se efectúa de la manera convencional. La desventaja de la técnica, o su eventual dificultad está en hallar la columna y las condiciones de análisis tales que permitan la determinación de todos los productos al mismo tiempo; los aparatos de análisis más completos permiten el uso de dos columnas, con lo que la desventaja prácticamente no tiene gran importancia.

A continuación se describen las partes esenciales del equipo experimental usado y representado esquemáticamente en la figura 1.

## II. 1. DESCRIPCION DEL APARATO

El aparato consiste en a) un sistema de purificación de gases portadores, b) un saturador, c) dos dosificadores que permiten separar volúmenes conocidos de gases de la mezcla que entra o sale del reactor, d) un reactor con su horno eléctrico de calefacción, e) un cromatógrafo y f) reguladores de calefacción, medidores de temperatura, etc.

El aparato, excepto el reactor y los hornos de calefacción, ha sido construído en vidrio Pyrex. Las conducciones que van desde el saturador al reactor y de éste al cromatógrafo fueron calefaccionadas (líneas punteadas en la figura 1), para evitar condensaciones. Las resistencias de calefacción fueron recubiertas por una capa de hilo de amianto y la corriente se regulaba mediante autotransformadores (de la casa Electrónicas Boar, Madrid).

Las llaves de vidrio, colocadas en distintos puntos del aparato, fueron engrasadas con una pequeña cantidad de grasa de alto vacío (Edwards High Vacuum, Ltd., Inglaterra), estable hasta los 200°C.

### II. 1. 1. Purificación de gases portadores

El gas portador utilizado en este estudio fué helio, suministrado por la Sociedad Española de Oxígeno, S.A. El helio para el análisis cromatográfico ( $a_2$  en la figura 1) fué de 99,9995% de pureza, con las siguientes impurezas límite: agua 2 v.p.m. (volúmenes por millón), nitrógeno 2 v.p.m., hidrógeno 1 v.p.m. e hidrocarburos 1 v.p.m. Esta corriente de helio pasa primeramente por la célula de referencia R del cromatógrafo y después, a través de los dosificadores, a la célula de muestra (en la figura 1, aunque hay una sola célula de muestra S, se ha indicado una parte de ésta como S', por conveniencia de dibujo, cuando se usaban dos columnas distintas).

El helio que pasa por el saturador ( $a_1$  de la figura 1) fué del 99,995% de pureza, con impurezas límite: agua 5 v.p.m., nitrógeno 15 v.p.m., oxígeno 3 v.p.m., hidrógeno 10 v.p.m. e hidrocarburos 5 v.p.m.

El flujo de helio se ha regulado, en ambos casos, con manorreductores de precisión (de la casa H. Lüdi, Suiza) y válvulas de aguja (de Edwards High Vacuum, Ltd., Inglaterra).

La tercera bala de gases, indicada en la figura 1 con  $a_3$ , puede ser una de cualquier gas que se desee introducir en la línea de alimentación.

Las conducciones de los distintos gases desde las balas hasta el aparato fueron de acero inoxidable, y las uniones metal-vidrio, las suministradas por Fischer Sci. Co., Estados Unidos.

Puesto que los catalizadores son muy sensibles a distintos tipos de veneno, particularmente las zeolitas al grado de hidratación, y la reacción de craqueo a la presencia de hidrógeno u oxígeno, se ha extremado la purificación de los gases portadores.

El sistema de purificación, intercalado en la línea de helio que va al saturador, consiste en una serie de tubos de vidrio ( $b_1$ , figura 1) rellenos, de capas sucesivas de gel de sílice con indicador, hidróxido potásico en lentejas, ascarita y anhídrita. A continuación dos trampas que contienen óxido de cobre ( $b_2$ ) y cobre metálico ( $b_3$ ), colocados en respectivos hornos de calefacción que se mantienen a unos  $400^{\circ}\text{C}$ . Finalmente el helio pasa por una trampa  $b_4$ , que contiene carbón activo y que está sumergida en nitrógeno líquido.

El helio usado para el cromatógrafo tiene un tren de purificación análogo, pero más reducido, puesto que es de mayor pureza y, por otra parte, no interviene en la alimentación del reactor.

Con este sistema se ha conseguido el límite práctico de purificación, como se ha demostrado en (33). Tanto el cobre, el óxido de cobre y el carbón activo se regeneraban periódicamente, para asegurar la máxima eficacia del sistema.

El flujo de helio, que pasa por el saturador, se ha medido y controlado con un medidor de flujos (c en la figura 1 y figura 2A). Consta de un capilar intercambiable c, colocado en el interior del bulbo  $a_3$ , de un tubo en U que contiene ftalato de dibutilo como líquido manométrico y de una llave de paso b, que comunica los bulbos  $a_1$  y  $a_2$  (estos dos depósitos impiden que el líquido manométrico pase al resto del aparato en el caso de bruscos cambios de flujo). El capilar c, permite medir un determinado intervalo de flujos; disponiendo de un juego de capilares calibrados (para diferentes gases) se puede abarcar un amplio intervalo de flujos. El calibrado se ha realizado midiendo las diferencias de alturas entre las dos ramas del manómetro para cada flujo del gas medido con un medidor de película de jabón.

### II. 1. 2. Saturador

El saturador (d en la figura 1 y figura 2B) es un recipiente de vidrio, b, de unos  $400 \text{ cm}^3$  de capacidad; contiene un tubo de vidrio, c, que termina en un bulbo de vidrio poroso de porosidad C (Fischer Sci. Co., Estados Unidos) y por el cual saldrá el helio en forma de finísimas burbujas. En la tubuladora d, de paredes finas, se coloca un termómetro de mercurio de precisión. A través de la llave e, el saturador se comunica con un depósito de reactante. El helio, antes de entrar en el saturador, pasa por una espiral a donde se precalienta.

El conjunto está sumergido en un termostato cuya temperatura se controla con precisión de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Se ha comprobado que, en condiciones de trabajo, las temperaturas del baño termostático y del reactante contenido en el saturador, fueron idénticas.

Variando la temperatura del baño termostático, para un flujo de helio constante, se varía la cantidad de reactante con el que se satura el gas portador; la temperatura y el flujo máximos, para los cuales se cumple esta condición fueron  $25^{\circ}\text{C}$  y  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente.

Para calcular la cantidad de reactante que pasa al reactor se ha procedido como sigue. La presión de vapor de n-pentano  $p_1$  se ha calculado con la ecuación de Antoine:

$$\log p_1 = 7,4897 - 1441,029 \frac{1}{T}$$

y el valor obtenido se ha corregido, teniendo en cuenta la presión atmosférica del día, aplicando la ecuación de J.H. Poynting. Por otra parte, haciendo pasar el helio saturado por el dosificador, y analizando la muestra atrapada, se han calculado las cantidades de n-pentano para diferentes condiciones del saturador, y de allí las presiones parciales  $p_2$  del reactante. La concordancia entre ambas series de valores se indica a continuación:

Temp. saturador °C	P <sub>1</sub> atms.	P <sub>2</sub> atms.
0	0,215	0,214
5	0,268	0,264
10	0,330	0,330
15	0,405	0,404
20	0,493	0,498
25	0,597	0,599

El número de moles/min que pasan por el reactor serán:

$$n_1 = p_1 F \frac{1}{273,16 R}$$

donde F es el flujo en cm<sup>3</sup>/min del gas portador saturado. A partir de los datos de análisis cromatográfico de una muestra de gas saturado, el número de moles/min de pentano serán:

$$n_2 = A f \frac{F}{V}$$

donde A es el área del pico cromatográfico de pentano, dada en unidades de Integrador, f el factor de calibrado que relaciona el área con el número de moles, y V el volumen del dosificador, en cm<sup>3</sup> STP.

### II. 1. 3. Dosificadores

El aparato tiene dos dosificadores, uno a la entrada del reactor ( $e_1$ , figura 1) y otro a la salida ( $e_2$ , figura 1). El primero se utiliza cuando se mandan pulsos de reactante a la corriente de helio que va al reactor, y el otro cuando se desean mandar muestras de productos al cromatógrafo. Se ha usado generalmente el segundo dosificador puesto que en este trabajo el reactante pasaba continuamente a través del reactor.

El dosificador (figura 2C) está formado por un tubo de vidrio c, entre dos llaves de paso, a y b, un capilar d y una llave e. El helio, procedente de la célula de referencia del cromatógrafo, entra por la rama h, pasa por el capilar d y vuelve al cromatógrafo por f. Cuando se desea atrapar una muestra para el análisis, se cierran las llaves a y b y se abre la llave e para que los productos salgan por g al aire. Continuando el giro de a y b, el gas portador del cromatógrafo llevará la muestra a la célula de análisis.

El volúmen del dosificador c, debe conocerse con la mayor exactitud posible, por lo que se determinó gravimétricamente con mercurio. La serie de pesadas de c lleno y vacío se realizó a temperatura ambiente (22°C) y de allí se calcularon los volúmenes del c. Los datos obtenidos se exponen a continuación, para cada uno de los dosificadores:

<u>Dosificador 1</u>		<u>Dosificador 2</u>	
Volúmen en cm <sup>3</sup> a 22°C		Volúmen en cm <sup>3</sup> a 22°C	
3,0449	3,0567	6,6148	6,5889
3,0892	3,0700	6,5447	6,5727
3,0449	3,0995	6,6185	6,6739
3,0920	3,0921	6,6700	6,6148
3,0936	3,0788	6,6037	6,6037
3,0950	3,0744	6,6571	6,6148
3,0597	3,0914		
Valor medio:	3,078 cm <sup>3</sup>		6,615 cm <sup>3</sup>

Durante las experiencias, los dosificadores se mantenían calefactados a 85°C, para evitar posibles condensaciones, por lo que en los cálculos se ha tenido en cuenta la corrección de volúmen para estas condiciones.

#### II. 1. 4. Reactor y horno de calefacción

El reactor (figura 3B) es un tubo de acero inoxidable, a, de 40 cm de longitud, 1 mm de espesor de pared y 18 mm de diámetro exterior. En su interior y a los 20 cm de la entrada tiene una placa de acero inoxidable agujereada, c, que sirve de soporte para los catali-

zadores. Una tubuladora d, también de acero inoxidable, de 0,5 cm de diámetro exterior y soldada al cierre del reactor, contiene el termopar.

El reactor está unido al resto del aparato por medio de rótulas, e y e'. El cierre hermético entre el reactor y la tapa de rosca se consigue con anillos de teflón hechos a propósito. El reactor se coloca verticalmente en el horno de calefacción (figura 3A).

El horno está construido por un tubo de hierro, a, de 2 mm de grosor de pared, de 40 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro interior. Sobre este tubo de hierro, aislado por una capa de papel de amianto, va enrollada la resistencia de calefacción (hilo Kanthal, de 0,5 mm), con separación creciente entre las espiras, según se señala en el esquema gráfico.

Entre las espiras de calefacción, en la zona donde se encontrará el lecho catalítico, está colocada la resistencia de platino en forma de espiras. Esta resistencia constituye la parte sensible del regulador electrónico y tiene un valor de 100 ohmios, a temperatura ambiente.

El conjunto está colocado concéntricamente dentro de un tubo refractario, c, de 5 cm de diámetro exterior y éste a su vez, dentro de un tubo de aluminio, b, de 10 cm de diámetro (1,5 mm de espesor de pared) con aislamiento interior de cartón de amianto. Las tres partes se mantienen concéntricas y firmes, mediante anillos de cartón de amianto. Las bornas  $d_1$  y  $d_2$ , están unidas al termómetro de platino y resistencia de calefacción, respectivamente.

### II. 1. 5. Equipo analítico

Los análisis de los productos de reacción se han efectuado por cromatografía de gases, con un cromatógrafo modelo F-6 de Perkin-Elmer (i en la figura 1). El área de los picos cromatográficos, registrados con un Kompensograph 288+288 de Siemens, se ha medido con un Integrador D-24 de Perkin-Elmer.

Los dispositivos de entrada y salida de gas portador del cromatógrafo se han modificado, adaptándose a las necesidades del aparato (figura 1). Entre el dosificador  $e_2$  y la entrada a una de las columnas se ha intercalado una trampa (j en la figura 1), sumergida en nitrógeno líquido, que permitía separar gases no condensables del resto de los productos.

### II. 1. 6. Regulación y medida de temperaturas

La calefacción de los hornos del sistema de purificación ( $b_2$ ,  $b_3$  y  $b_4$ , figura 1) se ha regulado con autotransformadores (Electrónicas Boar, Madrid).

La temperatura del horno del reactor se regulaba automáticamente con un dispositivo electrónico de Thyristores cuyo elemento sensible era el termómetro de platino. Se ha calibrado la resistencia variable del puente del regulador frente a la temperatura, medida

dentro del reactor, con lo que se facilitaba la reproducción de temperaturas. El dispositivo permite una rápida subida de temperatura y la regulación de las mismas fué mejor de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , entre  $380$  y  $850^{\circ}\text{C}$ .

La temperatura de todos los hornos se medía mediante termopares de chromel-alumel y un potenciómetro Leeds Northrup, modelo Cat. N<sup>o</sup> 8693.

## II. 2. ANALISIS DE PRODUCTOS

El análisis cromatográfico de una mezcla de hidrocarburos es un problema complejo, que generalmente se resuelve utilizando varias columnas cromatográficas y diferentes programas de temperatura. Con cada columna se intenta separar grupos de hidrocarburos, por ejemplo olefinas, parafinas o nafténicos, de distintos intervalos de número de carbonos en la molécula. La temperatura de la columna se programa de tal manera que se obtengan separaciones adecuadas entre los picos cromatográficos.

Si los compuestos son numerosos, el análisis se vuelve complicado y requiere mucho tiempo, además de necesitarse instrumentos de amplias posibilidades de trabajo. Para el estudio del craqueo de n-pentano, que da un número relativamente pequeño de productos, se

ha procurado simplificar el análisis, buscando una columna y las condiciones de trabajo tales que permitiesen la separación en una sola operación.

Con este fin, primeramente se han efectuado unas experiencias de craqueo térmico y catalítico, para determinar los productos que se obtienen. Conocidos éstos, se han ensayado numerosas columnas y de distinta longitud, obteniéndose los mejores resultados con las de dimetil-sulfolano, dinonil-sulfolano, esqualeno, la comercial "A" de Perkin-Elmer y Porapak Q. Sin embargo, las cuatro primeras daban una separación pobre para los picos de  $C_1$  y  $C_2$ , mientras que la de Porapak Q retenía excesivamente el  $C_5$ . De acuerdo con estos resultados se eligió la columna de Porapak Q y se estudiaron las condiciones necesarias para tener separaciones adecuadas; entre ellas, la longitud de la columna, el tamaño de grano del relleno, el diámetro interior de la columna, la velocidad de flujo del gas portador y el programa de temperaturas.

El resultado óptimo se ha obtenido con una de longitud de 2 m, de diámetro interior de 1/4 de pulgada, flujo de gas portador de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  y programando la temperatura de modo que, iniciando el análisis a los  $40^\circ\text{C}$ , subiese  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $200^\circ\text{C}$ . Los tiempos de retención  $t_R$ , en minutos, obtenidos se dan a continuación:

Producto	$t_R$ min	Producto	$t_R$ min
aire	1,91	1-buteno	29,65
metano	2,63	butano	30,60
etileno	7,36	cis, trans-2- buteno	32,08
etano	9,25	isopentano	39,93
propileno	17,95	pentano	41,17
propano	19,20		

El calibrado, necesario para el análisis cuantitativo, se ha efectuado obteniendo relaciones: moles inyectados de cada uno de los productos frente a las áreas de los picos cromatográficos dadas en número de impulsos del Integrador D-24. Los productos gaseosos usados para el calibrado fueron de la casa Phillips Petroleum Co., de calidad Research Grade (99,9%), y los líquidos de la casa Fluka o de Carlo Erba de pureza mejor del 99%.

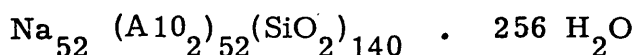
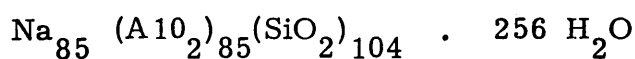
Los factores de calibrado se han verificado varias veces a lo largo del trabajo, debido a que la eficacia de las columnas varía con el uso. La variación de estos factores se ilustra a continuación, exponiendo sus valores al inicio, en la mitad y hacia el final de las medidas:

Producto	$f_1 \cdot 10^{-b}$	$f_2 \cdot 10^{-10}$	$f_3 \cdot 10^{-10}$
metano	3,408	3,318	2,882
etileno	2,455	2,438	2,108
etano	2,400	2,201	1,686
propileno	1,819	1,815	1,580
propano	1,798	1,720	1,448
1-buteno	1,300	1,268	1,314
butano	1,295	1,260	1,262
2-buteno	1,285	1,213	1,264
isopentano	0,916	0,947	0,755
pentano	0,915	0,948	0,756

Los calibrados se han comprobado también, usando una mezcla artificial de gases, suministrada por la Sociedad Española de Oxígeno, S.A. La composición de la mezcla fué: metano, 21% (en volúmen), etileno, 16,9%, etano, 18,6%; propileno 21,8% y propano, 21,8%; todos ellos  $\pm$  0,06%. La concordancia entre la composición obtenida cromatográficamente y la dada fué muy satisfactoria.

### II. 3. PREPARACION DE CATALIZADORES

Los tamices moleculares, usados como material de partida para la preparación de catalizadores, fueron 13 X y SK-40, de la casa Linde Union Carbide (Estados Unidos), cuyas fórmulas son:



respectivamente. Las sales utilizadas para el intercambio, fueron  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , todas de la casa Merck y de calidad Pro Análisis.

Los catalizadores se prepararon intercambiando parte del sodio del tamiz molecular con  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++}$ , siguiendo el método que, a continuación, se describe. Se prepararon soluciones 0,5 M de cada una de las sales cuyo catión se iba intercambiar; a 500 cm<sup>3</sup> de estas soluciones se añadieron 15 g de tamiz molecular. Los tamices moleculares se dejaron en contacto con las soluciones durante 24 horas y a temperatura ambiente, agitando la solución manualmente, cada hora, en las primeras doce horas. Al cabo de este tiempo, se filtraban las soluciones y el tamiz se lavaba repetidas veces con 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada. Finalmente se secaban en una estufa, a 120°C durante 3 horas y a

continuación se pastillaban en una prensa mecánica, aplicando 120 kg/cm<sup>2</sup>. Las pastillas se trocearon y tamizaron entre mallas de 1 y 2 mm<sup>2</sup>.

A todos los tamices moleculares se dió el mismo tratamiento térmico, excepto a X-H, que consistió en mantenerlos durante 4 horas en un horno eléctrico a 550°C y en corriente de aire seco. El X-H se trató, durante el mismo tiempo a 190°C, puesto que a temperaturas superiores a 200°C se destruye. Los catalizadores resultantes se guardaron en frascos cerrados y colocados en un desecador.

El grado de intercambio se determinó, midiendo el contenido de sodio en la solución, después del filtrado y en las aguas de lavado, por espectrofotometría de llama. La cristalinidad de los catalizadores se midió por difracción de rayos X, y el área específica por el método B. E. T.; antes de medir el área, el catalizador se mantuvo "in situ" en vacío y a 400°C durante 4 horas, para eliminar el agua.

Finalmente se prepararon otros dos catalizadores, con magnesio, utilizando soluciones de sal más diluídas, con objeto de obtener diferentes grados de intercambio, y siguiendo el mismo modo de preparación y tratamiento. En la Tabla I, se resumen los catalizadores preparados, indicando el grado de intercambio, la cristalinidad del catalizador final (cristalino, parcialmente destruído) y el área específica.

T A B L A I

Catalizador	Grado de intercambio %	Cristalinidad	Area especifica m <sup>2</sup> /g
X-H	59	parcialmente destruido	306
X-Mg	56	cristalino	398
X-Ca	69	cristalino	401
Y-H	60	parcialmente destruido	277
Y-Mg 1	68	cristalino	469
Y-Mg 2	55	cristalino	375
Y-Mg 3	40	cristalino	481
Y-Ca	63	cristalino	451

#### II. 4. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA

Se coloca la cantidad deseada de catalizador en el reactor y se tiene durante la noche en corriente de helio (40 cm<sup>3</sup>/min) a 400°C. Este tratamiento previo a las medidas tenía por objeto conseguir estados comparables de hidratación del catalizador. El día siguiente se comienza

con llenar el saturador de reactante hasta el enrase marcado y el volúmen restante se lava con helio. A continuación se ajustan el flujo de helio al valor deseado y la temperatura necesaria del baño termostático. Una vez alcanzados los valores previstos, se desvía la corriente del gas saturado al reactor, y de allí, por el camino adecuado en el dosificador, a la atmósfera.

La temperatura del reactor se sube paulatinamente a la elegida para trabajo. Alcanzada ésta, al cabo de 20 minutos, se manda la primera muestra manejando convenientemente el dosificador al cromatógrafo para su análisis. Si las medidas se efectúan a la misma temperatura de reacción, los productos de salida se analizan de hora en hora (tiempo necesario para tener el análisis cromatográfico completo), y si se varían el flujo o temperatura de reacción, se espera hasta conseguir las condiciones estacionarias.

Terminadas las medidas, se enfría el reactor, se coloca una porción fresca de catalizador y se repite el tratamiento térmico durante la noche y previo a la siguiente medida.

El área de los picos cromatográficos, dada en número de impulsos eléctricos por el Integrador D-4, se transforma en moles usando los factores de calibrado. Se ha definido como:

a) Conversión total de n-pentano ( $x_T$  %), al número de moles de n-pentano que han reaccionado ( $m_r$ ), por cien moles de n-pentano alimentados ( $m_a$ ).

b) Rendimiento a un producto i ( $x_i$ ), al número de moles de i formados ( $m_i$ ) por cien moles de n-pentano alimentados.

c) Selectividad a un producto i ( $s_i$ ), al número de moles de i formados por cien moles de n-pentano reaccionados, cuando  $x_T = 100\%$ .

$$x_T \% = \frac{m_r}{m_a} \cdot 100 \qquad x_i \% = \frac{m_i}{m_a} \cdot 100 \qquad s_i = \frac{m_i}{m_r} \cdot 100$$

Como unidad de tiempo se ha tomado siempre el minuto. Los datos obtenidos se resumen en Tablas. Como ejemplo, se dan los resultados obtenidos en una experiencia previa:

Catalizador: 1,0034 g de Y-Ca

Flujo de helio saturado: 30,6 cm<sup>3</sup>/min, STP

Temperatura del baño termostático: 0°C

Presión parcial de n-pentano: 0,214 atm

Presión atmosférica: 698,0 mm Hg

Temperatura ambiente: 20°C

Temperatura de reacción: 500°C

El número de moles de n-pentano alimentados, suponiendo que se comporta como gas ideal, serán:

$$n_{C_5} = \frac{0,214 \cdot 30,6 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 273,15} = 0,292 \cdot 10^{-3} \text{ moles/min}$$

El número de moles de cada producto formado serán los moles de éste, contenidos en unidad de volumen del dosificador, por el flujo total del gas saturado; para metano se tiene:

$$\frac{722 \cdot 2,882 \cdot 10^{-10} \cdot 30,6}{6,615} = 96,4 \cdot 10^{-8} \text{ moles/min}$$

y análogamente para los demás productos. Con estos valores se han calculado los rendimientos y selectividades; la conversión total del n-pentano se ha obtenido a partir del número de moles de productos formados, debido a que, a conversiones pequeñas, el área del pico del n-pentano sin reaccionar difiere tan poco del área que se obtiene cuando no hay reacción, que la diferencia prácticamente entra dentro del límite de error. Para conversiones más altas, la diferencia entre el n-pentano que entra y el que sale del reactor, es medible y se ha comprobado que coincide con la obtenida por la suma de moles de productos formados; esto fué cierto, siempre y cuando la cantidad de carbón formado fuera muy pequeña.

Los restantes datos, correspondientes a esta experiencia se presentan a continuación. Para los productos se han adoptado las siguientes abreviaciones: metano = M, etileno = ETI, etano = ETA, propileno = PI, propano = PA, 1-buteno = 1-B, 2-buteno = 2-B, isopentano = iP, pentano = P, que se utilizarán en todas las Tablas y gráficas.

Producto	M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B
Area en n <sup>o</sup> de impulsos	722	778	1049	1758	479	300	299
Moles/min formados $\cdot 10^{-8}$	96,4	75,9	81,8	128,5	32,1	17,5	17,5
Rendimiento, %	0,33	0,26	0,28	0,44	0,11	0,06	0,06
Selectividad, %	46	37	39	62	16	9	9
Conversión total:				0,71			

De esta manera se calcularon los datos de todas las experiencias y finalmente se agruparon convenientemente en Tablas completas.

## II. TECNICA EXPERIMENTAL

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### III.1. CRAQUEO TERMICO DE n-PENTANO

Un paso previo al estudio de craqueo de un hidrocarburo, es determinar el límite inferior de temperaturas para el cual se inicia la reacción de pirólisis, con objeto de conocer las condiciones de trabajo en las que el craqueo catalítico no estará influenciado por el térmico.

Sin embargo, teniendo en cuenta el interés fundamental y aplicado de la descomposición térmica de hidrocarburos puros o sus mezclas, y el hecho de que, debido a su complejidad, siguen siendo objeto de estudio y discusión, se ha considerado justificado tratar esta parte del tema general con mayor detalle.

Un ensayo preliminar indicó que alrededor de 510°C empiezan a tenerse indicios de productos de pirólisis de n-pentano, y que la reacción se hace notable a los 600°C (temperatura máxima que permitía alcanzar el material del aparato). Las temperaturas elegidas, para este estudio fueron 535, 572 y 597°C. A cada una de ellas se obtuvieron

datos a distintos tiempos de residencia variando la velocidad de flujo de helio que pasa por el saturador y la temperatura del baño termostático. La cantidad de carbón depositado sobre las paredes del reactor fué despreciable a las tres temperaturas de trabajo.

La definición del tiempo de residencia para una reacción pirolítica que transcurre en un reactor tubular, presenta serias dificultades. En primer lugar, a partir de la entrada del reactor, una parte de éste actúa realmente como precalentador; en la zona de reacción tampoco se cumple la condición de isothermicidad y, cerca de la salida, el reactor está a temperaturas más bajas, por la ausencia de calefacción o proximidad a la zona de enfriamiento brusco de los productos de reacción. Por otra parte, debido a la reacción, hay un aumento de número de moles y la velocidad de flujo de la mezcla varía a lo largo del reactor.

Debido a ello, generalmente se definen tiempos de residencia ficticios, basándose en el grado de conversión, velocidad de alimentación espacial (34) o, en casos de aplicación industrial, en tiempos equivalentes (35). En este caso se ha definido el volúmen del reactor a partir de los perfiles longitudinales de temperatura; para cada una de las temperaturas de trabajo se ha obtenido el perfil de temperatura del reactor y como longitud efectiva del mismo se ha tomado la correspondiente entre los puntos que están a 500°C; con estos límites inferiores y superiores de la zona de reacción se ha calculado el volumen efectivo del reactor.

El flujo de reactor se ha expresado como media logarítmica entre el de entrada en el reactor y el flujo a la temperatura máxima en la zona de reacción. Con estos valores y los volúmenes efectivos se calcularon los tiempos de residencia,  $\omega$ , en segundos.

Los datos de la pirólisis térmica de n-pentano, obtenidos a las tres temperaturas de trabajo y con diferentes tiempos de residencia, se exponen en la Tabla II; en cada caso representan valores medios de repetidos ensayos.

A partir de estos datos se han calculado los rendimientos a cada producto,  $x_i$ , y las correspondientes selectividades,  $s_i$ , dados en tanto por ciento en moles; los resultados se resumen en las Tablas III y IV, respectivamente.

En las figuras 4 y 5 se han representado gráficamente los datos de las dos últimas Tablas. Extrapolando las selectividades a conversión cero, se obtienen los productos primarios, que en este caso son todos los encontrados. Los valores de la selectividad a conversión cero, para las tres temperaturas se dan en la Tabla V.

La cinética y el mecanismo de la reacción de craqueo térmico se expondrá y discutirá más adelante.

T A B L A I I

T, °C	$\omega$ seg.	n-pentano, mol. $10^4$			productos, mol. $10^6$				
		alimen- tados	sin reac- cionar	descom- puestos	M	ETI	ETA	PI	1-B
535	2,5	5,83	5,79	0,04	1,25	1,33	1,87	2,70	1,20
	4,2	3,82	3,78	0,04	1,24	1,36	1,78	2,63	1,14
	5,2	2,85	2,82	0,03	1,25	1,36	1,76	2,60	1,08
	8,5	1,79	1,76	0,03	1,24	1,34	1,69	2,52	1,02
	16,2	0,94	0,91	0,03	1,24	1,32	1,58	2,31	0,93
572	4,1	5,83	5,62	0,21	7,14	10,32	8,77	12,04	5,44
	6,2	3,82	3,64	0,18	6,71	9,00	7,98	10,65	4,70
	8,3	2,85	2,69	0,16	6,63	8,12	7,52	9,76	4,29
	13,1	1,79	1,65	0,14	5,95	6,90	6,75	8,64	3,56
	25,0	0,94	0,83	0,11	5,56	5,45	3,86	7,19	2,80
597	4,6	5,83	5,30	0,53	21,18	29,23	20,08	31,46	11,96
	8,1	3,32	2,90	0,42	17,95	23,72	16,11	24,84	9,94
	14,8	1,83	1,50	0,32	15,00	18,89	12,62	19,10	7,13
	29,5	0,97	0,73	0,24	12,20	14,57	9,60	14,24	4,88

T A B L A I I I

T, °C	$\omega$ seg.	Rendimiento, %					
		$x_M$	$x_{ETI}$	$x_{ETA}$	$x_{PI}$	$x_{1-B}$	
535	2,5	0,21	0,24	0,32	0,46	0,21	
	4,2	0,32	0,36	0,47	0,69	0,30	
	5,2	0,44	0,48	0,62	0,91	0,38	
	8,5	0,69	0,75	0,94	1,41	0,57	
	16,2	1,32	1,40	1,68	2,45	0,98	
572	4,1	1,23	1,77	1,50	2,07	0,93	
	6,2	1,76	2,36	2,09	2,79	1,23	
	8,3	2,32	2,85	2,63	3,42	1,50	
	13,1	3,32	3,85	3,76	4,82	1,98	
	25,0	5,91	5,79	4,09	7,63	2,98	
597	4,6	3,64	5,02	3,45	5,40	2,05	
	8,1	5,40	7,14	4,85	7,47	2,99	
	14,8	8,20	10,33	6,90	10,45	3,90	
	29,5	12,55	14,99	9,88	14,65	5,02	

T A B L A I V

T, °C	Conversión total $x_T$ , %	Selectividad, %				
		$s_M$	$s_{ETI}$	$s_{ETA}$	$s_{PI}$	$s_{1-B}$
535	0,71	30,3	33,3	45,2	65,5	29,1
	1,12	31,0	34,0	44,6	65,8	28,6
	1,37	31,8	34,7	45,0	66,3	27,5
	2,17	32,7	35,4	44,5	66,6	26,9
	3,45	35,1	37,3	44,8	65,2	26,3
572	3,54	34,6	50,0	42,5	58,3	26,4
	4,79	36,7	49,2	43,7	58,2	25,7
	5,91	39,3	48,2	44,6	58,9	25,4
	8,18	40,5	47,0	46,0	59,9	24,2
	12,09	48,8	47,9	47,0	63,1	24,6
597	8,99	40,4	55,8	38,3	60,0	22,8
	12,75	42,4	56,0	38,0	58,6	23,4
	17,92	45,8	57,6	38,5	58,3	21,8
	25,27	47,7	59,3	39,1	58,0	19,9

T A B L A V

Producto	Selectividad, % a $x_T = 0\%$		
	535°C	572°C	597°C
Metano	36,4	30,0	36,5
Etileno	45,5	50,2	54,0
Etano	44,4	40,0	37,5
Propileno	63,6	56,0	61,0
1-Buteno	22,7	26,8	25,5

### III.2. CRAQUEO CATALITICO DE n-PENTANO

#### III.2.1. Medidas previas

Antes de realizar las experiencias con los catalizadores preparados, se efectuaron unas series de ensayos previos con el fin de determinar las condiciones adecuadas de trabajo.

Se comenzó utilizando distintas cantidades de catalizador, midiendo el número de moles de n-pentano transformados por unidad de tiempo a las cinco temperaturas elegidas; el flujo de reactante y gas portador se mantuvieron constantes. De los resultados obtenidos se dedu-

ce que, para X-Mg, X-Ca, Y-Ca la relación peso/moles transformados es lineal hasta 1,25 g, y para Y-H hasta 0,75 g; para el Y-Mg, puede considerarse prácticamente lineal hasta 1 g. En la figura 6 A se han representado los resultados correspondientes a la temperatura de 510°C, una de las más desfavorables. Ello significa que dentro del intervalo de pesos indicado no hay efecto de difusión intergranular.

A continuación se hicieron ensayos con una determinada cantidad de catalizador Y-Mg, variando los flujos de reactante. Las temperaturas fueron: 485, 511, 539 y 568°C. Los resultados se dan en la Tabla VI.

De esta forma se vió que, hasta los 520°C, para un flujo mayor de  $3,10^{-4}$  moles/min, la velocidad de reacción es independiente del mismo y que, por tanto, no hay efecto de difusión externa (figura 6 B). Para las medidas posteriores se ha elegido este flujo mínimo, por conveniencia de trabajo.

Una vez conocidas las condiciones en las que no hay efecto de difusión interparticular ni externa, se han realizado los ensayos de vida de los catalizadores, midiendo su actividad durante varias horas de trabajo a una temperatura alta. En la Tabla VII, se reseñan los datos obtenidos con Y-Ca e Y-Mg.

En la figura 6 C se han representado gráficamente estos valores. Puede verse que la actividad de los catalizadores permanece

T A B L A V I

T, °C	caudal mol . 10 <sup>4</sup> /min	W/F min	mol . 10 <sup>5</sup> /min transformados
485	1, 08	128	0, 43
511	1, 08	128	0, 75
539	1, 08	128	1, 30
568	1, 08	128	2, 11
485	2, 27	61	0, 72
511	2, 27	61	1, 28
539	2, 27	61	2, 76
568	2, 27	61	4, 07
485	3, 02	46	1, 03
511	3, 02	46	1, 71
539	3, 02	46	3, 55
568	3, 02	46	5, 05
485	4, 00	35	1, 10
511	4, 00	35	1, 78
539	4, 00	35	3, 53
568	4, 00	35	5, 94
485	6, 30	22	1, 12
511	6, 30	22	1, 75
539	6, 30	22	3, 68
568	6, 30	22	5, 71

T A B L A V I I

Catalizador: Y-Mg2 (0,752g)										
Flujo de n-pentano: $494,7 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
Flujo total: 30 cm <sup>3</sup> /min										
Temperatura de reacción: 500°C										
Tiempo en horas	1	2	3	4	5					
Conversion total, x <sub>T</sub> %	0,47	0,44	0,41	0,43	0,43					
Catalizador: Y-Ca (1,002 g)										
Flujo de n-pentano: $162,2 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
Flujo total: 18 cm <sup>3</sup> /min										
Temperatura de reacción: 556°C										
Tiempo en horas	1	1,5	4,8	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
Conversion total, x <sub>T</sub> %	68,3	69,7	70,4	68,8	65,7	64,0	63,2	62,6	62,3	61,2

prácticamente constante durante más de seis horas de trabajo, con lo que este tiempo se ha tomado como el máximo de duración de la experiencia con un mismo catalizador. Los resultados con los demás catalizadores han sido análogos a los expuestos anteriormente.

La regeneración del catalizador, haciendo pasar aire a través del reactor, a  $500^{\circ}\text{C}$ , no dió resultado y la actividad del catalizador disminuye notablemente. En la Tabla VIII, se resumen los resultados obtenidos con varios catalizadores antes y después de la regeneración, y en condiciones experimentales comparables.

Se ve que las zeolitas ensayadas no recuperan su actividad inicial después de la calcinación y eliminación del material carbonaceo depositado. Por ello, en cada medida, se usó una porción fresca de catalizador.

### III.2.2. Medida de actividad de los catalizadores

Una vez fijadas las condiciones de trabajo se realizaron las experiencias con los catalizadores preparados (ver Tabla I). Las temperaturas de trabajo elegidas fueron: 480, 490, 500, 510 y  $520^{\circ}\text{C}$ ; el flujo de alimentación fué prácticamente el mismo en todos los casos, excepto para Y-Mg<sub>2</sub>, y el tiempo de residencia se ha variado usando distintos pesos de catalizador.

T A B L A V I I I

T, °C	Conversión total, $x_T$ %									
	X-Mg		Y-H		Y-Mg		Y-Ca			
	antes	después	antes	después	antes	después	antes	después	antes	después
480	0, 18	0, 12	6, 89	0, 17	1, 54	0, 12	0, 22	0, 14		
490	0, 28	0, 22	9, 40	0, 25	1, 76	0, 21	0, 67	0, 19		
500	0, 46	0, 32	12, 88	0, 40	2, 10	0, 35	0, 88	0, 28		
510	0, 86	0, 54	17, 65	0, 66	2, 53	0, 61	1, 16	0, 44		
520	1, 24	0, 79			3, 06	0, 99	1, 52	0, 75		

Para comprobar la influencia de la presión parcial del reactante sobre la velocidad de transformación de n-pentano, se ha realizado una serie de experiencias con un catalizador Y-Mg<sub>2</sub>. El tratamiento térmico de éste, fué análogo a los demás excepto que la temperatura de calcinación fué de 600°C en vez de 550°C. Por ello este catalizador se denomina Y-Mg<sub>2</sub>'. La presión parcial de n-pentano se ha variado de 0,080 atm a 0,600 atm y las temperaturas de reacción fueron 490, 500 y 510°C.

No se ha podido medir la actividad del catalizador X-H porque resultó inactivo hasta temperaturas superiores a los 450°C pero su estructura cristalina se destruye alrededor de los 250°C.

Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes Tablas, donde se dan los moles/min de cada producto formado, los rendimientos y las selectividades. En cada caso se indica el peso del catalizador y el flujo de alimentación de n-pentano usados.

T A B L A IX

Catalizador: X-Mg

T, °C	Pentano reaccionado mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 0,5007 g					
Flujo de alimentación: 273,6 . 10 <sup>-6</sup> moles/min					
480	23,7	8,3	8,9	20,0	17,5
490	38,9	13,8	16,3	30,6	28,9
500	68,8	22,9	28,3	48,6	51,6
510	111,3	39,5	49,9	79,1	86,4
520	179,8	65,4	86,2	118,4	141,4
Peso del catalizador: 0,7514 g					
Flujo de alimentación: 268,6 . 10 <sup>-6</sup> moles/min					
480	32,2	13,4	16,7	27,1	20,0
490	53,2	22,3	20,8	43,8	39,3
500	89,4	36,7	38,7	66,9	66,6
510	147,1	65,3	67,7	104,6	108,5
520	232,1	103,4	112,9	150,4	176,9

TABLA IX (Continuación)

T, °C	Pentano reaccionado mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 1,0007 g					
Flujo de alimentación: 257,0 . 10 <sup>-6</sup> moles/min					
480	38,2	18,0	14,0	34,4	25,4
490	67,3	30,1	25,0	57,0	47,6
500	106,9	52,1	48,0	77,4	77,2
510	176,7	84,0	83,0	129,6	124,8
520	277,4	138,4	132,9	186,4	203,3
Peso del catalizador: 1,2500 g					
Flujo de alimentación: 273,6 . 10 <sup>-6</sup> moles/min					
480	43,5	23,0	16,3	37,8	28,8
490	75,7	39,1	26,2	62,0	54,4
500	122,0	65,6	51,6	91,3	86,2
510	209,1	111,9	92,6	152,7	148,0
520	313,4	180,9	145,3	207,1	227,1

T A B L A X

(Figuras 7 y 8)

Catalizador: X-Mg

T, °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 0,5007 g					
W/F = 25,4 min					
480	0,09	0,03	0,03	0,07	0,06
490	0,14	0,05	0,06	0,11	0,11
500	0,25	0,08	0,10	0,18	0,19
510	0,41	0,14	0,18	0,29	0,32
520	0,66	0,24	0,32	0,43	0,52
Peso del catalizador: 0,7514 g					
W/F = 39,4 min					
480	0,12	0,05	0,06	0,10	0,08
490	0,20	0,08	0,08	0,16	0,15
500	0,33	0,14	0,14	0,25	0,25
510	0,55	0,24	0,25	0,39	0,40
520	0,86	0,39	0,42	0,56	0,66

TABLA X (Continuación)

T, °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 1,0007 g					
W/F = 54,1 min					
480	0,15	0,07	0,05	0,13	0,10
490	0,26	0,12	0,10	0,22	0,19
500	0,42	0,20	0,19	0,30	0,30
510	0,69	0,33	0,32	0,50	0,49
520	1,08	0,54	0,52	0,73	0,79
Peso del catalizador: 1,2500 g					
W/F = 63,5 min					
480	0,16	0,08	0,06	0,14	0,11
490	0,28	0,14	0,10	0,23	0,20
500	0,45	0,24	0,19	0,33	0,32
510	0,76	0,41	0,34	0,56	0,54
520	1,15	0,66	0,53	0,76	0,83

T A B L A X I

(Figura 9)

Catalizador: X-Mg

T, °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Selectividad, %			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 0,5007 g					
480	0,09	35	38	85	74
490	0,15	35	42	79	74
500	0,25	33	41	71	75
510	0,41	35	46	71	78
520	0,66	36	48	66	79
Peso del catalizador: 0,7514 g					
480	0,12	42	52	85	63
490	0,20	42	39	82	73
500	0,33	41	43	75	75
510	0,55	44	44	71	74
520	0,86	45	49	65	76

TABLA XI (Continuación)

T, °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Selectividad, %			
		M	ETI	ETA	PI
Peso del catalizador: 1,0007 g					
480	0,15	47	36	91	67
490	0,26	45	37	85	71
500	0,42	49	45	73	72
510	0,69	48	47	73	71
520	1,08	50	48	67	73
Peso del catalizador: 1,2500 g					
480	0,16	53	37	87	66
490	0,28	52	35	82	72
500	0,45	54	42	75	71
510	0,76	53	44	73	71
520	1,15	58	46	66	72

T A B L A X I I

Catalizador: X-Ca

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,5002 g							
Flujo alimentación: 261,1 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	39, 1	13, 4	13, 9	27, 6	30, 1	-	2, 3
490	55, 8	19, 6	20, 7	36, 5	42, 4	-	4, 5
500	82, 1	28, 3	33, 4	52, 9	58, 0	-	8, 9
510	122, 2	43, 1	49, 9	72, 9	85, 3	-	16, 6
520	180, 0	61, 1	75, 1	102, 4	117, 3	-	33, 0
Peso del catalizador: 0,7510 g							
Flujo alimentación: 261,1 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	60, 7	23, 7	22, 0	40, 7	46, 8	-	3, 5
490	86, 7	33, 7	32, 5	52, 5	66, 7	-	7, 4
500	126, 7	48, 5	51, 6	77, 0	90, 2	-	14, 3
510	188, 9	72, 5	75, 7	105, 8	132, 6	-	27, 1
520	284, 3	102, 8	115, 8	156, 9	184, 5	-	54, 9

TABLA XII (Continuación)

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 1,0005 g							
Flujo alimentación: 273,4 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	82,6	36,7	31,9	51,6	62,6	-	5,3
490	117,3	53,5	46,0	68,9	87,9	-	10,0
500	171,2	75,6	71,8	97,7	120,1	-	20,4
510	249,8	108,5	103,7	131,6	172,7	-	38,0
520	384,9	157,7	165,5	187,8	247,2	-	79,7
Peso del catalizador: 1,5003 g							
Flujo alimentación: 273,0 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	109,2	61,1	40,7	60,0	84,1	trazas	7,8
490	161,1	94,4	66,1	80,3	113,4	5,2	15,6
500	237,4	135,5	96,8	111,4	161,0	12,2	28,9
510	346,7	184,5	141,1	151,7	220,2	23,8	57,8
520	496,9	257,2	215,3	185,4	300,6	42,7	99,0

T A B L A X I I I

(Figuras 10 y 11)

Catalizador: X-Ca

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Rendimiento, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
W/F = 26,6 min <sup>-1</sup>							
Peso del catalizador: 0,5002 g							
480	0,15	0,05	0,05	0,11	0,12	-	0,01
490	0,21	0,08	0,08	0,14	0,16	-	0,02
500	0,31	0,11	0,13	0,20	0,22	-	0,03
510	0,47	0,17	0,19	0,28	0,33	-	0,06
520	0,69	0,23	0,29	0,39	0,45	-	0,13
W/F = 40,0 min							
Peso del catalizador: 0,7510 g							
480	0,23	0,09	0,08	0,16	0,18	-	0,01
490	0,33	0,13	0,12	0,20	0,26	-	0,03
500	0,49	0,19	0,20	0,30	0,35	-	0,06
510	0,72	0,28	0,29	0,41	0,51	-	0,10
520	1,09	0,39	0,44	0,60	0,71	-	0,21

TABLA XIII (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Rendimiento, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
W/F = 52,2 min							
Peso del catalizador: 1,0005 g							
480	0,30	0,13	0,12	0,19	0,23	-	0,02
490	0,43	0,20	0,17	0,25	0,32	-	0,04
500	0,63	0,28	0,26	0,36	0,44	-	0,07
510	0,91	0,40	0,38	0,48	0,63	-	0,14
520	1,41	0,58	0,61	0,69	0,90	-	0,29
W/F = 76,2 min							
Peso del catalizador: 1,5003 g							
480	0,40	0,22	0,15	0,22	0,31	trazas	0,03
490	0,59	0,35	0,24	0,29	0,42	0,02	0,06
500	0,87	0,50	0,35	0,41	0,59	0,05	0,11
510	1,27	0,68	0,52	0,56	0,81	0,09	0,21
520	1,82	0,94	0,79	0,68	1,10	0,16	0,36

T A B L A X I V  
(Figura 12)

Catalizador: X-Ca

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,5002 g							
480	0,15	34	35	71	77	-	6
490	0,21	35	37	65	76	-	8
500	0,31	34	41	65	71	-	11
510	0,47	35	41	60	70	-	13
520	0,69	34	42	57	66	-	18
Peso del catalizador: 0,7510 g							
480	0,23	39	36	67	77	-	6
490	0,33	39	37	61	77	-	8
500	0,49	38	41	61	71	-	11
510	0,72	39	40	56	70	-	14
520	1,09	36	41	55	65	-	19

TABLA XIV (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 1,0005 g							
480	0,30	44	39	63	76	-	6
490	0,43	45	39	59	75	-	8
500	0,63	44	42	57	70	-	12
510	0,91	43	42	53	69	-	15
520	1,41	41	43	49	64	-	21
Peso del catalizador: 1,5003 g							
480	0,40	56	37	55	77	trazas	7
490	0,59	59	41	50	70	3	10
500	0,87	57	41	47	68	5	12
510	1,27	55	41	44	63	7	17
520	1,82	52	43	37	60	9	20

T A B L A X V

Catalizador: Y-H

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min								
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP
Peso del catalizador: 0,3004 g										
Flujo alimentación: 277,8 . 10 <sup>-6</sup> mol/min										
480	843	88	250	159	181	374	134	107	6	131
490	1175	180	357	228	239	500	196	142	9	184
500	1692	434	492	324	365	708	287	188	12	245
510	2345	961	551	452	411	982	435	251	19	350
Peso del catalizador: 0,5002 g										
Flujo alimentación: 272,3 . 10 <sup>-6</sup> mol/min										
480	1340	155	375	235	298	562	210	175	20	225
490	1838	274	526	341	394	743	301	234	28	304
500	2590	600	706	487	514	1065	450	310	37	407
510	3492	1275	780	702	578	1380	653	418	51	571

TABLA XV (Continuación)

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min								
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP
Peso del catalizador: 0,6220 g										
Flujo alimentación: $269,1 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
480	1590	144	435	286	355	638	263	212	30	273
490	2175	329	597	395	450	859	360	294	42	370
500	3124	736	782	572	549	1380	541	376	58	498
510	4097	1645	883	836	583	1596	793	501	80	675
Peso del catalizador: 0,7510 g										
Flujo alimentación: $266,8 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
480	1840	160	471	316	427	721	296	249	44	334
490	2509	375	645	440	518	1016	405	332	59	442
500	3436	818	830	648	542	1394	629	450	79	593
510	4709	1920	941	923	579	1932	910	590	114	782

T A B L A X V I

(Figuras 13 y 14)

Catalizador: Y-H

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,3004 g W/F = 15,0 min											
480	3,03	0,32	0,90	0,57	0,65	1,35	0,48	0,39	0,02	0,47	
490	4,23	0,65	1,28	0,82	0,86	1,80	0,71	0,51	0,03	0,66	
500	6,09	1,56	1,77	1,17	1,31	2,55	1,03	0,68	0,04	0,88	
510	8,44	3,46	1,98	1,63	1,48	3,53	1,57	0,91	0,07	1,26	
Peso del catalizador: 0,5002 g W/F = 25,5 min											
480	4,92	0,57	1,38	0,86	1,09	2,06	0,77	0,64	0,07	0,83	
490	6,75	1,01	1,93	1,25	1,45	2,73	1,11	0,86	0,10	1,12	
500	9,51	2,20	2,59	1,79	1,89	3,91	1,65	1,14	0,14	1,49	
510	12,82	4,68	2,86	2,58	2,12	5,07	2,40	1,54	0,19	2,10	

TABLA XVI (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %								
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP
Peso del catalizador: 0,6220 g										
W/F = 32,0 min										
480	5,91	0,53	1,62	1,06	1,32	2,37	0,98	0,79	0,11	1,01
490	8,08	1,22	2,22	1,47	1,67	3,19	1,34	1,09	0,16	1,37
500	11,61	2,74	2,91	2,13	2,04	5,13	2,01	1,40	0,22	1,85
510	15,22	6,11	3,28	3,11	2,17	5,93	2,94	1,86	0,30	2,51
Peso del catalizador: 0,7510 g										
W/F = 39,0 min										
480	6,89	0,60	1,77	1,18	1,60	2,70	1,11	0,93	0,16	1,25
490	9,40	1,41	2,42	1,65	1,94	3,81	1,52	1,24	0,22	1,66
500	12,88	3,07	3,11	2,43	2,03	5,22	2,36	1,69	0,30	2,22
510	17,65	7,19	3,53	3,46	2,17	7,24	3,41	2,21	0,43	2,93

T A B L A X V I I  
(Figura 15)

Catalizador: Y-H

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,3004 g											
480	3,03	10	30	19	21	44	16	13	0,7	16	
490	4,23	15	30	19	20	43	17	12	0,8	16	
500	6,09	26	29	19	22	42	17	11	0,7	15	
510	8,44	41	23	19	18	42	19	11	0,8	15	
Peso del catalizador: 0,5002 g											
480	4,92	12	28	18	22	42	16	13	1,5	17	
490	6,75	15	29	19	21	40	16	13	1,5	17	
500	9,51	23	27	19	20	41	17	12	1,4	16	
510	12,82	37	22	20	17	40	19	12	1,5	16	

TABLA XVII (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Selectividad, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,6220 g											
480	5,91	9	27	18	22	40	17	13	1,9	17	
490	8,08	15	27	18	21	40	17	14	1,9	17	
500	11,61	24	25	18	18	44	17	12	1,9	16	
510	15,22	40	22	20	14	39	19	12	2,0	16	
Peso del catalizador: 0,7510 g											
480	6,89	9	26	17	23	39	16	14	2,4	18	
490	9,40	15	26	18	21	41	16	13	2,4	18	
500	12,88	24	24	19	16	41	18	13	2,3	17	
510	17,65	41	20	20	12	41	19	13	2,4	17	

T A B L A X V I I I

Catalizador: Y-Mg1

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,3031 g											
Flujo alimentación: $280,0 \cdot 10^{-6}$ mol/min											
480	160,2	47,0	52,6	54,9	69,2	20,2	6,7	4,0	-	45,6	
490	189,1	62,4	66,1	72,2	92,4	23,0	9,8	6,5	-	39,1	
500	225,5	82,3	83,7	93,8	121,3	26,0	14,3	7,0	-	32,6	
510	277,2	108,9	105,3	121,0	158,5	30,0	21,0	8,5	-	28,2	
520	344,3	142,0	131,3	154,0	205,8	33,6	29,1	11,0	-	26,1	
Peso del catalizador: 0,5004 g											
Flujo alimentación: $295,3 \cdot 10^{-6}$ mol/min											
480	249,1	60,2	85,9	70,3	99,5	54,6	8,6	8,9	1,0	67,3	
490	292,5	79,7	102,2	91,5	129,6	62,6	13,0	10,9	2,0	63,0	
500	352,6	105,7	128,4	118,7	169,2	71,7	19,5	13,6	3,5	58,6	
510	429,0	138,8	161,8	152,4	222,6	82,1	29,2	16,5	5,0	52,1	
520	529,2	180,4	201,4	194,3	289,4	93,9	42,5	20,4	6,0	49,9	

TABLA XVIII (Continuación)

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7524 g											
Flujo alimentación: 278,2 . 10 <sup>-6</sup> mol/min											
480	261,4	79,5	114,3	99,0	119,5	91,5	13,0	24,5	4,5	91,2	
490	326,2	105,2	142,2	128,2	155,0	105,0	17,0	27,7	6,5	82,5	
500	407,0	138,8	176,9	162,5	202,0	119,1	21,5	32,0	10,0	76,0	
510	517,7	183,5	225,7	210,7	266,0	133,0	30,0	36,0	14,0	69,5	
520	646,5	236,0	280,0	268,0	340,0	158,0	39,5	42,6	19,5	65,1	
Peso del catalizador: 1,0009 g											
Flujo alimentación: 272,0 . 10 <sup>-6</sup> mol/min											
480	417,5	92,5	136,0	115,9	130,0	124,8	15,8	41,6	10,3	91,2	
490	479,8	121,9	170,8	149,6	169,5	143,1	18,5	46,8	14,7	76,0	
500	570,1	161,0	214,3	192,3	221,9	164,0	22,0	52,5	20,9	67,3	
510	688,1	212,2	270,6	249,4	291,3	186,9	26,4	59,3	29,6	53,6	
520	832,3	276,6	337,5	318,5	379,4	212,2	31,6	66,1	42,2	47,8	

T A B L A X I X

(Figuras 16 y 17)

Catalizador: Y-Mg<sup>1</sup>

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,3031 g											
W/F = 15,0											
480	0,57	0,17	0,19	0,20	0,25	0,07	0,02	0,01	-	0,16	
490	0,68	0,22	0,24	0,26	0,33	0,08	0,04	0,02	-	0,14	
500	0,81	0,29	0,30	0,34	0,43	0,09	0,05	0,03	-	0,12	
510	0,99	0,39	0,38	0,43	0,57	0,11	0,08	0,03	-	0,11	
520	1,23	0,51	0,47	0,55	0,74	0,12	0,10	0,04	-	0,09	
Peso del catalizador: 0,5004 g											
W/F = 23,5											
480	0,84	0,20	0,29	0,24	0,34	0,19	0,03	0,03	0,003	0,23	
490	0,99	0,27	0,35	0,31	0,44	0,21	0,04	0,04	0,006	0,21	
500	1,19	0,36	0,44	0,40	0,57	0,24	0,07	0,05	0,01	0,20	
510	1,45	0,47	0,55	0,52	0,75	0,28	0,10	0,06	0,02	0,18	
520	1,79	0,61	0,68	0,66	0,98	0,32	0,14	0,07	0,02	0,17	

TABLA XIX (Continuación)

Temp. Reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7524 g											
W/F = 37,5											
480	1,27	0,29	0,41	0,36	0,43	0,33	0,05	0,09	0,02	0,33	
490	1,47	0,38	0,51	0,46	0,56	0,38	0,06	0,10	0,02	0,30	
500	1,74	0,50	0,64	0,58	0,73	0,43	0,08	0,12	0,04	0,27	
510	2,11	0,66	0,81	0,76	0,96	0,50	0,11	0,13	0,05	0,25	
520	2,56	0,85	1,01	0,96	1,22	0,57	0,14	0,15	0,07	0,23	
Peso del catalizador: 1,0009 g											
W/F = 51,0											
480	1,54	0,34	0,50	0,43	0,48	0,46	0,06	0,15	0,04	0,34	
490	1,76	0,45	0,63	0,55	0,62	0,53	0,07	0,17	0,05	0,28	
500	2,10	0,59	0,79	0,71	0,82	0,60	0,08	0,19	0,08	0,25	
510	2,53	0,78	1,00	0,92	1,07	0,69	0,10	0,22	0,11	0,22	
520	3,06	1,02	1,24	1,17	1,40	0,78	0,12	0,24	0,16	0,18	

T A B L A X X  
(Figura 18)

Catalizador: Y-Mg 1

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Selectividad, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,3031 g											
480	0,57	29	33	34	43	13	4	2	-	29	
490	0,68	33	35	38	49	12	5	3	-	21	
500	0,81	37	37	42	54	12	6	3	-	14	
510	0,99	39	38	44	57	11	8	3	-	11	
520	1,23	41	38	45	60	10	8	3	-	8	
Peso del catalizador: 0,5004 g											
480	0,84	24	34	28	40	22	3	4	0,4	27	
490	0,99	27	35	31	44	21	4	4	0,6	21	
500	1,19	30	36	34	48	20	6	4	1,0	17	
510	1,45	32	38	36	52	19	7	4	1,0	12	
520	1,79	34	38	37	55	18	8	4	1,0	9	

TABLA XX (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7524 g											
480	1,27	23	32	28	34	26	4	7	1	26	
490	1,47	26	35	31	38	26	4	7	2	20	
500	1,74	29	37	34	42	25	4	7	2	16	
510	2,11	31	38	36	45	24	5	6	2	12	
520	2,56	33	39	38	48	22	6	6	3	9	
Peso del catalizador: 1,0009 g											
480	1,54	22	33	28	31	30	4	10	2	22	
490	1,76	25	36	31	35	30	4	10	3	16	
500	2,10	28	38	34	39	29	4	9	4	12	
510	2,53	31	39	36	42	27	4	9	4	9	
520	3,06	33	41	38	46	25	4	8	5	6	

T A B L A X X I

Catalizador: Y-Mg2

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol . 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol . 10 <sup>-8</sup> /min					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B 2-B
Peso del catalizador: 0,2507 g							
Flujo alimentación: 494,8 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	58,9	21,2	21,3	33,0	43,6	1,4	3,0 -
490	84,7	29,8	33,5	48,5	58,1	2,3	4,0 -
500	125,6	45,1	53,3	71,4	84,3	3,3	5,0 -
510	186,0	79,6	89,7	93,1	123,6	4,0	6,0 -
520	270,7	123,4	125,6	136,5	183,5	5,3	7,0 -
Peso del catalizador: 0,5019 g							
Flujo alimentación: 532,1 . 10 <sup>-6</sup> mol/min							
480	101,3	37,3	36,4	57,4	75,6	5,5	8,0 -
490	137,6	53,8	51,4	79,9	98,1	3,7	8,5 -
500	198,1	79,6	75,6	114,4	139,9	3,6	9,0 -
510	277,7	120,1	113,0	149,3	197,0	3,1	9,5 -
520	387,6	175,1	155,2	203,6	278,0	3,0	10,0 -

TABLA XXI (Continuación)

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,7503 g							
Flujo alimentación: 496,8 . $10^{-6}$ mol/min							
480	125,0	48,4	45,1	74,5	90,1	6,3	12,0
490	172,4	72,3	62,1	100,8	122,8	8,4	17,3
500	242,9	103,5	87,8	141,5	174,4	10,9	24,6
510	335,7	147,3	124,1	184,2	241,7	13,8	34,7
520	459,2	208,3	173,6	245,9	332,5	18,2	49,0
Peso del catalizador: 1,0019 g							
Flujo alimentación: 492,4 . $10^{-6}$ mol/min							
480	139,6	57,0	49,9	85,3	96,3	9,4	13,5
490	193,5	87,6	67,9	113,2	134,5	12,5	19,3
500	272,2	122,7	93,6	158,2	191,9	16,7	27,3
510	373,0	167,8	132,1	207,5	266,0	22,0	38,5
520	510,1	232,2	186,7	276,1	363,4	28,7	53,7

T A B L A X X I I

(Figuras 19 y 20)

Catalizador: Y-Mg2

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,2507 g							
W/F = 8,44 min							
480	0,10	0,04	0,04	0,07	0,09	0,003	0,003
490	0,15	0,06	0,07	0,10	0,12	0,01	0,007
500	0,22	0,09	0,11	0,14	0,17	0,01	0,01
510	0,33	0,16	0,18	0,19	0,25	0,01	0,02
520	0,48	0,25	0,25	0,27	0,36	0,01	0,04
Peso del catalizador: 0,5019 g							
W/F = 13,1 min							
480	0,20	0,07	0,07	0,11	0,15	0,007	0,02
490	0,27	0,11	0,10	0,16	0,20	0,01	0,02
500	0,39	0,16	0,15	0,23	0,28	0,01	0,04
510	0,55	0,24	0,22	0,30	0,39	0,02	0,05
520	0,77	0,35	0,31	0,40	0,55	0,02	0,08

TABLA XXII (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Rendimiento, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,7503 g W/F = 20,9 min							
480	0,25	0,10	0,09	0,15	0,18	0,01	0,02
490	0,34	0,14	0,12	0,20	0,24	0,02	0,03
500	0,48	0,21	0,17	0,28	0,35	0,02	0,05
510	0,67	0,29	0,25	0,37	0,48	0,03	0,07
520	0,91	0,41	0,34	0,49	0,66	0,04	0,10
Peso del catalizador: 1,0019 g W/F = 28,2 min							
480	0,28	0,11	0,10	0,17	0,19	0,02	0,03
490	0,38	0,17	0,14	0,23	0,27	0,03	0,04
500	0,54	0,24	0,19	0,31	0,38	0,03	0,05
510	0,74	0,33	0,26	0,41	0,53	0,04	0,08
520	1,01	0,46	0,37	0,55	0,72	0,06	0,11

T A B L A X X I I I

(Figura 21)

Catalizador: Y-Mg2

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,2507 g							
480	0,10	40	40	61	81	3	3
490	0,15	38	43	62	75	3	5
500	0,22	39	46	61	72	3	5
510	0,33	46	51	53	71	2	6
520	0,48	48	49	53	71	2	7
Peso del catalizador: 0,5019 g							
480	0,20	41	40	64	84	3	9
490	0,27	44	42	65	81	4	10
500	0,39	45	43	65	79	4	10
510	0,55	44	41	55	72	3	10
520	0,77	46	40	53	73	3	10

TABLA XXIII (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %					
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
Peso del catalizador: 0,7503 g							
480	0,25	39	36	60	72	5	10
490	0,34	42	36	58	71	5	10
500	0,48	43	36	58	72	4	10
510	0,67	44	37	55	72	4	10
520	0,91	45	38	54	72	4	11
Peso del catalizador: 1,0019 g							
480	0,28	41	36	61	69	6	10
490	0,38	45	35	59	70	7	10
500	0,54	45	34	58	71	6	10
510	0,74	45	35	56	71	6	10
520	1,01	46	37	54	71	6	11

T A B L A X X I V

Catalizador: Y-Mg2'  
 Peso del catalizador: 0,7510 g

Temp. reacción °C	n-Pentano introducido		n-Pentano reaccionado mol. 10 <sup>-8</sup> /min	Productos formados, mol. 10 <sup>-8</sup> /min						
	mol. 10 <sup>8</sup> /min	presión parcial atm		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	
490	230,9	0,208	74,3	28,2	30,5	36,5	52,1	6,8	8,2	
	294,8	0,269	95,4	36,4	37,5	49,6	67,0	8,2	10,2	
	343,4	0,319	111,4	43,5	45,0	55,1	78,4	10,0	12,0	
	419,8	0,398	136,2	54,4	52,0	74,0	96,0	11,6	14,0	
	494,4	0,477	156,8	63,6	59,5	83,9	110,2	13,2	15,8	
	614,9	0,602	188,7	76,2	70,0	107,5	130,0	16,0	18,5	
	272,5	0,248	86,0	36,0	30,0	42,1	60,0	7,8	9,8	
	418,3	0,396	130,6	54,4	52,1	64,0	92,2	11,4	14,0	
	451,0	0,433	145,2	56,5	55,5	76,5	103,0	12,3	14,9	
	582,0	0,570	180,7	74,1	63,5	101,5	127,0	15,5	18,0	
500	263,1	0,235	120,0	48,6	48,4	61,5	84,0	9,0	13,1	
	288,9	0,266	138,2	56,5	54,0	73,0	92,1	12,0	17,0	
	374,3	0,346	170,4	71,5	66,3	91,0	116,8	13,1	19,1	
	459,5	0,433	214,8	83,2	79,9	119,0	144,2	21,2	24,0	
	496,8	0,476	226,0	90,9	91,2	120,3	156,7	15,1	25,2	
	773,1	0,762	322,0	125,0	120,8	180,0	220,5	25,0	36,7	

TABLA XXIV (Continuación)

Temp. reacción °C	n-Pentano introducido		n-Pentano reaccionado		Productos formados, mol. 10 <sup>-8</sup> /min						
	mol. 10 <sup>3</sup> /min	presión parcial atm	mol. 10 <sup>-8</sup> /min	mol. 10 <sup>-8</sup> /min	M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	
500	256,8	0,234	124,4	46,3	51,2	64,1	86,3	8,5	15,2		
	330,1	0,301	151,1	60,2	61,3	76,9	104,0	11,2	18,3		
	446,6	0,427	207,0	86,1	79,1	112,4	140,3	15,0	24,8		
	551,3	0,535	253,4	101,5	98,0	137,6	171,0	19,7	30,6		
	584,7	0,572	264,8	106,0	98,4	146,2	183,2	21,5	28,7		
510	240,7	0,215	166,4	72,0	63,0	83,1	111,0	13,0	24,0		
	288,9	0,262	199,7	83,5	78,4	97,0	134,2	15,6	28,7		
	346,5	0,321	232,3	102,0	88,1	121,3	153,0	19,3	31,0		
	425,6	0,402	285,7	115,5	110,9	148,0	191,0	23,1	38,2		
	496,9	0,477	328,4	135,1	122,4	171,6	220,6	26,3	44,6		
	562,2	0,552	367,6	144,2	141,5	193,8	241,7	29,7	52,3		
	104,1	0,088	73,3	31,4	30,1	32,4	50,0	6,0	10,6		
	278,2	0,253	178,8	77,2	69,9	94,5	118,6	12,1	24,0		
	377,2	0,350	251,8	106,3	98,2	131,0	165,7	17,2	36,4		
	428,2	0,404	287,2	118,4	107,0	152,1	191,3	21,0	40,6		
	242,9	0,223	162,7	70,5	64,0	81,2	109,5	12,0	22,0		
330,5	0,306	228,2	94,0	90,7	113,7	153,0	17,0	32,0			
416,7	0,394	278,0	118,5	104,8	146,5	182,0	20,0	40,0			
463,7	0,452	311,0	126,7	118,0	163,0	206,0	26,1	43,1			
561,4	0,553	364,9	149,2	136,5	195,5	240,5	30,0	50,0			
615,1	0,606	396,9	152,8	150,0	211,5	263,0	30,5	56,9			

T A B L A X X V

Catalizador: Y-Mg<sub>2</sub>'  
 Peso del catalizador: 0,7510 g

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	W/F	Rendimiento, %					
			M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
490	0,32	45,1	0,12	0,13	0,16	0,23	0,03	0,04
	0,32	35,3	0,12	0,13	0,17	0,23	0,03	0,03
	0,32	30,3	0,13	0,13	0,16	0,23	0,03	0,04
	0,32	24,8	0,13	0,12	0,17	0,23	0,03	0,03
	0,32	21,1	0,13	0,12	0,17	0,22	0,03	0,03
	0,31	16,9	0,12	0,11	0,18	0,21	0,03	0,03
	0,32	38,2	0,13	0,13	0,15	0,22	0,03	0,04
	0,31	24,9	0,13	0,12	0,15	0,22	0,03	0,03
	0,32	23,1	0,13	0,12	0,17	0,23	0,03	0,03
	0,31	17,9	0,13	0,11	0,17	0,22	0,03	0,03
500	0,46	39,6	0,19	0,18	0,23	0,32	0,03	0,05
	0,48	36,1	0,20	0,19	0,25	0,32	0,04	0,06
	0,46	27,8	0,19	0,18	0,24	0,31	0,04	0,05
	0,47	22,7	0,18	0,17	0,26	0,31	0,05	0,05
	0,46	21,0	0,18	0,18	0,24	0,32	0,03	0,05
	0,42	13,4	0,16	0,16	0,23	0,29	0,03	0,05

TABLA XXV (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	W/F	Rendimiento, %					
			M	ETI	ETA	PI	PA	1-B
500	0,48	40,6	0,18	0,20	0,25	0,34	0,03	0,06
	0,46	31,6	0,18	0,19	0,23	0,32	0,03	0,06
	0,47	23,4	0,19	0,18	0,25	0,32	0,03	0,06
	0,46	18,9	0,18	0,18	0,25	0,31	0,04	0,06
	0,45	17,8	0,18	0,17	0,25	0,31	0,04	0,05
510	0,69	43,2	0,30	0,26	0,35	0,46	0,05	0,10
	0,69	36,0	0,29	0,27	0,34	0,47	0,05	0,10
	0,67	30,0	0,29	0,25	0,35	0,44	0,06	0,09
	0,67	24,5	0,27	0,26	0,35	0,45	0,05	0,09
	0,66	21,0	0,27	0,25	0,35	0,44	0,05	0,09
	0,65	18,4	0,26	0,25	0,34	0,43	0,05	0,09
	0,70	100,0	0,30	0,29	0,31	0,48	0,06	0,10
	0,64	37,4	0,28	0,25	0,34	0,43	0,04	0,09
	0,67	27,6	0,28	0,26	0,35	0,44	0,05	0,10
	0,67	24,3	0,28	0,25	0,35	0,45	0,05	0,10
	0,67	42,9	0,29	0,26	0,33	0,45	0,05	0,09
0,69	31,6	0,28	0,27	0,34	0,46	0,05	0,10	
0,67	25,0	0,28	0,25	0,35	0,44	0,05	0,10	
0,67	22,5	0,27	0,25	0,35	0,44	0,06	0,09	
0,65	18,6	0,27	0,24	0,35	0,43	0,05	0,09	
0,65	17,0	0,25	0,24	0,34	0,43	0,05	0,09	

T A B L A X X V I

Catalizador: Y-Mg 3  
Peso del catalizador: 0,5006 g

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min			
		M	ETI	ETA	PI
Flujo de alimentación: $232,4 \cdot 10^{-6}$ mol/min					
480	47,4	31,6	28,8	18,6	37,2
490	70,6	40,9	40,9	28,5	55,0
500	99,9	53,1	53,0	45,2	83,2
510	143,1	72,3	72,4	71,5	118,7

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Rendimiento, %			
		M	ETI	ETA	PI
W/F = 29,9 min					
480	0,20	0,14	0,12	0,08	0,16
490	0,30	0,18	0,18	0,12	0,24
500	0,43	0,23	0,23	0,19	0,31
510	0,62	0,31	0,31	0,31	0,51

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %			
		M	ETI	ETA	PI
480	0,20	69	59	39	78
490	0,30	59	59	39	79
500	0,43	53	53	44	84
510	0,62	50	50	50	83

T A B L A X X V I I

Catalizador: Y-Ca

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min								
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP
Peso del catalizador: 0,2502 g										
Flujo alimentación: $225,9 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
480	34,1	14,3	17,0	12,6	27,1	4,2	0,9	trazas	-	trazas
490	45,9	21,2	22,6	20,6	34,6	4,4	1,1	trazas	-	trazas
500	63,7	31,1	32,8	28,2	49,3	4,5	1,3	trazas	-	trazas
510	89,5	42,9	40,7	47,4	69,9	4,8	1,5	trazas	-	trazas
520	133,1	65,8	65,5	69,9	102,8	5,0	1,8	trazas	-	trazas
Peso del catalizador: 0,5010 g										
Flujo alimentación: $222,9 \cdot 10^{-6}$ mol/min										
480	59,7	26,6	30,0	21,5	42,6	10,8	2,6	trazas	-	trazas
490	81,6	38,0	40,1	32,5	59,1	11,7	3,1	trazas	-	trazas
500	111,5	52,8	54,3	49,2	82,1	12,3	3,6	trazas	-	trazas
510	154,3	76,3	73,7	74,4	114,4	12,8	4,2	trazas	-	trazas
520	210,9	108,4	99,4	110,6	155,4	13,4	5,0	trazas	-	trazas

TABLA XXVII (Continuación)

Temp. reacción °C	Pentano descompuesto mol. $10^{-8}$ /min	Productos formados, mol. $10^{-8}$ /min									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7505 g											
Flujo alimentación: $233,9 \cdot 10^{-6}$ mol/min											
480	88,0	37,9	37,0	29,2	57,6	22,7	5,9	1,4	-	-	trazas
490	115,3	54,3	47,0	42,8	79,1	23,6	6,8	1,9	-	-	trazas
500	154,9	74,2	66,0	64,3	107,6	24,8	8,0	2,4	-	-	trazas
510	213,8	105,3	98,3	98,3	147,4	26,0	9,1	3,5	-	-	trazas
520	281,4	147,4	117,0	145,1	197,7	42,1	14,0	4,7	-	-	trazas
Peso del catalizador: 1,0034 g											
Flujo alimentación: $218,4 \cdot 10^{-6}$ mol/min											
480	111,2	48,4	41,0	35,5	69,3	20,0	13,1	6,6	-	-	trazas
490	145,5	66,1	53,3	49,9	91,4	24,0	15,2	7,2	-	-	trazas
500	191,1	87,6	69,4	73,3	119,7	29,5	17,3	7,8	-	-	trazas
510	253,8	122,8	90,4	107,3	157,7	35,5	20,6	8,3	-	-	trazas
520	332,2	163,8	114,6	154,4	205,1	43,2	23,9	8,6	-	-	trazas

T A B L A X X V I I I

(Figuras 24 y 25)

Catalizador: Y-Ca

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,2502 g											
W/F = 15,4											
480	0,15	0,06	0,08	0,06	0,12	0,02	0,00	trazas	-	trazas	
490	0,20	0,09	0,10	0,09	0,15	0,02	0,01	trazas	-	trazas	
500	0,28	0,14	0,15	0,13	0,22	0,02	0,01	trazas	-	trazas	
510	0,40	0,19	0,18	0,21	0,31	0,02	0,01	trazas	-	trazas	
520	0,59	0,29	0,29	0,31	0,46	0,02	0,01	trazas	-	trazas	
Peso del catalizador: 0,5010 g											
W/F = 31,2											
480	0,27	0,12	0,13	0,10	0,19	0,05	0,01	trazas	-	trazas	
490	0,37	0,17	0,18	0,15	0,27	0,05	0,01	trazas	-	trazas	
500	0,50	0,24	0,24	0,22	0,37	0,06	0,02	trazas	-	trazas	
510	0,69	0,34	0,33	0,33	0,51	0,06	0,02	trazas	-	trazas	
520	0,95	0,49	0,45	0,50	0,70	0,06	0,02	trazas	-	trazas	

TABLA XXVIII (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Rendimiento, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7505 g											
W/F = 44,5											
480	0,38	0,16	0,16	0,13	0,25	0,10	0,03	0,01	-	trazas	
490	0,49	0,23	0,20	0,18	0,34	0,10	0,03	0,01	-	trazas	
500	0,66	0,32	0,28	0,28	0,46	0,11	0,03	0,01	-	trazas	
510	0,91	0,45	0,42	0,42	0,63	0,11	0,04	0,02	-	trazas	
520	1,20	0,63	0,50	0,62	0,85	0,18	0,06	0,02	-	trazas	
Peso del catalizador: 1,0034 g											
W/F = 63,7											
480	0,51	0,22	0,19	0,16	0,32	0,09	0,06	0,04	-	trazas	
490	0,67	0,30	0,24	0,23	0,42	0,11	0,07	0,06	-	trazas	
500	0,88	0,40	0,32	0,34	0,55	0,14	0,08	0,08	-	trazas	
510	1,16	0,56	0,41	0,49	0,72	0,16	0,09	0,10	-	trazas	
520	1,52	0,75	0,53	0,71	0,94	0,20	0,11	0,14	-	trazas	

T A B L A X X I X

(Figura 26)

Catalizador: Y-Ca

Temp. reacción °C	Conversión total, $x_T$ %	Selectividad, %								
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP
Peso del catalizador: 0,2502 g										
480	0,15	42	50	37	79	12	2	trazas	-	trazas
490	0,20	46	49	45	75	9	2	trazas	-	trazas
500	0,28	49	51	44	77	7	2	trazas	-	trazas
510	0,40	48	45	53	78	6	2	trazas	-	trazas
520	0,59	49	49	52	77	4	1	trazas	-	trazas
Peso del catalizador: 0,5010 g										
480	0,27	44	50	36	71	18	4	trazas	-	trazas
490	0,37	46	49	40	72	14	4	trazas	-	trazas
500	0,50	47	49	44	74	11	3	trazas	-	trazas
510	0,69	49	48	48	74	8	3	trazas	-	trazas
520	0,95	51	47	52	74	6	2	trazas	-	trazas

TABLA XXIX (Continuación)

Temp. reacción °C	Conversión total, x <sub>T</sub> %	Selectividad, %									
		M	ETI	ETA	PI	PA	1-B	2-B	BU	iP	
Peso del catalizador: 0,7505 g											
480	0,38	43	42	33	65	26	7	2	-	trazas	
490	0,49	47	41	37	69	20	5	2	-	trazas	
500	0,66	48	43	42	69	16	5	2	-	trazas	
510	0,91	49	46	46	69	12	4	2	-	trazas	
520	1,20	52	42	52	70	15	5	2	-	trazas	
Peso del catalizador: 1,0034 g											
480	0,51	43	37	32	62	18	12	8	-	trazas	
490	0,67	45	37	34	63	17	11	8	-	trazas	
500	0,88	46	36	38	63	15	9	9	-	trazas	
510	1,16	48	36	42	62	14	8	9	-	trazas	
520	1,52	49	35	46	62	13	7	9	-	trazas	

#### IV. DISCUSION DE RESULTADOS

## IV. DISCUSION DE RESULTADOS

### IV.1. CRAQUEO TERMICO DE n-PENTANO

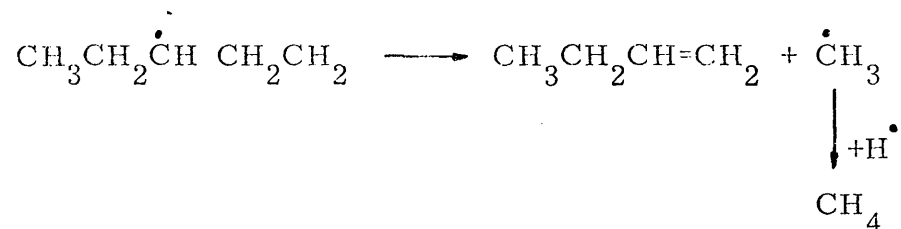
#### IV.1.1. Mecanismo de la reacción

Para explicar el mecanismo de la reacción de craqueo térmico de n-pentano, se ha aplicado la teoría de radicales libres de Rice (36) y Rice-Kossiakov (37). De acuerdo con ella, la molécula de hidrocarburo se rompe en dos radicales libres, que reaccionan con una nueva molécula de hidrocarburo para dar una serie de nuevos radicales. Estos se romperán, según la regla de escisión beta, para dar una  $\alpha$ -olefina y un nuevo radical. La cadena de ruptura sigue, produciéndose radicales que se transformarán en olefinas o parafinas, según que pierdan o adicionen un átomo de hidrógeno.

A partir del n-pentano pueden formarse tres radicales pentilo diferentes, dependiendo de que la pérdida del átomo de hidró-



tilo puede adicionar un átomo de hidrógeno, sustrayéndolo de las moléculas vecinas de n-pentano, dando así lugar a un nuevo radical pentilo que iniciará una nueva cadena de reacciones:



La distribución de los productos finales, obtenida experimentalmente, concuerda con la del esquema propuesto. Las reacciones secundarias prácticamente no tienen lugar, ya que la reacción se ha realizado bajo condiciones de severidad suave. En los balances de carbono, efectuados para cada medida, no se ha tenido en cuenta el carbón depositado sobre las paredes del reactor por ser despreciable.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, se ha establecido el esquema del mecanismo de reacción, que viene representado en la figura 27.

La distribución de los productos primarios dependerá de los moles formados por cada una de las tres cadenas simultáneas y, por tanto, de la probabilidad relativa de extracción de un átomo de hidrógeno del carbono primario o secundario. Según Rice (37), la energía de activación de extracción de un átomo de hidrógeno depende solamente de que esté unido a un carbono primario, secundario (o terciario) y, por otra

parte, esta energía decrece casi linealmente con el número de átomos de carbono unidos al carbono considerado.

La velocidad relativa de reacción de un radical, con hidrógenos unidos a distintos tipos de carbono, varía linealmente con el inverso de la temperatura; de acuerdo con ello y a partir de los datos dados en (38) se han obtenido, por extrapolación, las siguientes reactividades del hidrógeno secundario, para las temperaturas de 535, 572 y 597°C: 2,15, 2,10 y 2,05 respectivamente. Con ello se puede calcular las cantidades de cada uno de los radicales pentilo que podrán formarse.

La probabilidad de que se forme el radical pentilo en  $C_1$ , a partir del n-pentano es:  $6 \times 1 = 6$  puesto que dispone de 6 hidrógenos primarios (de reactividad uno, tomada como referencia). Para la formación del radical pentilo, en  $C_2$ , hay cuatro hidrógenos secundarios; tomando como ejemplo, la reactividad a los 597°C, la probabilidad de formación será:  $4 \times 2,05 = 8,2$ . Análogamente, para el radical pentilo en  $C_3$  se tiene:  $2 \times 2,05 = 4,10$ , puesto que hay dos hidrógenos secundarios para ello en la molécula de n-pentano. De acuerdo con esto, de 18,3 moles de n-pentano se formarán 6 moles de pentilo en  $C_1$ , 8,2 moles de pentilo en  $C_2$  y 4,1 moles de pentilo en  $C_3$ .

El radical pentilo - $C_1$ , por escisión beta, da lugar a cantidades equimoleculares de etileno y propilo. Este último se transfor-

mará en propileno o etileno más metilo, en proporciones 3, 3 : 2, 7, de acuerdo con los resultados del estudio de craqueo térmico de propano (39).

Por escisión beta del radical propilo  $-C_2$  se obtienen 8, 2 moles de propileno y etilo. Para el número de moles de etano y etileno que se obtienen a partir del etilo se ha tenido en cuenta la conversión en equilibrio de la reacción de hidrogenación de etileno (a cada una de las temperaturas de trabajo).

El radical pentilo  $-C_3$ , por escisión beta, dará cantidades equimoleculares de 1-buteno y metilo : 4, 1 a la temperatura de  $597^{\circ}C$  (números en círculos de la figura 27).

La suma de moles de los productos finales de las tres cadenas de reacción, permiten calcular la selectividades, a cada una de las tres temperaturas. Los valores obtenidos, conjuntamente con los experimentales, se exponen en la Tabla XXX.

La concordancia entre ambas series de valores es satisfactoria y sugiere que el mecanismo propuesto (figura 27) es correcto.

#### IV. 1. 2. - Cinética de la reacción

En el estudio de la pirólisis de numerosos hidrocarburos se ha observado que la velocidad de desaparición del reactante se

T A B L A X X X

Producto	Selectividad, %					
	535°C		572°C		597°C	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Metano	36,4	29,5	36,9	30,0	37,5	36,5
Etileno	45,5	33,0	51,9	50,2	54,6	54,0
Etano	44,4	44,8	39,8	40,0	38,1	37,5
Propileno	63,6	65,8	62,9	56,0	62,5	61,0
1-Buteno	22,7	29,5	22,6	26,8	22,4	25,5

puede representar por una ecuación de orden uno:  $k \tau = \ln (1/1 - x)$ , donde  $k$  es la constante de velocidad,  $\tau$  es el tiempo de residencia y  $x$  la conversión total. Teniendo en cuenta que en las reacciones de pirólisis térmica hay un aumento del número de moles, en el cálculo del tiempo de residencia habrá que considerar la correspondiente variación de volúmen. La relación entre los volúmenes de la mezcla que sale ( $\underline{V}$ ) y la que entra ( $V_0$ ) en el reactor isotermino o isobárico, se define como expansión  $E$  (40):

$$E = V/V_0 \quad [1]$$

El número de moles de reactante,  $\underline{n_A}$ , que entran en el reactor por unidad de tiempo conjuntamente con los del gas portador  $\underline{S}$ , será:

$$\sum n = n_A + S \quad [2]$$

Si llamamos  $s = S/n_A$ , la relación [2] puede escribirse como:

$$\sum n = n_A (1+s) \quad [3]$$

Si, en primera aproximación, consideramos que se puede aplicar la ley de gases perfectos, el volúmen de la mezcla entrante será:

$$V_o = n RT/P = n_A (1+s) RT/P \quad [4]$$

donde  $\underline{P}$  es la presión total.

Del reactor salen  $\underline{n'_A}$  moles de reactante, que pueden expresarse en función de la conversión  $\underline{x}$ :

$$n'_A = n_A (1-x)$$

o los  $\underline{m_i}$  moles de productos y los  $S$  moles de gas portador:

$$\sum n' = n_A (1-x) + \sum m_i + S \quad [5]$$

Si  $S = sn_A$  y  $\sum m_i = n_A \sum w_i x$ , donde  $\sum w_i$  es la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos, resulta:

$$\begin{aligned} \sum n' &= n_A (1-x) + n_A \sum w_i x + sn_A \\ \sum n' &= n_A \left[ (1-x) + \sum w_i x + s \right] \end{aligned} \quad [6]$$

y el volúmen de la mezcla que sale del reactor, será:

$$V = n' RT/P = n_A \left[ 1+s+x (\sum w_i - 1) \right] RT/P \quad [7]$$

o bien, de acuerdo con [4]:

$$V = V_o + n_A x (\sum w_i - 1) RT/P \quad [8]$$

Sustituyendo en [1] las expresiones de  $V$  y  $V_o$  deducidas, se obtiene:

$$\begin{aligned} E &= \left[ V_o + n_A x (\sum w_i - 1) RT/P \right] / V_o \\ E &= 1 + \left[ n_A x (\sum w_i - 1) RT/P \right] / n_A (1+s) RT/P \\ E &= 1 + \frac{(\sum w_i - 1)}{1+s} x \end{aligned} \quad [9]$$

Suponiendo que en el reactor entran 1 mol de reactante y s moles de gas portador o sea  $(1+s)$  moles, si la conversión es

total, a la salida habrán:  $(\sum w_i + s)$  moles y la expansión podrá expresarse como:

$$E_V = \frac{\sum w_i + s}{1 + s} = 1 + \frac{\sum w_i - 1}{1 + s} \quad [10]$$

Con ello la expansión  $\underline{E}$  puede expresarse en términos de la expansión a conversión total  $\underline{E}_V$  y de la conversión:

$$E = 1 + (E_V - 1) x \quad [11]$$

Si  $\underline{E}_V$  es constante, la expansión  $\underline{E}$  varía linealmente con la conversión  $\underline{x}$ . En la práctica esta condición se cumple para conversiones pequeñas y para las reacciones que transcurren de acuerdo con una ecuación estequiométrica conocida.

Las concentraciones del reactante, en la mezcla de alimentación:  $C_A = n_A/V_0$ , y en la mezcla de salida  $C'_A = n'_A/V$ , pueden escribirse de la siguiente manera:

$$C_A = \frac{P}{RT (1 + s)} \quad [12]$$

$$C'_A = \frac{n_A (1 - x)}{n_A \frac{RT}{p} [1 + s + (\sum w_i - 1) x]} = \frac{C_A (1 - x)}{1 + (E_V - 1)x} = \frac{1}{E} [C_A (1 - x)] \quad [13]$$

En un reactor tubular y en condiciones estacionarias, el número de moles de reactante, transformados por unidad de tiempo en el elemento de volúmen,  $\underline{V}_R$ , es:

$$d_n = - v d V_R \quad [14]$$

donde  $\underline{v}$  es la velocidad de reacción. Como  $C'_A = n'_A/V$  sustituyendo  $C'_A$  por la expresión [13], se tiene:

$$n'_A = \frac{V}{E} C_A (1 - x) \quad [15]$$

de donde:

$$d n'_A = - V_o C_A d x \quad [16]$$

La ecuación [14] representa el número de moles de reactante que entra en el volúmen  $V_R$  del reactor. Sustituyendo [16] en [14], queda:

$$V_o C_A d x = v d V_R$$

o sea:

$$C_A \frac{dx}{v} = \frac{dV_R}{V_o} = \omega \quad [17]$$

puesto que la relación  $V_R/V_o$  representa el tiempo de residencia del reactante. Este es ficticio ya que tanto el volúmen de la mezcla reaccionante

como el flujo varían con la conversión. Si se conoce el tiempo de residencia ficticio y la expansión, puede calcularse el tiempo de residencia real,  $\tau$ , por la relación:

$$d\tau = \frac{dV_R}{V_0 E} = \frac{d\omega}{E} \quad [18]$$

La ecuación de velocidad de reacción, en función del tiempo de residencia ficticio, se obtiene sustituyendo:

$$v = k (C'_A)^n = k \left[ \frac{C_A (1 - x)}{1 + (E_v - 1) x} \right]^n$$

en la ecuación [17] :

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{k}{C_A} \left[ \frac{C_A (1 - x)}{1 + (E_v - 1) x} \right]^n \quad [19]$$

En función del tiempo de residencia real  $\tau$ , teniendo en cuenta [18] y reagrupando términos, será:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k \left[ 1 + (E_v - 1) x \right]}{C_A} \left[ \frac{C_A (1 - x)}{1 + (E_v - 1) x} \right]^n \quad [20]$$

Si el orden de reacción es uno, la ecuación [19] se reduce a:

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{k(1-x)}{1+(E_v-1)x} \quad [21]$$

que integrada, para  $E_v = \text{const.}$  dá la ecuación:

$$k\omega = E_v \ln \frac{1}{1-x} - (E_v - 1)x \quad [22]$$

Análogamente, para  $n = 1$ , la ecuación [20], se transforma en:

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{x}{k(1-x)} \quad [23]$$

cuya integración conduce a la conocida ecuación de velocidad para reactores estáticos:

$$k\tau = \ln \frac{1}{1-x} \quad [24]$$

de la que únicamente difiere en la definición del tiempo de residencia.

Admitiendo como válida la suposición de  $n = 1$ , podrán calcularse las constantes de velocidad de la reacción, a partir de los datos experimentales.

IV. 1. 3. - Cálculo de las constantes de velocidad.

Las constantes de velocidad de reacción se han calculado a partir de la conocida ecuación de orden uno y, por otra parte, a partir de la ecuación deducida anteriormente en la que se tiene en cuenta la expansión.

En el primer caso, usando el método integral de análisis de los datos (tomando los valores de  $\underline{x}$  para cada tiempo de residencia) se han obtenido los valores de  $\underline{k}$  que se exponen en la Tabla XXXI. En esta Tabla se han incluido las  $\underline{k}$ , calculadas con las conversiones obtenidas de las curvas experimentales (figura 4) para tiempos de residencia fijos: 10, 20 y 30 seg.

Con los valores de  $\underline{k}$ , para conversiones más bajas, se ha calculado el coeficiente de temperatura y el factor de frecuencia, resultando:

$$E_A = 48 \text{ Kcal/mol} \quad \text{y} \quad \log A = 10,111$$

Si se tiene en cuenta que el error experimental es mayor cuando se miden conversiones del orden de 1%, y se asigna mayor peso estadístico a los datos obtenidos a temperaturas más altas, se obtienen:

$$E_A = 54 \text{ Kcal/mol} \quad \text{y} \quad \log A = 11,810$$

T A B L A X X X I

T, °C	x, %	$\omega$ seg	k. 10 <sup>3</sup> seg <sup>-1</sup>	T, °C	x, %	$\omega$ seg	k. 10 <sup>3</sup> seg <sup>-1</sup>
535	0,071	2,5	2,83	535	2,3	10	2,32
	1,12	4,2	2,91		3,6	20	1,83
	1,37	5,2	2,65		4,2	30	1,43
	2,17	8,5	2,58				
	3,85	16,2	2,36				
572	3,54	4,1	8,78	572	6,8	10	7,04
	4,73	6,2	7,90		10,8	20	5,71
	5,91	8,3	7,32		13,4	30	4,22
	8,18	13,1	6,51				
	12,09	25,0	5,15				
597	8,99	4,6	20,3	597	14,3	10	15,4
	12,75	8,1	16,8		21,3	20	12,0
	17,92	14,8	13,3		25,5	30	9,78
	25,27	29,5	9,86				

Los productos  $k\omega$  (Tabla XXXI), generalmente usados en los cálculos industriales para el craqueo térmico, están en excelente acuerdo con los valores de la curva presentada en (35).

Para poder calcular las  $\underline{k}$  con la ecuación [22], primeramente se han obtenido los valores de la expansión  $\underline{E}$ . Los datos se resumen en la Tabla XXXII.

La variación de  $\underline{E}$  con la conversión es prácticamente independiente de la temperatura, y puede representarse por la única

T A B L A X X X I I

T, °C	V <sub>o</sub> cm <sup>3</sup> /min	V cm <sup>3</sup> /min	E	x <sub>T</sub> , %
535	61,85	61,93	1,0013	0,71
	37,97	38,05	1,0021	1,12
	30,30	30,38	1,0026	1,37
	18,51	18,58	1,0042	2,17
	9,75	9,82	1,0074	3,45
572	61,85	62,27	1,0068	3,54
	40,54	40,61	1,0018	4,79
	30,30	30,64	1,0113	5,91
	19,04	19,33	1,0150	8,18
	10,00	10,23	1,0230	12,09
597	61,85	62,91	1,0170	8,99
	35,29	36,15	1,0240	12,75
	19,35	20,01	1,0340	17,92
	9,75	10,20	1,0460	25,27

línea recta de acuerdo con la ecuación [11]. De allí se obtiene el valor de E<sub>v</sub>, que resultó ser 1,192. Sustituído en la ecuación [22] y simplificándola se tiene la expresión:

$$k = \frac{1}{\omega} 2,7452 \log \frac{1}{1-x} - 0,192 x$$

para el cálculo de las constantes de velocidad. Los resultados se exponen en la Tabla XXXIII, en la que también se incluyen los valores de k para tiempos de residencia 10, 20 y 30 seg.

TABLA XXXIII

T, °C	$x_T, \%$	$\omega$ seg	$k \cdot 10^3$ seg <sup>-1</sup>	T, °C	$x_T, \%$	$\omega$ seg	$k \cdot 10^3$ seg <sup>-1</sup>
535	0,70	2,5	2,83	535	2,3	10	2,32
	1,12	4,2	2,82		3,6	20	1,84
	1,37	5,2	2,65		4,2	30	1,44
	2,17	8,5	2,58				
	3,85	16,2	2,42				
572	3,54	4,1	8,34	572	6,8	10	7,08
	4,79	6,2	7,90		10,8	20	5,77
	5,91	8,3	7,00		13,4	30	4,85
	8,18	13,1	6,20				
	12,75	25,0	4,90				
597	8,99	4,6	20,4	597	14,3	10	15,64
	12,75	8,1	17,0		21,3	20	12,21
	17,92	14,8	13,5		25,5	30	10,05
	25,27	29,5	10,1				

El coeficiente de temperatura obtenido al representar gráficamente  $\log k$  frente a  $10^3/T$  fué:  $E_A = 54$  Kcal/mol (ver figura 28 B, donde los  $\log k$  corresponden a los calculados con los  $x_T$  % para  $\omega = 10$ ); con ello el factor de frecuencia es  $\log A = 11,88$ .

Si se comparan los valores de las constantes de velocidad calculadas por las dos ecuaciones de velocidad, se observa que la diferencia entre una y otra serie es muy pequeña, lo cual es razonable dado que la expansión es pequeña, para las conversiones totales obtenidas.

A las tres temperaturas de trabajo, las constantes de velocidad disminuyen al aumentar el grado de conversión, y tanto más rápidamente cuanto más alta sea la temperatura de reacción (figura 28 A). Este efecto, encontrado en estudios análogos (39)(40)(41), se supone debido a la acción inhibitoria de los productos de reacción, o a los radicales formados en las reacciones en cadena.

La relación entre la constante de velocidad y la conversión, de acuerdo con la figura 28 A puede representarse por una ecuación lineal:

$$k = k_0 - \beta x_T \quad [25]$$

donde  $k_0$  sería la constante de velocidad para la conversión  $x_T = 0$ , y  $\beta$  un factor que da cuenta del efecto inhibitor de los productos de la reac-

ción. Aunque los puntos, correspondientes a la temperatura de reacción de 597°C, se desvían más de la línea recta que a las otras dos temperaturas, en los tres casos se ha aplicado la ecuación [25]. Los valores obtenidos, por ajuste por mínimos cuadrados, fueron:

	<u>535°C</u>	<u>572°C</u>	<u>597°C</u>
$k_0$	0,00290	0,00966	0,0291
$\beta$	0,0132	0,0405	0,0798

La variación de ambas constantes con la temperatura puede describirse por una relación del tipo Arrhenius, con lo que se obtienen, para el coeficiente de temperatura E y el factor preexponencial A, los siguientes valores:

	<u>E</u>	<u>log A</u>
$k_0$	53 Kcal/mol	11,76
$\beta$	41 Kcal/mol	9,12

Las curvas de conversión podrán, por tanto, expresarse en función del tiempo de contacto:

$$\omega = \frac{1}{k_0 - \beta x} \left[ E_v \ln \frac{1}{1-x} - (E_v - 1) x \right]$$

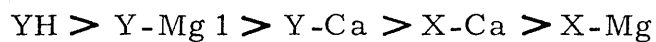
y para cada temperatura podrá calcularse el tiempo de contacto necesario para obtener la conversión deseada.

## IV.2. CRAQUEO CATALITICO DE n-PENTANO

### IV.2.1. Actividad de los catalizadores X e Y

Con el fin de comparar las actividades de los catalizadores se ha elegido un valor determinado de tiempo de residencia de  $W/F = 30$  min. De las curvas conversión/tiempo de residencia (figuras 7, 10, 13, 19, 24) se han obtenido las correspondientes conversiones, expuestas en la Tabla XXXIV.

Con ello puede establecerse el siguiente orden de actividades, teniendo en cuenta ambos tipos de zeolitas intercambiadas con calcio o magnesio:



Las zeolitas tipo Y, con relación silicio/aluminio mayor que las X, resultan ser más activas (para el mismo catión y grado de intercambio).

La distribución de productos obtenida con las X-Ca y X-Mg difiere notablemente de la obtenida con las correspondientes Y; las

T A B L A X X X I V

W/F = 30 min

Catalizador	Conversión $x_T$ %				
	480°C	490°C	500°C	510°C	520°C
X-Mg	0, 10	0, 16	0, 27	0, 45	0, 72
X-Ca	0, 18	0, 26	0, 38	0, 57	0, 86
Y-H	5, 80	7, 80	10, 82	14, 60	
Y-Mg 1	1, 05	1, 22	1, 44	1, 72	2, 17
Y-Mg 2	0, 28	0, 38	0, 53	0, 74	1, 02
Y-Mg 3	0, 20	0, 30	0, 43	0, 62	
Y-Ca	0, 26	0, 37	0, 48	0, 66	0, 94

primeras producen preferentemente hidrocarburos lineales  $C_2$  y  $C_3$ , mientras que con la Y-Mg se obtienen también  $C_4$  e iso- $C_5$  (la Y-Ca da trazas de  $C_4$  e iso- $C_5$ , debido a su baja actividad, pero aún así difiere de la X-Ca).

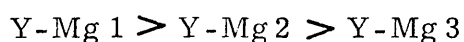
Entre las X-Mg y X-Ca, la primera es menos activa, lo cual se debe a menor grado de intercambio. El espectro de productos de estas dos zeolitas se asemeja en cierto modo, al obtenido en el craqueo térmico. Es probable que dada su escasa actividad, sea operante el mecanismo por radicales libres, aunque la aceleración de este mecanismo -reflejada en conversiones totales más altas- indique que en el

proceso interviene el sólido. Este puede ser el caso, cuando se trate del craqueo térmico, pues se ha encontrado que la descomposición térmica de parafinas es por lo menos en parte un proceso heterogéneo, ya que las paredes del reactor intervienen en las reacciones de iniciación y ruptura de cadenas (42).

De las gráficas conversión frente a selectividad (figuras 9, 12, 15, 18, 21, 26) se deduce que los productos obtenidos en la reacción parecen ser primarios, debido a las condiciones suaves de craqueo; no se han detectado productos de reacciones secundarias de ciclación, ni a las temperaturas más altas de trabajo. En la Tabla XXXV, se exponen las distribuciones de los productos primarios, extrapoladas gráficamente para conversión cero.

Con los catalizadores más activos, la distribución de productos es similar a la obtenida con sílice-alúmina amorfa (1) (21). Por tanto, puede considerarse que son activos debido a un mecanismo ácido. Los centros activos de carácter ácido, sean Lewis o Brönsted pueden existir sobre superficie de la zeolita en relaciones que vienen determinadas por el tratamiento térmico al que se somete la zeolita, al grado de hidratación de la superficie y al catión intercambiado. Este aspecto se discutirá más adelante.

Entre las zeolitas Y intercambiadas con magnesio, el orden de actividad, para el craqueo de n-pentano es el siguiente:



T A B L A X X X V

Productos	Selectividad, %						
	X-Mg	X-Ca	Y-H	Y-Mg1	Y-Mg2	Y-Mg3	Y-Ca
Temperatura de reacción: 480°C							
M	15	24	14	30	37	69	43
ETI	40	35	33	33	45	59	58
ETA	77	78	21	37	66	39	39
PI	84	75	23	49	83	78	78
PA	0	0	49	10	0	0	8
1-B	0	5	16	1	0	0	0
2-B	0	0	12	0	0	0	0
BU	0	0	0	0	0	0	0
iP	0	0	10	32	0	0	0
Temperatura de reacción: 490°C							
M	18	25	16	35	38	59	44
ETI	47	37	35	33	50	39	59
ETA	72	76	20	39	66	39	42
PI	78	78	20	54	78	79	79
PA	0	0	45	7	0	0	0
1-B	0	6	18	5	1	0	7
2-B	0	0	11	0	0	0	0
BU	0	0	0	0	0	0	0
iP	0	0	13	29	0	0	0

TABLA XXXV (Continuación)

Productos	Selectividad, %						
	X-Mg	X-Ca	Y-H	Y-Mg 1	Y-Mg 2	Y-Mg 3	Y-Ca
Temperatura de reacción: 500°C							
M	12	26	27	40	38	53	46
ETI	44	40	33	34	54	53	58
ETA	72	74	19	41	63	44	45
PI	82	73	24	60	72	84	79
PA	0	0	44	4	0	0	5
1-B	0	10	17	7	2	0	0
2-B	0	0	10	0	0	0	0
BU	0	0	0	0	0	0	0
iP	0	0	11	18	0	0	0
Temperatura de reacción: 510°C							
M	20	27	41	41	45	50	48
ETI	47	41	25	35	62	50	58
ETA	70	71	17	42	53	50	49
PI	85	72	20	65	69	83	78
PA	0	0	43	2	0	0	3
1-B	0	11	19	9	3	0	0
2-B	0	0	10	0	0	0	0
BU	0	0	0	0	0	0	0
iP	0	0	14	14	0	0	0

TABLA XXXV (Continuación)

Productos	Selectividad, %						
	X-Mg	X-Ca	Y-H	Y-Mg 1	Y-Mg 2	Y-Mg 3	Y-Ca
Temperatura de reacción: 520°C							
M	22	29	0	42	49	0	50
ETI	50	42	0	36	61	0	58
ETA	64	70	0	43	50	0	52
PI	87	68	0	66	70	0	79
PA	0	0	0	1	0	0	1
1-B	0	14	0	11	5	0	0
2-B	0	0	0	0	0	0	0
BU	0	0	0	0	0	0	0
iP	0	0	0	9	0	0	0

o sea la actividad aumenta al aumentar el grado de intercambio (figura 29). Este incremento de actividad no es grande, mientras el grado de intercambio sea inferior a un 50% aproximadamente; a partir de este valor la actividad aumenta bruscamente, y cambia la distribución de productos. La variación de la actividad puede asociarse a las posiciones que van ocupando los cationes a medida que se introducen en la red de zeolita.

Los tamices moleculares X e Y, usados en este estudio, pertenecen al grupo de faujasita cuya unidad estructural es la sodalita; la estructura de la red se caracteriza por los dobles anillos hexagonales que pueden considerarse como segunda unidad básica de la red (figura 30). La celdilla unidad es cúbica, de unos  $20 \text{ \AA}$ , y contiene 196 (Si, Al)O<sub>4</sub> tetraedros. La red es muy estable y rígida y presenta el mayor espacio vacío que las demás zeolitas conocidas (un 50% en volumen del cristal deshidratado).

Dentro de la estructura cristalina de las zeolitas X e Y se han definido seis posiciones que pueden estar ocupadas por el catión sodio u otro. Partiendo del centro de simetría, a lo largo de los ejes x, y, z, hacia el centro de la celdilla unidad, se definen como: posición S I la localizada en el centro del prisma hexagonal; la S I' que se encuentra dentro de la cavidad  $\beta$  adyacente al prisma hexagonal; la S II' dentro de la unidad sodalita y próxima a un anillo hexagonal; la S II que está cerca

del anillo hexagonal y fuera de la cavidad  $\beta$  y dentro de la supercavidad pero opuesta al S II'; la S III que se encuentra en las paredes de la gran cavidad sobre el eje de la gran ventana del anillo dodecagonal; y la S IV que se encuentra cerca del centro de la supercavidad formada por el anillo dodecagonal (8)(43). El número máximo de estas posiciones es, para la zeolita X deshidratada: 16 S I, 32 S I', 32 S II', 32 S II, 48 S III, 16 S IV y 8 S U, mientras que para la zeolita Y deshidratada es: 16 S I, 32 S I', 32 S II', 32 S II y 8 U (la posición U, es el centro de la cavidad  $\beta$ , y está ocupada por el oxígeno residual en forma de  $H_2O$  u OH).

Entre las distintas posiciones, la S I es energéticamente la más estable, por lo que los iones magnesio la ocuparán en primer lugar. De los 26  $Mg^{2+}$  que pueden reemplazar a los 52  $Na^+$  en el caso ideal, los primeros 16 entrarán a ocupar las posiciones S I totalmente coordinadas en el prisma hexagonal; por tanto, hasta que el grado de intercambio sea inferior al 61,5% no habrá iones magnesio en otras posiciones de la red.

La posición S I es difícilmente accesible para moléculas de diámetro mayor a los  $2,2 \overset{O}{\text{Å}}$ , y así los centros S I son poco activos para muchas reacciones catalíticas. A las posiciones S II y S III, estando localizados cerca de las paredes o en el interior de las grandes cavidades, las moléculas de reactantes llegan con facilidad (44), siempre que el efecto tamiz no entre en juego. De allí que a mayor intercambio las zeo-

litas Y-Mg estudiadas muestren una actividad notablemente aumentada.

Un efecto análogo se ha observado en el caso de craqueo de n-hexano sobre Y-Ca: la velocidad de craqueo aumenta bruscamente al aumentar el grado de intercambio de iones  $\text{Na}^+$  por los  $\text{Ca}^{2+}$  (45). En la figura 29 se ha expuesto estos resultados (línea de trazos), para compararlos con los obtenidos en este estudio. La distribución de productos de craqueo de n-hexano varía también: a bajos grados de intercambio -hasta un 20%- hay mayor cantidad de  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_2$ , mientras que a altos predominan los  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ .

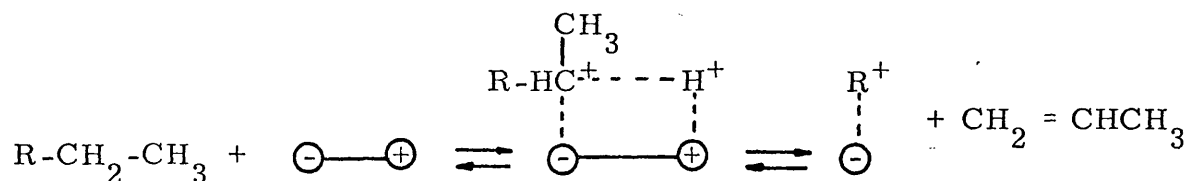
Cuando se adsorbe monóxido de carbono sobre Y-Ca, la cantidad adsorbida varía poco con el grado de intercambio de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  hasta que éste sea de un 50%, aproximadamente; a partir de allí, la cantidad adsorbida crece bruscamente. De estos resultados se ha deducido que el aumento del número de moléculas adsorbidas se debe a que, una vez ocupadas las posiciones S I, los iones calcio se encuentran ya en las S II donde están expuestos a las moléculas de adsorbato (46).

También se ha encontrado que la actividad de Y-La para el craqueo de cumeno aumenta notablemente cuando se pasa de un 50% de intercambio. Los resultados se interpretan en función del llenado de las posiciones S I y S II por los iones lantano (47).

El intercambio de iones sodio por los de magnesio implica que un ión  $Mg^{2+}$ , que reemplazará dos iones  $Na^+$ , podrá estar físicamente solo cerca de un lugar que antes ocupaba uno de los dos iones sodio. Las posiciones S I están muy próximas y el  $Mg^{2+}$  podrá formar enlaces localizados sin dar lugar a la aparición de un campo eléctrico. Para las 32 posiciones S II posibles, habrá 16 iones magnesio, con lo que la mitad de éstas tendrán la carga completa de +1 centrada en el catión magnesio, mientras que la otra mitad tendrá una carga negativa de -1 distribuída sobre los átomos de oxígeno que rodean la posición particular S II.

Considerando las contribuciones de toda la red cristalina, e introduciendo algunas simplificaciones como suponer las cargas negativas centradas en los átomos de aluminio, despreciar los enlaces covalentes y suponer que sea aplicable la teoría de cristales iónicos simples, se ha estimado el campo electrostático cerca de los cationes superficiales en las grandes cavidades en 1 V/Å para distancias de 3 Å desde el centro del catión divalente (17) (49); para las correspondientes zeolitas Z el campo resulta ser un 10% menor.

El campo electrostático puede polarizar la molécula del n-pentano adsorbido, dándole un carácter iónico:



facilitando así la reacción de craqueo. Cuanto mayor sea el campo, tanto mayor será el efecto polarizante; en efecto, si se comparan las actividades del Y-Ca e Y-Mg, con intercambio similar (63 y 68 %, respectivamente) se observa que la zeolita Y-Mg es más activa que la Y-Ca, ya que el radio iónico del  $Mg^{2+}$  (magnitud proporcional al campo electrostático) es de  $0,66 \overset{\circ}{\text{Å}}$  y el de  $Ca^{2+}$  es de  $0,99 \overset{\circ}{\text{Å}}$  (figura 31 A).

Sin embargo, el efecto polarizante del catión  $Mg^{2+}$  no es suficiente para explicar la gran diferencia entre la actividad de X-Mg (55 % de intercambio) e Y-Mg 1 (56 % de intercambio), de acuerdo con la estimación del campo existente en las X e Y intercambiadas con el mismo catión. Por otra parte, el número de cationes que pueden ocupar una determinada posición, es el teórico basado sobre una red cristalina perfecta. Los estudios de difracción de rayos X de distintas zeolitas intercambiadas, han mostrado que el número de cationes, a un grado de intercambio determinado, que ocupan las posiciones S I, S II, etc, es menor del teórico posible y que depende del grado de hidratación (48).

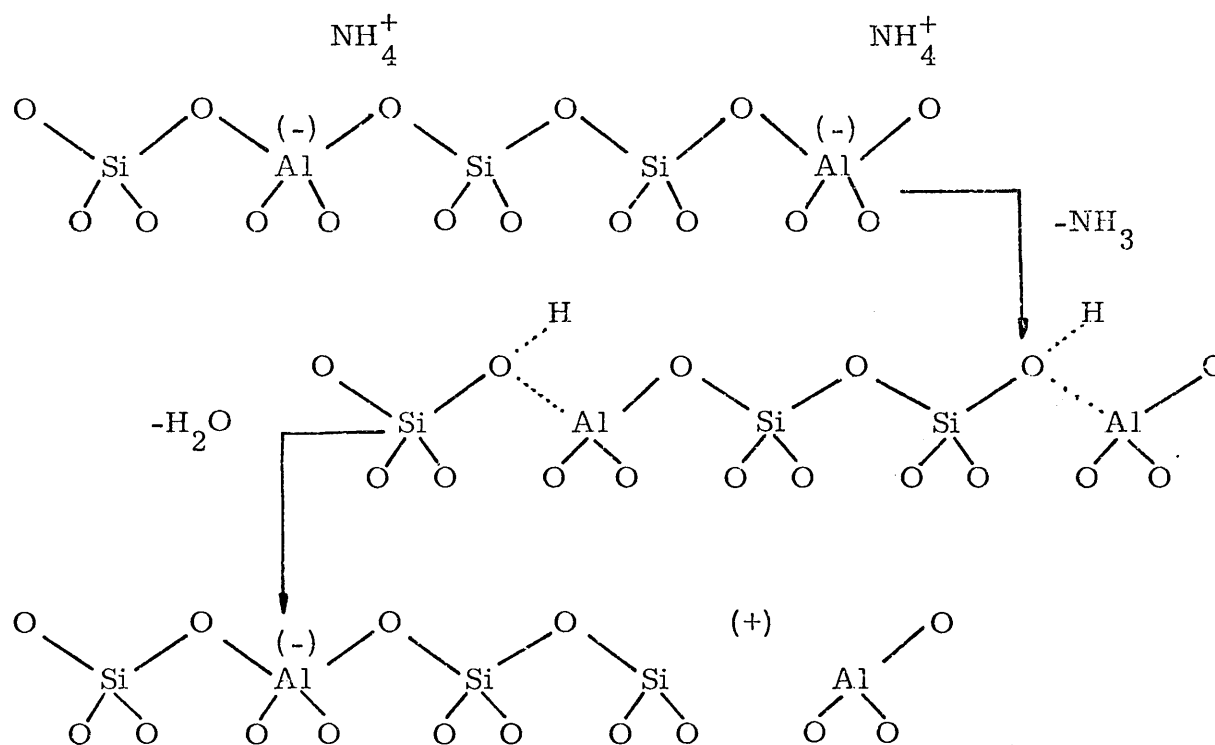
De los iones  $Ca^{2+}$ , en una faujasita -Ca fuertemente deshidratada, se encuentran: 14,2 en S I, 2,6 en S I' y 11,4 en S II y cuando está hidratada: 0 en S I, 9,7 en S I' y 11,5 en S II' (44) (50). Hay una serie de resultados que sugieren que los demás cationes y las moléculas de agua se comportan como una solución de electrolito fuerte y que se mueven libremente por la red cristalina: los espectros infrarrojos obte-

nidos son análogos a los del agua normal, el calor de adsorción (en zeolita X) es comparable al calor de vaporización del agua, la conductividad eléctrica es similar a la de soluciones salinas, etc. A pesar de las desviaciones del cristal ideal y de las simplificaciones introducidas en la estimación del campo electrostático existente, la interpretación de datos es cualitativamente satisfactoria tratándose de zeolitas intercambiadas con cationes alcalinotérreos. La teoría del campo electrostático no puede explicar la actividad de las zeolitas decationizadas YH, que son las más activas, aunque menos selectivas.

Las reacciones de craqueo sobre zeolitas transcurren según el mecanismo que supone la actuación de centros ácidos, análogamente como ocurre en los catalizadores clásicos de sílice-alúmina amorfos. La presencia de centros ácidos tipo Brønsted sobre la superficie de las zeolitas fué primeramente señalada por Norton, basándose en los ensayos realizados con indicadores ácidos (51), y se confirmó posteriormente por espectroscopía infrarroja.

La formación de los centros ácidos Brønsted en la zeolita Y, intercambiada con  $\text{NH}_4^+$  transcurre durante el tratamiento térmico de Y- $\text{NH}_4$ . Los análisis térmicos diferencial y termogravimétrico han revelado que el agua físicamente adsorbida se elimina casi totalmente a temperaturas hasta los  $200^\circ\text{C}$ . A temperaturas superiores y hasta unos  $500^\circ\text{C}$  se va eliminando  $\text{NH}_3$ , mientras que a todavía más elevadas

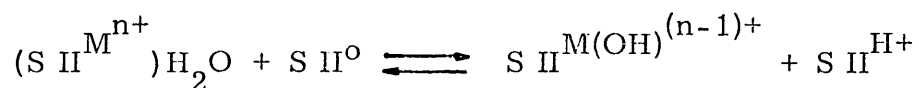
se pierde agua observándose una pronunciada disminución de peso acompañada por un intercambio endotérmico de calor. Esquemáticamente, el proceso puede representarse como sigue:



La reacción de decationización produce hidroxilos superficiales (centros ácidos Brönsted), que a temperaturas superiores se eliminan en forma de agua; la deshidroxilación de la zeolita conducirá a una estructura que contiene aluminio tricoordinado (centros activos Lewis). La zeolita puede contener como máximo un grupo amonio por cada átomo de aluminio, lo que por decationización daría lugar a centros ácidos Brönsted; sin embargo, también en el caso ideal, de cada dos centros Brönsted se formará uno solo Lewis.

Evidentemente, de acuerdo con el grado de intercambio y el tratamiento térmico, la zeolita presentará mayor o menor actividad para reacciones que se admite ocurran sobre centros ácidos tipo Brönsted, como el craqueo de hidrocarburos. La ausencia de actividad catalítica de las X-Na e Y-Na para reacciones de ión carbonio usualmente se relaciona con la neutralización completa de las cargas del catión monovalente (52).

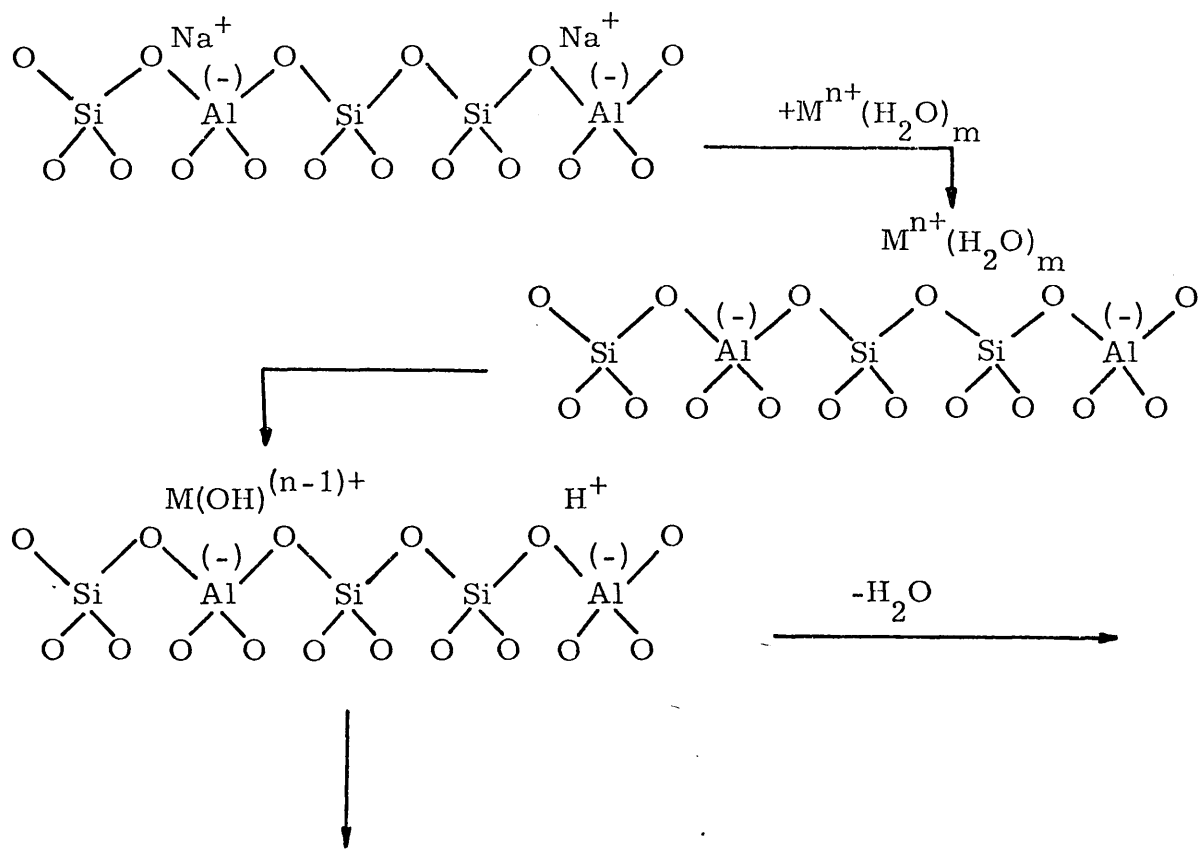
Cuando se intercambia el sodio con un catión bivalente como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y la zeolita resultante se somete al tratamiento térmico, el proceso de formación de centros se puede representar por un mecanismo similar al anterior. El catión parcialmente hidratado ocupa una posición de intercambio; durante la deshidratación el catión divalente se localiza y su campo electrostático asociado puede inducir la disociación de las moléculas coordinadas de agua para formar las especies  $\text{MOH}^+$  y  $\text{H}^+$ . El protón reacciona con el oxígeno de la red del segundo centro de intercambio formando el grupo hidróxilo superficial que actúa como centro Brönsted:

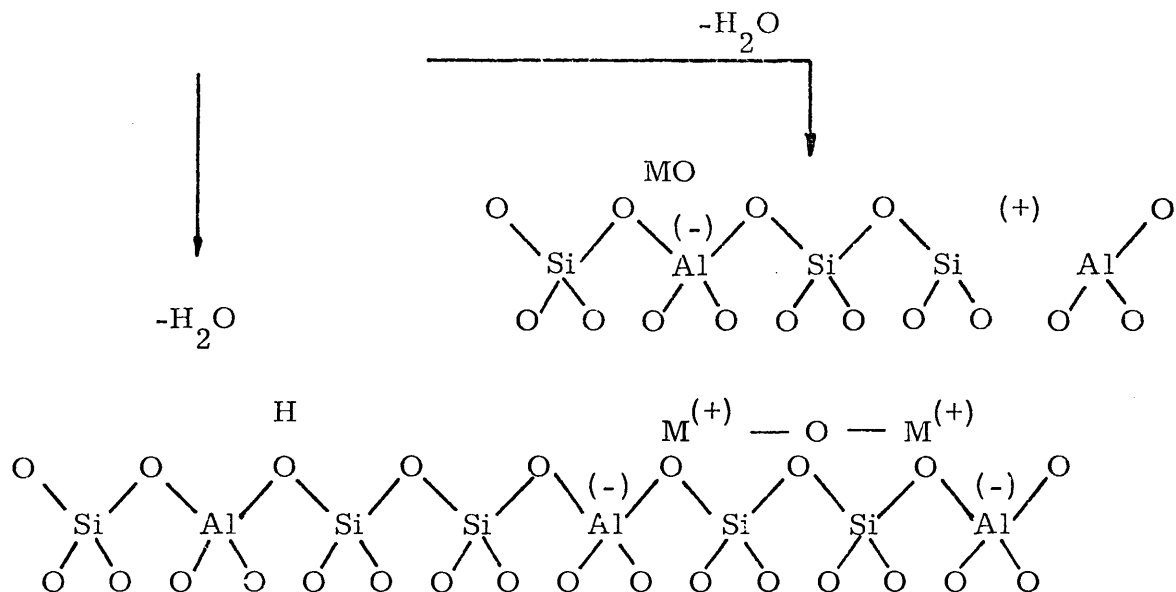


El  $\text{Mg}^{2+}$  con su alto campo electrostático asociado y su elevado poder de polarización dará como resultado que el equilibrio

anterior esté mucho más desplazado hacia la derecha que cuando se trate de  $\text{Ca}^{2+}$ . Por tanto su acidez será más alta y la actividad para el craqueo de n-pentano mayor (11).

Si se aumenta la temperatura de calcinación, las zeolitas Y- $\text{M}^{(2+)}$  se deshidroxilan, perdiendo agua y formándose átomos de aluminio tricoordinados. La reacción de deshidroxilación puede ocurrir entre el grupo OH- de la red y el protón del hidroxilación, formándose un centro deficiente en oxígeno, o entre hidroxilaciones creándose especies catiónicas por puentes con oxígeno, como en el caso de  $\text{Ca}^{2+}$  (53). El proceso puede representarse por el siguiente esquema:





Por cada pareja de posiciones intercambiadas resulta un centro ácido Brönsted, de modo que teóricamente una zeolita intercambiada con catión divalente deberá ser la mitad de activa que la Y-H. En nuestras condiciones de preparación de zeolitas y de medidas experimentales, aunque no perfectamente comparables, se ha evidenciado de una manera cualitativa la superior actividad de la Y-H frente a la de Y-Ca e Y-Mg.

Teniendo en cuenta las consideraciones respecto al origen de la actividad catalítica de las zeolitas Y-H, Y-Mg e Y-Ca, resulta sugestivo correlacionar los efectos de los hidroxilos superficiales con los efectos del campo electrostático. La actividad carboniógica depende de la concentración de los grupos hidroxilos superficiales y éstos, a su vez, cuando está presente un catión polivalente, dependerán del efec-

to polarizante del campo electrostático existente. El radio iónico del catión y la posición que el catión ocupa en la red cristalina de la zeolita determinan el potencial electrostático. Por tanto, se puede afirmar que la teoría electrostática será inoperante en la zeolita Y-H puesto que no hay tal campo y la actividad se debe principalmente a los ácidos Brønsted formados durante la calcinación. Por el contrario, en las zeolitas Y-Ca e Y-Mg la concentración de hidroxilos superficiales depende del efecto del campo creado por los cationes y su fuerza.

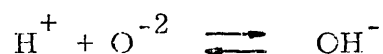
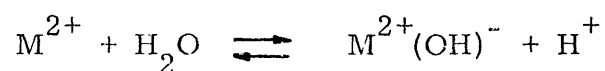
La relación entre el radio iónico de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con la conversión se ha representado en la figura 31A. La gráfica muestra que la relación entre  $x_T$  % y  $1/r$  no es directamente proporcional, y por tanto la interpretación simplista dada anteriormente no es suficiente para explicar cuantitativamente el fenómeno.

La actividad de Y-H es aproximadamente diez veces mayor que la de Y-Mg 1, valor que sobrepasa grandemente incluso el ideal, si se considera solamente la población de centros ácidos Brønsted. Ello se debe probablemente a que el tratamiento térmico de Y-Mg 1 haya sobrepasado los  $\sim 500^\circ\text{C}$  y el catalizador se haya deshidroxilado en parte dando lugar a la formación de centros Lewis poco activos para el craqueo.

Por otra parte, los centros ácidos en Y-Mg pueden ser de distinta fuerza y efectividad que los de la Y-H e Y-Ca, hipótesis

hacia la cual apunta el resultado de comparación de las actividades de Y-Mg e Y-Ca.

A temperaturas más altas ( $\sim 550^{\circ}\text{C}$ ) el ión bivalente superficial podrá reaccionar con las moléculas de agua, creando nuevos grupos OH:



que ocuparán las posiciones en las cavidades  $\beta$  (53), distinguiéndose de los unidos al aluminio o silicio. Las frecuencias del infrarrojo obtenidas en una serie de estudios, señalan que las bandas cerca de los 3740, 3645 y  $3540\text{ cm}^{-1}$  se deben a los grupos Si-OH, mientras que la banda de  $3690\text{ cm}^{-1}$  se asigna al grupo Al-OH (54). Las bandas  $3640\text{ cm}^{-1}$  y  $3540\text{ cm}^{-1}$  representan probablemente a los grupos hidroxilos en las cavidades  $\beta$ .

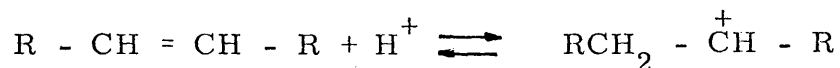
El aumento de actividad para el craqueo de las zeolitas estudiadas, con el simple aumento del número de centros Brönsted daría una relación lineal entre ambas magnitudes. Si el tratamiento térmico a temperaturas inferiores a los  $500^{\circ}\text{C}$  provoca principalmente la formación de grupos hidroxilos superficiales, también se habrán formado, aunque en número muy pequeño, algunos centros Lewis. Si los centros Brönsted fuertes son responsables del craqueo, haciendo la hipóte-

sis de que se hacen más activos en presencia de los centros Lewis, esta suposición explicaría los resultados expuestos en la figura 31A.

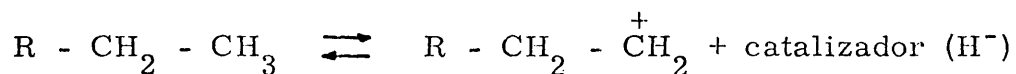
#### IV.2.2. Mecanismo de la reacción

El mecanismo generalmente aplicado para interpretar la distribución de productos en el craqueo de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos se basa en el postulado de que los conceptos del ión carbonio (1) pueden aplicarse a las especies adsorbidas.

El ión carbonio puede formarse de varias maneras; por adición de un protón del catalizador ácido a la olefina:

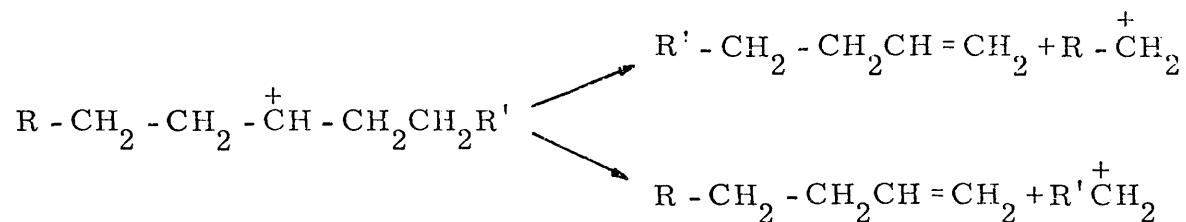


o por abstracción de un ión hidruro  $\text{H}^-$  del hidrocarburo saturado por el catalizador ácido:



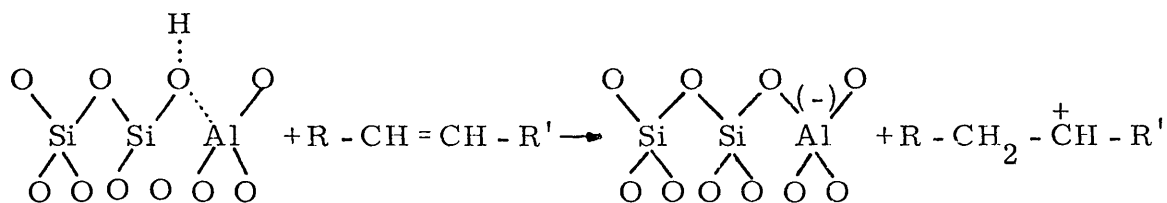
En el primer caso la olefina puede proceder del craqueo térmico o por pérdida de un protón de un ión carbonio.

El ión carbonio se rompe en posición beta para dar fragmentos que usualmente tienen como mínimo tres átomos de carbono:

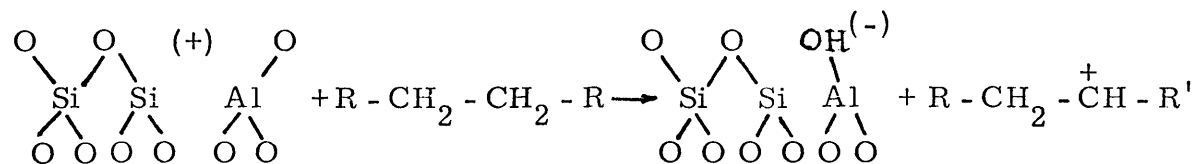


El nuevo ión carbonio se reordena antes de seguir con la beta fisión.

Sobre las zeolitas, que tienen centros ácidos tipo Brönsted y Lewis, la protonación de las especies olefinicas producidas térmicamente, procederá según el primer esquema, sobre los centros Brönsted:



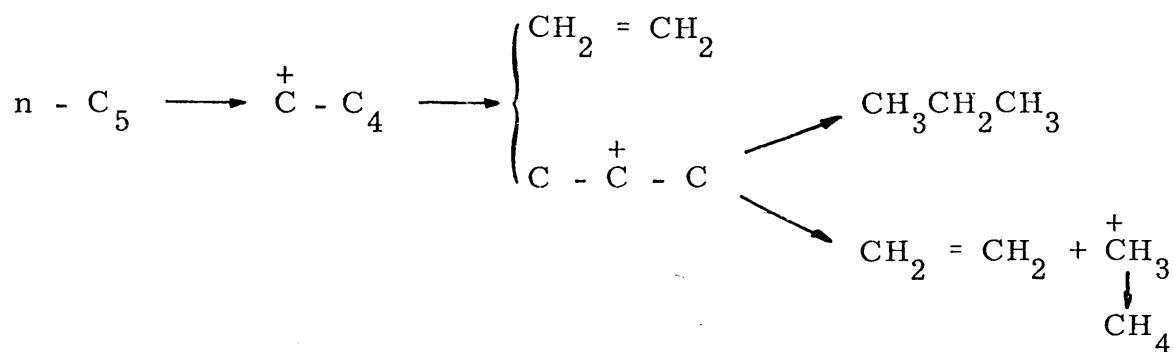
mientras que la abstracción del ión hidruro de la especie parafínica ocurriría sobre los centros Lewis:



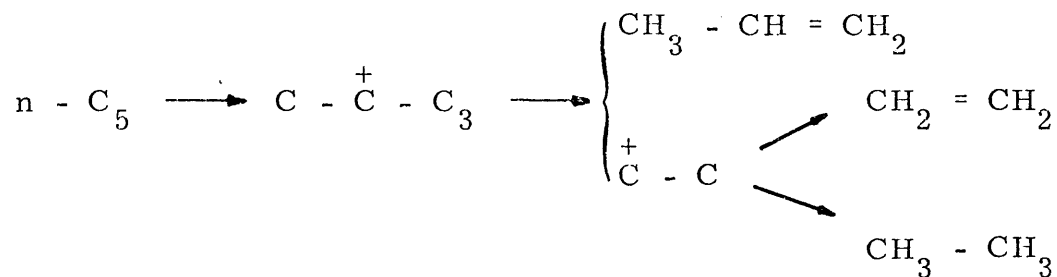
No es sencillo determinar cuál de estos dos mecanismos es el operante, porque ambos son tipo ácido y los dos centros áci-

dos existen en la zeolita (55). En las reacciones de craqueo parece predominante el papel de los centros Brönsted, pero en la desproporción de tolueno sobre mordenita se ha encontrado que los centros activos son los ácidos Lewis (56). De acuerdo con los pretratamientos térmicos de las zeolitas estudiadas en este trabajo, la actividad para el craqueo de n-pentano se debe principalmente a los centros Brönsted y a la presencia de un número pequeño de ácidos Lewis que aumentan la fuerza ácida de los primeros.

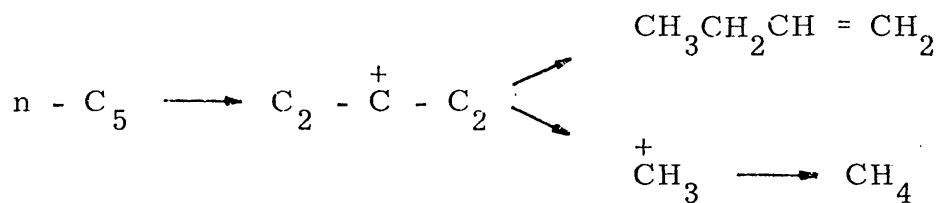
Si la reacción de craqueo transcurre de una forma análoga como en el térmico, la reacción se puede describir como sigue: de la molécula de n-pentano se formarán tres tipos de ión carbonio, que tendrán la carga positiva en el primer, segundo o tercer átomo de carbono de la cadena lineal. El ión carbonio en C1, por escisión beta, se romperá en una molécula de etileno y un ión carbonio propilénico; este último se hidrogena a propano o se rompe en un etileno y un metilo que pasará a metano:



El ión carbonio en C<sub>2</sub>, por beta fisión se rompe en una molécula de propileno y en ión etilo que pierde un átomo de hidrógeno para dar etileno o se hidrogena a etano:



Finalmente el ión carbonio en C<sub>3</sub> se rompe en buteno y un metilo que se hidrogena a metano:

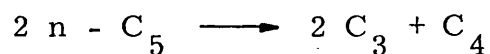


Aplicando las mismas reglas de cálculo de acuerdo con la teoría RK, como en el caso del craqueo térmico, pueden calcularse las cantidades de productos primarios que se obtendrán en el craqueo catalítico de n-pentano. Si las reactividades del hidrógeno secundario respecto al primario son 2,28, 2,25, 2,22 y 2,18 para las temperaturas de reacción de 480, 490, 500 y 510°C, respectivamente, pueden calcularse las distribuciones de productos si la reacción de craqueo siguiese el esquema simple apuntado anteriormente y en el que no hubiera

ulterior craqueo del ión carbonio propílico. Se obtienen, así, las siguientes selectividades:  $C_1 = 21\%$ ;  $C_2 = 68\%$ ;  $C_3 = 68\%$  y  $C_4 = 21\%$  aproximadamente, para las cuatro temperaturas, debido a que el intervalo es pequeño y las reactividades similares.

Los resultados son iguales para todos los catalizadores ya que el esquema no tiene en cuenta la influencia del sólido y se limita a la probabilidad de formación de iones carbonio a partir de la molécula de n-pentano. Aún con esta limitación, los valores calculados están totalmente en oposición con los obtenidos experimentalmente (Tabla XXXVI), indicando claramente que el mecanismo supuesto es excesivamente simplista para interpretar los resultados.

Considerando la distribución de productos obtenida con el catalizador Y-H, donde los valores son más significativos, puede verse que la relación  $C_1/C_4$  es aproximadamente 0,5 a las dos temperaturas más bajas, mientras que a las más altas es mayor de uno. Ello indica que en el primer caso, debe ocurrir paralelamente otro tipo de reacciones que aumenten el rendimiento a  $C_4$ , y en el segundo que procede un craqueo ulterior de productos primarios formados. A temperaturas más bajas la reacción de desproporción:

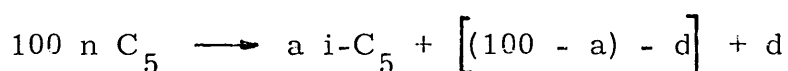


T A B L A X X X V I

Catalizador	Ta reacción	Selectividad, %				
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>
X-Mg	480	15	117	84	0	0
X-Ca		24	113	75	5	0
Y-H		14	54	72	28	10
Y-Mg 1		30	70	59	1	32
Y-Ca		43	98	86	0	0
X-Mg	490	18	119	78	0	0
X-Ca		25	113	78	6	0
Y-H		16	55	65	29	13
Y-Mg 1		35	72	61	5	24
Y-Ca		46	105	86	0	0
X-Mg	500	12	116	82	0	0
X-Ca		26	114	73	10	0
Y-H		27	52	68	27	11
Y-Mg 1		40	75	64	7	18
Y-Ca		49	104	84	0	0
X-Mg	510	20	117	85	0	0
X-Ca		27	112	72	11	0
Y-H		41	42	63	29	14
Y-Mg 1		41	87	67	9	14
Y-Ca		48	107	81	0	0

puede explicar, en parte, la selectividad observada. Por tanto, la reacción total incluye tres procesos: isomerización, craqueo y desproporción.

Suponiendo que, de cien moléculas de n-pentano, a se isomerizan en isopentano y d se desproporcionan, las que se craquean serán (100 - a) - d. La distribución de productos puede estimarse, aplicando ahora las reglas de reactividad de los diferentes átomos de hidrógeno y dando a d una serie de valores, usando la relación:



Para los cálculos se han utilizado las reactividades de hidrógenos expuestos anteriormente, los tantos por ciento de reacción de isomerización experimentales y para la reacción de desproporción se han tomado 0,5, 10, 15, 20 y 25 por ciento. Los resultados obtenidos para el catalizador Y-H con los valores de d que dan la mejor concordancia con los datos experimentales se exponen en la Tabla XXXVII; los datos experimentales corresponden a una conversión del 1% y se obtuvieron por interpolación de las gráficas dadas en la figura 15.

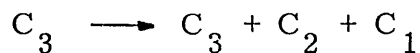
La concordancia entre las selectividades calculadas y experimentales es buena, en particular teniendo en cuenta que para los cálculos se han tomado valores de d indicados sin ulteriores aproximaciones. Para las dos temperaturas superiores el ajuste, considerando el esquema del mecanismo inicial, fué muy pobre, sugiriendo que el mecanismo se hace más complejo. Por ello se ha supuesto que la reacción de

T A B L A X X X V I I

$$x_T = 1\%$$

T, °C	d	a	Selectividad, %							
			C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>	
			exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	20	10	13	16	52	54	70	74	28	26
490	15	11	16	17	54	57	64	72	29	25
500	10	13	27	21	51	63	67	66	27	23
520	0	14	41	40	42	36	63	64	29	31

desproporción se hace poco importante y que comienzan a ser considerables las reacciones secundarias, como el ulterior craqueo de los C<sub>3</sub> formados:



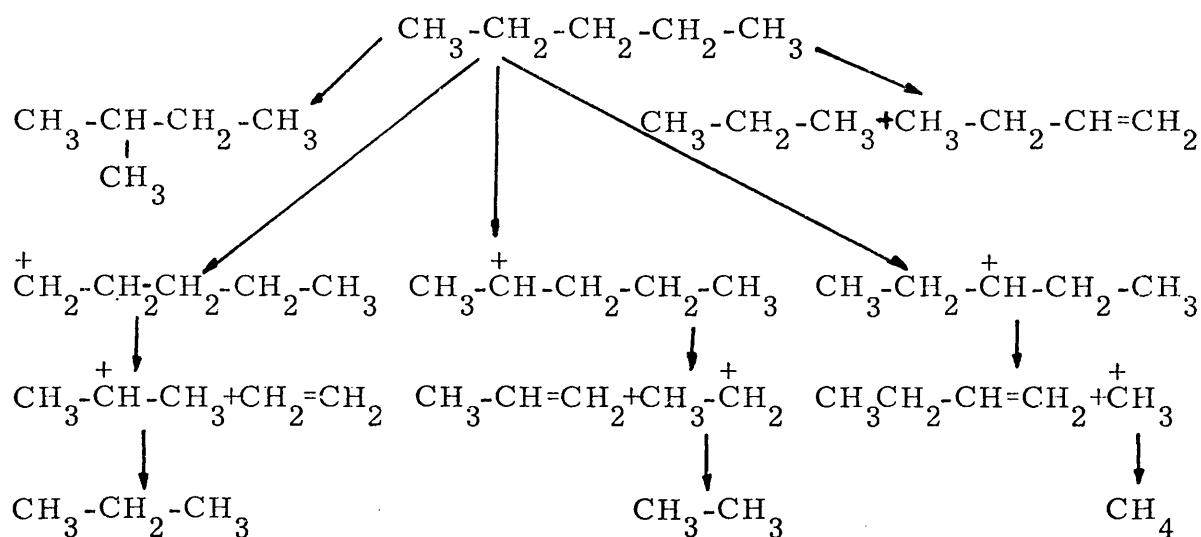
y a 520°C, las reacciones de polimerización con posterior ruptura de la molécula formada:



Suponiendo en cada caso que estas reacciones transcurran en un determinado tanto por ciento, se han obtenido los valores dados en la Tabla XXXVII.

La validez de estas hipótesis se manifiesta también cuando se consideran las relaciones entre distintos tipos de productos, como puede verse en la Tabla XXXVIII, y más aún si se comparan con los valores que resulten al considerar que la descomposición de n-pentano transcurre por una reacción de craqueo puro:  $ETI/ETA = 1$ ,  $C_3/C_1 = 3,2$ ,  $C_3/C_4 = 3,2$ ,  $C_2/C_3 = 1$ , parafinas/olefinas = 0,7.

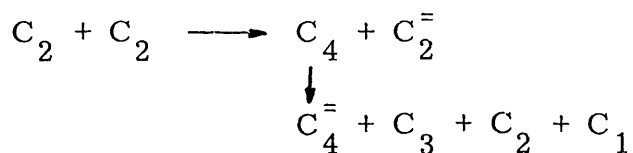
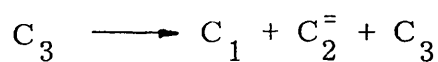
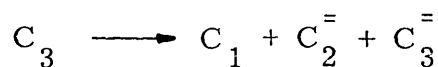
De acuerdo con estos cálculos, basados en las hipótesis de mecanismos operantes, la reacción se puede describir con los siguientes esquemas: para las dos temperaturas de 480 y 490°C, la reacción total incluye la isomerización, desproporción y craqueo:



A la temperatura de 500°C, un 5% de  $C_3$  formado se descompone a  $C_1$  y  $C_2$ , mientras que a 510°C debe introducirse también la polimerización y en parte, ruptura de moléculas  $C_4$ :

T A B L A X X X V I I I

T, °C	ETI/ETA		C <sub>3</sub> /C <sub>1</sub>		C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>		<u>parafinas</u> <u>olefinas</u>	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	1,6	1,6	5,4	4,6	2,5	2,9	0,7	0,7	1,0	1,1
490	1,7	1,4	4,0	4,2	2,2	2,9	0,8	0,8	1,0	1,1
500	1,7	1,6	2,5	2,4	2,5	2,9	0,8	0,9	1,1	1,0
520	1,5	1,2	1,5	1,6	2,2	2,1	0,7	0,6	1,4	1,4



Con estos mecanismos de la reacción, donde se han considerado solamente los pasos simples, se ha calculado la selectividad a cada uno de los productos, para las cuatro temperaturas de trabajos, obteniéndose valores en buen acuerdo con los experimentales (para una conversión del 1%). Los datos se exponen en la Tabla XXXIX.

T A B L A X X X I X

Producto	Selectividad, % ( $x_T = 1\%$ )											
	Temperatura de reacción, °C											
	480		490		500		510					
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Metano	13	16	16	17	27	21	41	41	41	41	41	41
Etileno	32	33	34	34	32	39	25	25	25	20	20	20
Etano	20	21	20	23	19	24	17	17	17	16	16	16
Propileno	23	21	20	23	23	23	20	20	20	22	22	22
Propano	47	53	44	49	44	43	43	43	43	42	42	42
1-Buteno	16	{ 26	18	{ 25	17	{ 23	19	{ 31	19	19	19	19
2-Buteno	12		11		10		10		10	10	10	10
Buteno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-Pentano	11	11	14	14	11	11	14	14	14	14	14	14

La reacción de desproporción tiene tanta mayor importancia cuanto más baja sea la temperatura de reacción. Resultados análogos se encuentran en la bibliografía; así, en el estudio de craqueo de n-butano sobre Y-H, la distribución de productos se ajusta a un mecanismo de craqueo pasando por una reacción de desproporción (57). La aparición de productos de mayor número de carbonos que en el reactante, como en el caso de craqueo de butanos sobre Y-Ca (58), también indica que la reacción transcurre por un mecanismo más complejo del deducido por las simples reglas de ión carbono. En el estudio del craqueo de n-hexano sobre Y-K e Y-Na, intercambiados con lantano, la distribución de productos se ha interpretado por un mecanismo modificado que incluye el desplazamiento del doble enlace como proceso secundario (59).

El mecanismo de la reacción expuesto cuando se utiliza el catalizador Y-H, no puede explicar las selectividades observadas cuando la reacción transcurre en presencia de Y-Mg. Se obtienen mayores cantidades de  $C_1$  y  $C_2$ , mientras que la selectividad a  $C_4$  es notablemente inferior; por otra parte se forman menos moléculas de  $C_3$ , cantidad que aumenta al aumentar la temperatura de reacción. Ello sugiere que la reacción de desproporción es despreciable y que los  $C_4$  formados se rompen en productos de menor número de carbonos. El catalizador Y-Mg se hace más selectivo en el sentido de que la reacción total parece

que incluye solo dos procesos, la isomerización (en mayor grado que con el Y-H) y el craqueo.

Considerando esta hipótesis, suponiendo que un 20% de  $C_3$  se rompen para dar  $C_1$  y  $C_2$  y que un 50% de  $C_4$  se craquea en  $C_2$  y  $C_1$  y  $C_3$  (en determinadas proporciones), puede calcularse las selectividades a distintos grupos de compuestos, para una conversión de 1%, como en el caso del Y-H. Los resultados del cálculo se exponen en la Tabla XL.

T A B L A X L

T, °C	a	Selectividad, % ( $x_T = 1\%$ )							
		$C_1$		$C_2$		$C_3$		$C_4$	
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	27	25	29	29	32	34	34	37	35
490	21	64	65	69	71	73	75	71	79
500	16	61	57	64	62	65	66	69	69
510	12	9	9	7	9	9	10	10	10

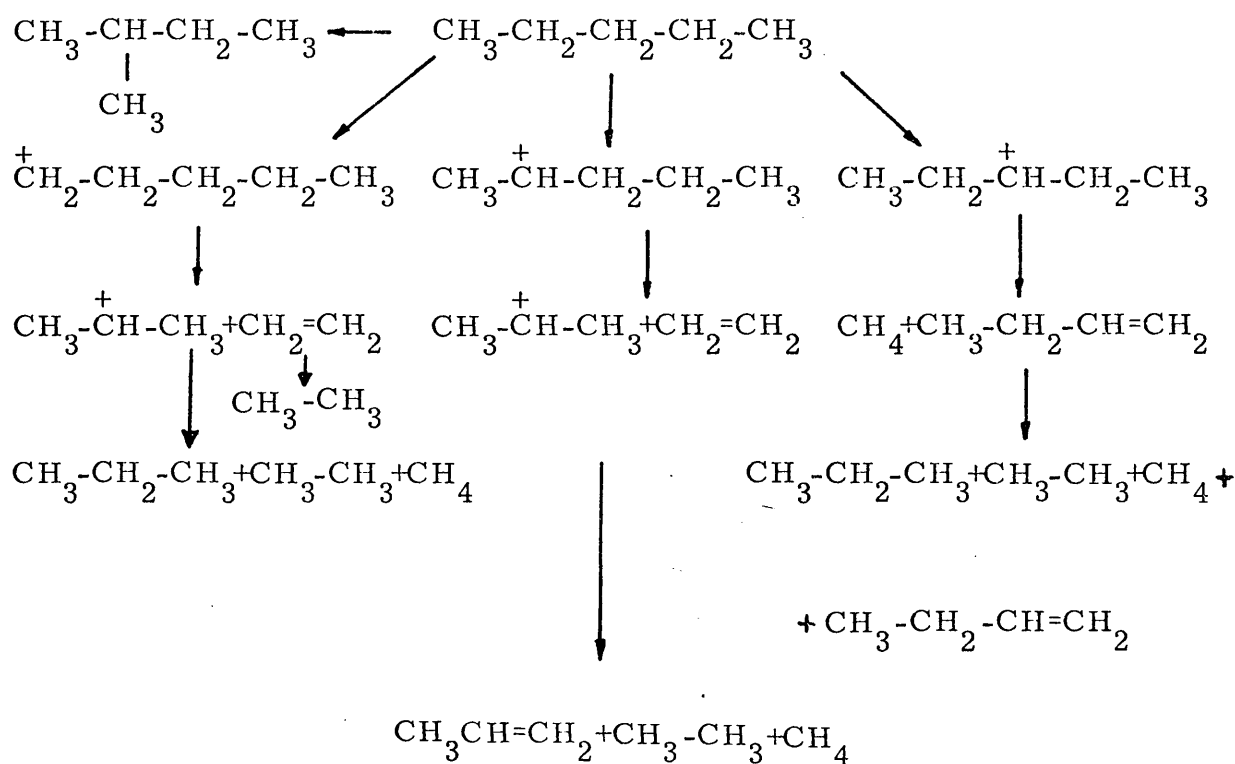
El acuerdo entre ambas series de valores es satisfactorio, destacando nuevamente que el esquema mecanístico sigue siendo

simple y que la reacción de craqueo, de por sí de gran complejidad, puede explicarse en primera aproximación suponiendo reacciones parciales sencillas.

La comparación de las relaciones entre distintos grupos de productos resulta también satisfactoria, como puede verse en la Tabla XLI.

Los valores calculados se han obtenido asignando mayores porcentajes al craqueo secundario, a medida que las temperaturas de reacción fueron más altas.

El esquema resumido de la reacción de descomposición de n-pentano sobre Y-Mg 1, con el cual se han obtenido los valores expuestos en las Tablas anteriores, es como sigue:



T A B L A X L I

T, °C	ETI/ETA		C <sub>3</sub> C <sub>1</sub>		C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>		parafinas olefinas	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	1,1	1,1	2,4	2,0	6,8	6,3	1,1	1,1	1,0	1,2
490	1,0	1,1	2,2	1,9	9,1	6,9	1,1	1,2	1,0	1,0
500	1,0	1,1	1,9	1,9	7,2	6,6	1,1	1,1	0,9	1,0
510	1,1	1,0	1,9	2,0	6,9	6,9	1,0	1,1	0,8	0,7

De acuerdo con este esquema se han calculado, para las cuatro temperaturas de reacción, las selectividades a cada uno de los productos, cuando la conversión total es del 1%. Los resultados, junto con los experimentales, se dan en la Tabla XLII.

T A B L A X L I I

Producto	Selectividad, % ( $x_T = 1\%$ )							
	Temperatura de reacción, °C							
	480		490		500		510	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Metano	25	29	29	32	34	34	37	35
Etileno	33	34	35	37	36	39	37	40
Etano	31	31	34	34	37	36	34	39
Propileno	38	30	41	40	49	43	56	61
Propano	23	27	23	22	16	23	13	8
1-Buteno	3	{ 9	3	{ 9	5	{ 10	7	{ 10
2-Buteno	6		4		4		3	
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0
i-Pentano	27	27	21	21	16	16	12	12

En las experiencias realizadas con Y-Ca no se ha observado la presencia de isopentano entre los productos de la reacción.

Sin embargo se obtienen mayores cantidades de  $C_2$  y  $C_3$  que en los casos de los otros dos catalizadores (Y-H e Y-Mg1). Por tanto, se puede suponer que la reacción transcurra solamente por un mecanismo de craqueo, en el que, como reacciones secundarias, ocurren polimerizaciones y rupturas de moléculas  $C_3$  y  $C_4$  en fragmentos de menor número de carbonos.

A partir de estas suposiciones y asignando distintos porcentajes para las reacciones secundarias, se han calculado las selectividades a productos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$ , para una conversión del 1%; los datos se resumen en la Tabla XLIII.

T A B L A X L I I I

T, °C	Selectividad, % ( $x_T = 1\%$ )							
	$C_1$		$C_2$		$C_3$		$C_4$	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	44	42	42	43	73	73	38	39
490	46	47	55	52	76	78	29	29
500	47	56	67	62	76	72	27	26
510	49	54	84	84	79	77	10	12

Como puede verse, la concordancia es muy satisfactoria y más si se comparan los valores de las relaciones entre distintos tipos de productos, como en los casos anteriores, y expuestos en la Tabla XLIV.

T A B L A X L I V

T, °C	ETI/ETA		C <sub>3</sub> /C <sub>1</sub>		C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>		<u>parafinas</u> <u>olefinas</u>	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
480	1,2	1,1	1,7	1,7	1,9	1,9	0,6	0,6	0,9	0,8
490	1,0	0,9	1,7	1,7	2,6	2,7	0,7	0,7	0,9	0,9
500	0,9	0,9	1,6	1,3	2,8	2,8	0,9	0,9	0,9	0,9
510	0,9	1,0	1,6	1,4	7,9	6,4	1,1	1,1	0,9	1,0

Por tanto la reacción de craqueo de n-pentano sobre el catalizador Y-Ca, puede describirse con el siguiente esquema, donde se incluyen las reacciones secundarias que aumentan al subir la temperatura de la experiencia:



Análogamente a los casos anteriores, se han calculado las selectividades a cada producto y se exponen en la Tabla XLV, juntamente con los valores experimentales.

T A B L A X L V

Producto	Selectividad, % ( $x_T = 1\%$ )							
	Temperatura de reacción, °C							
	480		490		500		510	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
Metano	44	42	46	47	47	56	49	54
Etileno	23	22	28	25	32	29	39	43
Etano	19	20	27	27	35	33	44	42
Propileno	46	47	53	52	59	58	67	62
Propano	27	26	23	26	19	14	12	16
1-Buteno	21	{ 39	16	{ 29	10	{ 26	6	{ 12
2-Buteno	17		13		17		4	
Buteno	0	0	0	0	0	0	0	0
i-Pentano	0	0	0	0	0	0	0	0

La concordancia es muy satisfactoria, en parte debido a que el esquema comprende solo el proceso de craqueo; hay que resaltar nuevamente, que en los tres mecanismos propuestos, se han considerado

solo las reacciones de transformación más elementales lo que implica una notable sencillez de los esquemas. Sin embargo, el buen acuerdo entre los valores calculados y experimentales permite admitir que las reacciones principales más probables transcurren de acuerdo con los mecanismos expuestos.

El examen de los datos obtenidos con el catalizador Y-H pone de manifiesto que la relación entre los productos saturados y los insaturados es mayor que la que se obtendría al considerar que la reacción transcurre por un mecanismo clásico de ión carbonio. El hidrógeno necesario para la formación de parafinas procedería de las reacciones de transferencia de hidrógeno durante la formación de coque sobre la superficie catalítica. En las experiencias con Y-H, el carbón depositado fue prácticamente despreciable pero aún estimando la cantidad formada, el hidrógeno parece no ser suficiente para satisfacer la estequiometría de la reacción.

Los productos, en el estudio de craqueo de n-butano y n-pentano sobre mordenitas a 400°C, fueron parafinas (56), y en el de craqueo de n-pentano y n-hexano sobre mordenitas naturales activadas con ácido, se obtuvieron a 220°C principalmente C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> saturados y, prácticamente nada de C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> (58). Resultados análogos se han observado cuando se craquea n-hexano sobre zeolitas Y decationizadas; a temperaturas de reacción inferiores a los 350°C no se obtienen los C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>,

para explicar la formación de  $C_4$  y  $C_1$ , y tampoco productos insaturados. La formación de coque es prácticamente nula a estas temperaturas, por lo que el hidrógeno no puede proceder principalmente de estas reacciones (57).

De los resultados de este estudio, y los mencionados de la bibliografía, se deduce que el hidrógeno necesario debe proceder de la misma zeolita.

Los grupos hidróxilos superficiales pueden ser esta fuente adicional de hidrógeno; en favor de esta hipótesis está el hecho que la zeolita Y-H después de una regeneración no recupera su actividad inicial. Si el contenido en hidrógeno ha disminuído debido a la saturación de olefinas durante la reacción, la activación del catalizador a  $550^{\circ}\text{C}$  en corriente de aire podrá eliminar el carbono depositado, pero no regenerar los hidrógenos perdidos. Otro hecho que parece confirmar esta suposición es que la zeolita Y totalmente deshidroxilada no es activa (60); no puede haber craqueo si no hay hidrógenos necesarios para saturar las olefinas, fuertemente adsorbidas sobre la superficie catalítica, y así eliminarlas. Por tanto, la reacción de craqueo de n-pentano pueda interpretarse mediante dos pasos, uno de ellos, el craqueo primario que ocurre sobre centros ácidos del catalizador, y el otro, la saturación parcial de olefinas formadas con el hidrógeno procedente de los hidróxilos superficiales. Parece lógico pensar que cuanto más activa sea la zeolita, tanto

mayor será la cantidad de productos saturados obtenida a bajas temperaturas. Efectivamente la relación saturados/insaturados se hace mayor a mayor grado de intercambio (y, por tanto, mayor actividad). Así en los catalizadores Y-Mg<sub>3</sub>, Y-Mg<sub>2</sub>, Y-Mg<sub>1</sub> (cuyos grados de intercambio son, 40, 55, 68 %, respectivamente) la relación anterior es: 0,8, 0,9 y 1,0, lo que hace suponer que en este caso el hidrógeno de la zeolita participa en la reacción.

#### IV.2.3. Cinética de la reacción

En numerosos estudios cinéticos del craqueo de hidrocarburos puros se ha encontrado que la velocidad de desaparición del reactante en función del tiempo de contacto se ajusta a una ecuación cinética simple y de orden uno. Evidentemente, la constante de velocidad obtenida tendrá un significado de pseudoconstante, pues incluye una serie de factores debidos a fenómenos físicos o químicos que ocurren sobre la superficie catalítica. Por tanto, esta constante dará solamente una aproximación básica de los cambios de la actividad del catalizador en la reacción de craqueo.

Para determinar el orden de reacción se han utilizado los datos obtenidos en las experiencias con el catalizador Y-Mg<sub>2</sub>' (Tabla XXIV). A las tres temperaturas de trabajo, el orden ha resultado ser

n = 0,9. Si se tiene en cuenta que sobre los demás catalizadores la reacción de craqueo transcurre por un mecanismo similar, puede admitirse que el orden sería también próximo a la unidad; por otra parte, el aspecto de las curvas  $x_T$  % frente a  $\tau$ , pone de manifiesto que la función  $\ln(1/1-x)$  estará relacionada con  $\tau$  de una forma lineal. Por tanto, para todos los catalizadores, la constante aparente o pseudoconstante, se ha calculado usando la expresión:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}$$

donde  $\tau$  es el factor tiempo y  $x$  la conversión total de n-pentano. Los valores medios de  $k$ , para cada catalizador y las temperaturas de las experiencias, se exponen en la Tabla XLVI.

T A B L A X L V I

Catalizador	k . 10 <sup>4</sup>				
	Temperatura de reacción, °C				
	480	490	500	510	520
X-Mg	0,3	0,5	0,8	1,3	2,1
X-Ca	0,6	0,9	1,2	1,8	2,8
Y-H	19,4	27,5	38,7	53,4	-
Y-Mg1	3,5	4,1	4,8	5,9	6,2
Y-Mg2	1,2	1,6	2,4	3,5	5,0
Y-Mg2'	-	1,1	1,6	2,3	-
Y-Mg3	0,7	1,0	1,4	2,1	-
Y-Ca	0,9	1,2	1,6	2,2	3,0

A partir de la relación entre  $\log k$  y  $1/T$  se han calculado los coeficientes de temperatura cuyos valores se indican a continuación (para el catalizador Y-Mg3, se ha estimado a partir de la variación de  $x_T$  con la temperatura):

Catalizador:	<u>X-Mg</u>	<u>X-Ca</u>	<u>Y-H</u>	<u>Y-Mg3</u>
$E_A$ en Kcal/mol:	55	46	39	44
Catalizador:	<u>Y-Mg2</u>	<u>Y-Mg2'</u>	<u>Y-Mg1</u>	<u>Y-Ca</u>
$E_A$ en Kcal/mol:	43	40	19	37

Entre los valores hallados destaca el de 39 Kcal/mol para el catalizador Y-H, que es el más activo de todos los estudiados. Sin embargo, no debe sorprender esta aparente irregularidad, ya que se trata de una zeolita cuya estructura cristalina fue parcialmente destruída durante la preparación. Por otra parte, el grado de decationización en Y-H no es muy elevado (un 60%), y este es uno de los factores principales que determinan la actividad catalítica. Así, por ejemplo, se ha encontrado que, en el craqueo de cumeno sobre Y-NaH, la energía de activación decrece de 31 a 17 Kcal/mol, a medida que aumenta el número de centros decationizados (61).

Con los catalizadores, intercambiados con el mismo catión pero en distinto grado, también se observa que el coeficiente de temperatura disminuye al aumentar el grado de intercambio. Así se tiene, para Y-Mg<sub>3</sub> (40 % de intercambio), Y-Mg<sub>2</sub> (55 %) e Y-Mg<sub>1</sub> (68 %), 44, 43 y 19 Kcal/mol, respectivamente. Esta variación de  $E_A$ , puede ser el reflejo de la diferencia de la naturaleza de los tipos de centros activos. Al aumentar el grado de intercambio, los cationes  $Mg^{2+}$  irán primero ocupando preferentemente un tipo de posiciones en la estructura de la red cristalina de la zeolita; a continuación se colocarán en otras, dando lugar a centros más activos que en el primer caso.

Se observa una notable disminución en la  $E_A$ , cuando los catalizadores han sido intercambiados a más de un 50 %, momento cuando, como se ha visto anteriormente, los iones comienzan a ocupar las posiciones S II.

En el craqueo de cumeno sobre la zeolita X intercambiada con lantano, aparece el mismo tipo de relación; para los grados de intercambio de 50, 69 y 90 % se obtienen los siguientes valores de  $E_A$ : 31,4, 31,6 y 20,8 Kcal/mol, respectivamente (62).

A partir de las constantes de velocidad calculadas, puede determinarse las entropías de activación. Debe señalarse una vez más que las constantes son aparentes, por lo que las entropías que se calculen tendrán solamente un valor para la comparación entre distintos catalizadores.

De acuerdo con la teoría de velocidades absolutas, la constante de velocidad, en formulación termodinámica, puede expresarse en forma general como:

$$\bar{k} = e^{(\Delta n^\ddagger - 1)} \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-E_{\text{exp.}}/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot (RT)^{-\Delta n^\ddagger}$$

donde  $k$  y  $h$  son las constantes de Planck y Boltzman, respectivamente.  $E_{\text{exp.}}$  la energía de activación experimental  $\Delta S^\ddagger$  la entropía de activación y  $\Delta n^\ddagger$  el incremento del número de moléculas cuando se forma el complejo activado a partir de las moléculas de reactante.

Para una reacción monomolecular,  $\Delta n^\ddagger = 0$ , con lo que la expresión anterior se simplifica, quedando:

$$\bar{k} = \frac{ekT}{h} \exp. \left[ -E_{\text{exp.}}/RT \right] \left[ \exp. \Delta S^\ddagger/R \right]$$

de donde:

$$\Delta S^\ddagger = R \left[ \ln k - \ln \frac{ekT}{h} + \frac{E}{RT} \right]$$

con lo que se obtiene la entropía de activación, cuando la capa adsorbida se considera no localizada. El  $\Delta S^\ddagger$  puede calcularse también por otros métodos, descritos y aplicados en un estudio anterior (63).

El resultado que se ha obtenido para la serie de distintos catalizadores del tipo Y, se da a continuación:

Catalizador:	<u>Y-H</u>	<u>Y-Mg 1</u>	<u>Y-Mg 2</u>	<u>Y-Mg 2'</u>	<u>Y-Mg 3</u>	<u>Y-Ca</u>
$\Delta S^\ddagger$ u.e.:	-7,3	-20,8	-5,2	-7,4	-4,5	-9,2

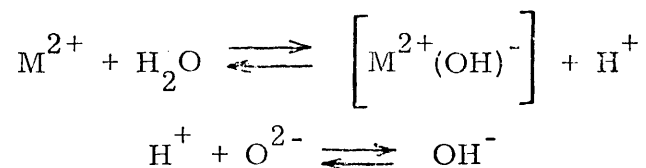
Las  $\Delta S^\ddagger$  son negativas, puesto que la reacción implica una orientación geométrica particular, con lo que la formación del complejo activado supone una disminución de entropía. Cuanto mayor sea el número de centros activos, mayor será la disminución de la entropía y menor la energía de activación (61).

Examinando los valores obtenidos se deduce que entre los catalizadores Y-Mg, el más activo tiene un valor de  $\Delta S^\ddagger$  más pequeño, lo que se puede interpretar en términos del número de centros activos: éste será mayor cuando mayor sea el intercambio.

El catalizador Y-H, que es más activo que los Y-Mg e Y-Ca, parece tener un número de centros similar al Y-Ca y al Y-Mg 2, y, por otra parte, los coeficientes de temperatura son similares. Sin embargo, la fuerza ácida de los centros debe ser mayor que en los otros dos, así como su distribución, lo cual explica la aparente irregularidad. En el estudio del craqueo de cumeno sobre Y-H e Y-Ca, se ha observado el mismo tipo de resultados (64): aunque la zeolita Y-H tiene una actividad mucho mayor que la Y-Ca, la energía de activación es aproximadamente la misma.

#### IV.2.4. Actividad catalítica y acidez

En el apartado 2.1. del capítulo IV se ha discutido la existencia de un equilibrio entre el catión divalente y las moléculas de agua para dar especies  $\text{MOH}^+$  y  $\text{H}^+$ ; el protón formado, reaccionando con un oxígeno de la red genera un nuevo grupo hidróxilo superficial, con lo que aumenta la acidez Brönsted. Evidentemente la cantidad de nuevos centros, o sea el desplazamiento del equilibrio:



dependerá del poder polarizante del catión: así, en la zeolita Y-Mg, el catión  $\text{Mg}^{2+}$  inducirá la creación de un mayor número de  $\text{OH}^-$  que el  $\text{Ca}^{2+}$  en la Y-Ca (para el mismo grado de intercambio). Como por cada pareja de posiciones intercambiadas se formará un centro ácido Brönsted, la acidez de las Y-Mg e Y-Ca deberá ser inferior a la de Y-H.

Para comprobar estas suposiciones se midió la acidez total de uno de los catalizadores de cada tipo (Y-H, Y-Mg e Y-Ca) por el método de Hammett. Los resultados obtenidos (65) se indican en la figura 31 B. Como puede verse la fuerza ácida y la distribución de acidez es distinta para catalizador; tomando distintos intervalos de fuerza de acidez, la cantidad de centros a los que corresponde el intervalo considerado, expresada en meq/g, se dá a continuación:

Catalizador	pk			
	+5 a +2	+2 a 0	0 a -4	-4 a -8
	meq/g			
Y-H	0,09	0,06	0,13	0,78
Y-Mg 1	0,70	0,20	0,10	0,14
Y-Ca	0,55	0,26	0,09	0,01

Las zeolitas Y-Mg e Y-Ca contienen mayor cantidad de centros de acidez media o débil, mientras que en la Y-H destaca la población de centros ácidos fuertes. La acidez y su distribución resalta más si consideramos solo las dos regiones de acidez: la que corresponde a pk entre +5 y 0 (equivalente a una solución de ácido sulfúrico con aproximadamente  $3,10^{-6}$  a 0,1 gramos de  $H_2SO_4$ /gramos de agua) y la otra de pk = 0 a pk = 8 (0,1 a 90% en peso de  $H_2SO_4$ ):

	<u>pk = +5 a 0</u>	<u>pk = 0 a -8</u>
Y-H	0,15 meq/g	0,91 meq/g
Y-Mg 1	0,90 meq/g	0,24 meq/g
Y-Ca	0,81 meq/g	0,10 meq/g

Como el catalizador Y-H tiene mayor número de centros ácidos fuertes, será más activo para la reacción de craqueo que los

otros dos, a pesar de que el intercambio es menor y sea solo parcialmente cristalino, lo que efectivamente confirman las medidas de actividad.

La diferencia entre las superficies catalíticas resulta más caracterizada, si en vez de expresar la acidez/g, se da la acidez/m<sup>2</sup> de superficie; así, para la región de acidez fuerte se tiene:

$$\begin{aligned} \text{Y-H} &= 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ meq/m}^2 \\ \text{Y-Mg 1} &= 0,51 \cdot 10^{-3} \text{ meq/m}^2 \\ \text{Y-Ca} &= 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ meq/m}^2 \end{aligned}$$

con lo que queda evidente la mayor acidez del catalizador Y-H. La diferencia de acidez concuerda con la diferencia en actividad de los tres catalizadores.

Si se representa la acidez frente al grado de intercambio de una zeolita determinada, se obtienen líneas rectas con la misma pendiente (65), cualquiera que sea el valor de  $p_k$  considerado. La relación se puede expresar por una ecuación lineal  $y = a + m x$ , donde la pendiente  $\underline{m}$  dará el número de equivalentes de acidez resultante del intercambio de un equivalente de iones sodio.

Una dependencia similar se encuentra en el estudio de la relación entre el grado de intercambio y la acidez de catalizadores tipo X e Y, que contienen distintas cantidades de iones sodio, potasio, calcio y lantano (66).

Para los tres catalizadores estudiados, Y-H, Y-Mg 1 e Y-Ca, los valores de las pendientes fueron 0,94, 0,53 y 0,46, respectivamente. Ello concuerda con el hecho de que un catión divalente, al entrar en la red cristalina de la zeolita, sustituye a dos iones sodio (las pendientes de Y-Mg 1 e Y-Ca son prácticamente la mitad de la de Y-H), o sea, dos equivalentes de iones calcio crearán el mismo número de centros ácidos que un equivalente de iones amonio.

Para confirmar los resultados anteriores se ha estudiado por espectroscopía infrarroja la desorción de piridina en función de la temperatura de evacuación. Cuando se adsorbe piridina, la banda cerca de  $1545\text{ cm}^{-1}$  revela la presencia de centros ácidos protónicos (67). La intensidad relativa de esta banda se ha tomado como indicación de la cantidad de piridina adsorbida a cada una de las temperaturas de evacuación.

De los resultados se deduce que la intensidad de la banda  $1545\text{ cm}^{-1}$ , en todo el rango de temperaturas, es mucho mayor en la zeolita Y-H que en los Y-Mg 1 e Y-Ca, siendo la menos intensa las correspondientes a Y-Ca. Estos ensayos, aunque de carácter cualitativo, confirman, por tanto, el orden de acidez encontrado anteriormente, y, en cierto modo también la fuerza de acidez en cada caso.

Considerando la variación de la actividad catalítica y la acidez, es razonable concluir que los centros ácidos Brønsted son los

activos en las zeolitas estudiadas. Los centros se formarán o por tratamiento térmico, como en la Y-H, o por la acción polarizante del catión intercambiado. Puesto que la concentración máxima de hidroxilos ácidos en las formas cálcicas y magnésicas de la zeolita Y no puede ser mayor que la mitad de la concentración de hidroxilos en la Y-H, la actividad catalítica de esta última será siempre superior a la de Y-Mg e Y-Ca. Por otra parte, como el catión, con su campo electrostático, induce la formación de hidroxilos, para el mismo grado de intercambio resultará más ácido el que tenga menor radio iónico.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

## V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Para realizar este trabajo se ha empleado la técnica experimental microcatalítica de flujo continuo. El intervalo de temperatura fué de 500 a 600°C, para el craqueo térmico y de 480 a 520°C para el craqueo catalítico.

El craqueo térmico se ha estudiado con detalle por su interés en la producción de olefinas a partir de hidrocarburos, por una parte, y por otra para delimitar la temperatura superior de trabajo en el craqueo catalítico.

Se prepararon una serie de catalizadores, a partir de las zeolitas sintéticas X e Y, por intercambio con amonio, calcio y magnesio; con objeto de evidenciar la influencia del grado de intercambio sobre la actividad se prepararon tres catalizadores conteniendo distintas cantidades de magnesio.

La actividad de cada uno de los catalizadores se midió a cinco temperaturas y con diferentes pesos o flujos de reactante. La aci-

dez de un catalizador de cada tipo se midió por el método de Hammett, y por espectroscopía infrarroja estudiando la desorción de piridina.

Los resultados de actividad obtenidos se han interpretado en función del tipo de zeolita intercambiada, del grado de intercambio y acidez de la superficie catalítica. Se ha encontrado que la velocidad de desaparición del reactante puede representarse por una ecuación cinética de orden uno, y en cada caso se obtuvieron los coeficientes de temperatura de las constantes aparentes de velocidad de reacción.

El transcurso de la reacción de craqueo catalítico de n-pentano se ha interpretado mediante unos mecanismos simplificados; las selectividades a cada producto calculado a partir de estos mecanismos están en buen acuerdo con los encontrados experimentalmente.

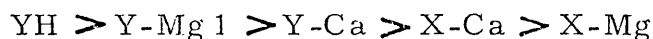
Los resultados y su discusión nos permiten derivar las siguientes conclusiones:

1) Los datos experimentales soportan el mecanismo de la reacción pirolítica de n-pentano deducido, aplicando la teoría de radicales libres de Rice-Kossiakov.

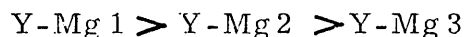
2) La ecuación cinética a la que se ajusta la descomposición térmica del n-pentano, incluye términos de expansión debidos al aumento del número de moles durante la reacción. A partir de la variación de las constantes de velocidad con la temperatura se ha obtenido

la energía de activación de 54 Kcal/mol. El coeficiente de temperatura del factor de inhibición resulta ser de 41 Kcal/mol.

3) El orden de actividad de las zeolitas estudiadas es:



y para las zeolitas Y-Mg con distinto grado de intercambio: Y-Mg 1 (68%), Y-Mg 2 (55 %) e Y-Mg 3 (40 %) resulta ser:



4) La menor actividad de las zeolitas tipo X que las del tipo Y, para el mismo catión y grado de intercambio, se debe a que la relación silico/aluminio es menor en las primeras.

5) La diferencia de actividades entre las zeolitas Y-Mg e Y-Ca se explica en función del campo electrostático creado cuando en la red cristalina de la zeolita se introduce un ión divalente. Un campo electrostático mayor tendrá mayor efecto polarizante sobre las moléculas de reactante adsorbidas, dándoles carácter iónico lo que facilita la reacción de craqueo. Por tanto la zeolita Y-Mg es más activa que la Y-Ca.

Por otra parte, el campo electrostático asociado al catión divalente puede inducir la disociación de la molécula de agua coordinadas, formándose protones adicionales que reaccionan con el oxígeno de la red del segundo centro de intercambio para dar grupos hidróxilos su-

perificiales que actúan como centros ácidos Brönsted. Ello explica que la relación campo electrostático/actividad encontrada sea exponencial.

6) La gran actividad de la zeolita Y-H se interpreta por un mayor número de centros ácidos fuertes, como la evidencian las medidas de acidez.

7) El aumento de actividad de las zeolitas Y-Mg cuando crece el grado de intercambio se debe a que los cationes intercambiados ocupan primeramente los lugares de la red cristalina menos activos. Cuando éstos están llenos, los nuevos cationes comienzan a ocupar sitios más accesibles para las moléculas del reactante, lo que se traduce en un notable aumento de actividad.

8) Los mecanismos de reacción propuestos cuando los catalizadores usados son Y-H, Y-Mg o Y-Ca difieren ligeramente entre sí. Aunque los esquemas son relativamente simples, permiten calcular las selectividades a cada producto en buen acuerdo con las encontradas experimentalmente.

9) La cinética de desaparición de n-pentano se ajusta satisfactoriamente a una ecuación de orden uno. Los coeficientes de temperatura calculados para las constantes de velocidad aparentes cuando la reacción transcurre en presencia de X-Mg, X-Ca, Y-H, Y-Mg 1, Y-Mg 2, Y-Mg 3 e Y-Ca, fueron: 55, 46, 39, 10, 43, 44 y 37 Kcal/mol, respectivamente.

VI. BIBLIOGRAFIA

VI. - BIBLIOGRAFIA

- (1) THOMAS, C. L.; Ind. Eng. Chem.; 41, 2564 (1949)  
GREENSFELDER, B. S., VOGEL, H. H., GOOD, G. M.; Ind. Eng. Chem., 41, 2573 (1949)
- (2) DANFORTH, J. D., MARTIN, D. F.; J. Phys. Chem., 60, 422 (1956)  
McIVER, D. S., EMMETT, P. H.; J. Phys. Chem., 62, 935 (1958)  
McIVER, D. S., ZABOR, R. C., EMMETT, P. H.; J. Phys. Chem. 63, 484 (1959)
- (3) McBAIN, J. W., "The Sorption of Gases and Vapors by Solids", G. Rutledge and Sons, Ltd., London (1932)
- (4) MILTON, R. M.; Patente EE. UU. 2.882.244 (1959)  
BRECK, D. W.; Patente EE. UU. 3.130.007 (1964)
- (5) SMITH, J. V.; M. S. A. Spec. Rap., 1, 281 (1963)
- (6) MEIER, W. B.; Z. Kristallogr., 115, 439 (1961)  
"Molecular Sieve", Soc. Chem. Ind. (London), 10 (1968)  
MEIER, W. B., OLSON, D. H.; Adv. Chem. Ser., nº 101 y 155 (1971)
- (7) NOWACKI, W., BERGERHOFF, G.; Schweiz. miner. petrogr. Mitt.; 36, 621 (1956)  
BERGERHOFF, G., BAUR, W. H., NOWACKI, W.; Neues Jb. Miner. Uh., 9, 193 (1958)

- BROUSSARD, L., SHOEMAKER, D. P.; J. Am. Chem. Soc. 82,  
1041 (1962)
- (8) REED, T. B., BRECK, D. W.; J. Am. Chem. Soc., 78, 5972  
(1956)
- HOWELL, P. A.; Acta crystallogr., 13, 737 (1960)
- (9) TURKEVICH, J.; Catalysis Reviws, I, 1 (1968)
- (10) EULENBERGER, G. R., KEIL, J. G., SHOEMAKER, D. P.;  
J. Phys. Chem., 71, 1812 (1967)
- DEMPSEY, E.; J. Phys. Chem., 73, 3660 (1969)
- (11) BARRER, R. M., REES, L. V. C., SHAMSUZZOHA, M.; J. Inorg.  
Nuclear Chem., 28, 629 (1966)
- BARRER, R. M., DAVIES, J. A., REES, L. V. C.; J. Inorg.  
Nuclear Chem., 30, 3333 (1968); idem 31, 2599 (1969)
- SHERRY, H. S.; J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966); idem 72,  
4086 (1968)
- (12) THENG, B. K., VANSANT, E., UYTTERHOEVEN, J. B.; Trans.  
Farad. Soc., 64, 3370 (1968)
- SHERRY, H. S.; "Molecular Sieve Zeolites", Segunda Conferen-  
cia Internacional de la Am. Chem. Soc., Warcester,  
EE. UU., 1970
- SHERRY, H. S.; Adv. Chem. Ser., nº 101, 350 (1971)
- (13) WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J.; J. Phy. Chem., 64, 382 (1960)
- (14) RABO, J. A., PICKERT, P. E., STAMIREs, D. N., BAYLE, J. E.;  
Proc. Second Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960)

- WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W., MOWER, E. B.; Journal of Catalysis, 1, 307 (1962)
- MINACHEV, K. M., GARAMIN, V. I., ISAKOV, Ya, I.; Usp. Khim., 35, 2151 (1966)
- VENUTO, P. B., LANDIS, P. S.; Advances in Catalysis, 18, 259 (1968)
- (15) NORTON, C. J.; Proc. Second Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2073 (1960)
- CARTER, J. L., LUCCHESI, P. J., YATES, D. C. J.; J. Phys. Chem., 68, 1385 (1964)
- ANGELL, C. L., SCHAFFER, P. C.; J. Phys. Chem.; 69, 3463 (1965)
- UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G., HALL, W. K.; J. Phys. Chem.; 69, 2117 (1965)
- HUGHES, R. T., WHITE, H. M.; J. Phys. Chem.; 71, 2192 (1967)
- WARD, J. W.; Journal of Catalysis, 9, 229 (1967); idem 11, 251 (1968)
- CHRISTNER, L. G., LIENGME, B. V., HALL, W. K.; Trans. Farad. Soc., 64, 1679 (1968)
- (16) RICHARDSON, J. T.; Journal of Catalysis, 9, 182 (1967)
- LUNSFORD, J. H.; J. Phys. Chem.; 72, 4163 (1968)
- (17) RABO, J. A., PICKERT, P. E., MAYS, R. L.; Ind. Eng. Chem. 53, 733 (1961)
- RABO, J. A., SCHOMAKER, V.; Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 2, 1264 (1964)

- WEISZ, P. B., MIALE, J. N.; Journal of Catalysis, 4, 527 (1965)
- KREMENIC, G., BLASINI, O.; 3<sup>er</sup> Simposio Iberoamericano de Catálisis, Caracas, Venezuela (1972)
- (18) WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J.; J. Phys. Chem., 64, 382 (1960)
- (19) PICKERT, P. E., RABO, J. A., DEMPSEY, E., SCHOMAKER, V.; Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 714 (1964)
- (20) HIRSCHLER, A. E.; Journal of Catalysis, 2, 428 (1963)
- PLANCK, C. J.; Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 727 (1964)
- WARD, J. W.; Journal of Catalysis, 10, 34 (1968)
- (21) CIAPETTA, F. G.; Proc. Twenth Intern. Congr. Chemistry, Milan, 62 (1969)
- (22) McDANIEL, C. V., MAHER, P. K.; "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., London, 1968, pág. 186
- (23) KERR, T. G.; J. Phys. Chem., 71, 4155 (1967); idem 72, 2594 (1968)
- (24) KERR, T. G.; Journal of Catalysis, 15, 200 (1969)
- (25) Patentes EE. UU. nº 3.535.227, 3.536.605 y 3.536.606 (1970); 3.558.471 y 3.595.611 (1971)
- Patentes alemanas: 2.000.026 (1970) y 2.061.285 (1971)
- (26) PICKERT, P. E., BOTTON, A. P., LANEWALA, M. A.; 59<sup>th</sup> Am. Inst. Chem. Eng. Meeting, Columbus (OHIO), EE. UU. (1966)

MORITA, Y., TAKAYASU, M., MATSUMOTO, H.; Kogyo Kagaku Zasshi; 73, 2540 (1970)

ISAKOV, Y. I., MIRZABEHOVA, N. V., BOGOMOLOV, V. I., MINACHEV, Kh. M.; Neftekhimiya, 10, 520 (1970)

Patentes alemanas, 1.931.425 y 1.934.426 (1970)

Patente francesa, 2.010.151 (1970)

VENUTO, P. B.; Chem. Tech., 1, 215 (1971)

Patente EE. UU., 3.578.398 (1971)

(27) LIDORENKO, Y. N., GALICH, P. N.; Ukrain. Khim. Zhur., 36, 1120 (1970)

CSICSERY, S. M., HICKSON, D. A.; Journal of Catalysis, 19, 386 (1970)

Patentes alemanas, 1.925.102 y 1.946.187 (1970); 2.000.491 y 2.006.902 (1971)

YASHIMA, T., MOSLEHI, H., HARA, N.; Bull. Japan Petrol. Just., 12, 106 (1970)

KUBASOV, A. A., RATOVA, A. N., TOPCHIEVA, K. V., KISHNEVSKAYA, L. M.; Vestnik Moskov. Univ., 11, 406 (1970)

(28) LANG, W. H., MIKOVSKY, R. J., SILVESTRI, A. J.; Journal of Catalysis, 20, 293 (1971)

MIKOVSKY, R. J., SILVESTRI, A. J., DEMPSEY, E., OLSON, D. H.; Journal of Catalysis, 22, 371 (1971)

(29) ROUCHAUD, J., LONDENGAM, L., FRIPIAT, Y. J.; Bull. Soc. Chim. France, 4387 (1968)

- ROUCHAUD, J., MULKAY, P., FRIPIAT, Y. J.; Bull. Soc. Chim. Belg. 77, 537 (1968)
- MOCHIDA, I., HAYATA, S., KATO, A., SEIYAMA, T.; Journal of Catalysis, 15, 314 (1969); idem 19, 405 (1970); idem 23, 31 (1971)
- SKALKINA, L. V., KOLCHIN, I. K., MARGOLIS, E. Y., ERMOLENKO, N. F., LEVINA, S. A., MELASKEVICH, L. N.; Yzvest. Akad. Nauk URSS, Ser. Khim., 980 (1970)
- VAN SICKLE, D. E., PREST, M. L.; Journal of Catalysis, 19, 209 (1970)
- (30) KERR, G. T., JONSON, G. C.; J. Phys. Chem., 64, 381 (1960)
- ADDISON, W. E., WALTON, A.; J. Chem. Soc. 4741 (1961)
- AGUDO, A. L., BABCOCK, F. R., STONE, F. S.; Proc. Fourth Intern. Congr. Catalysis, Moscú (1968)
- MINACHEV, Kh. M.; Kinetika i Kataliz, 11 (4), 412 (1970)
- (31) Patentes EE. UU. 2.967.159 (1961), 3.013.990 (1961)
- MAYS, R. L., PICKERT, P. E., BOTTON, A. P., LANEWALA, M. A.; Proc. 30<sup>th</sup> API Meeting Refining, Montreal, Canada (1965)
- MINACHEV, Kh. M., SHCHUKIMA, O. K., MARKOV, M. A., DMITRIEV, R. V.; Neftekhimiya, 8, 37 (1968)
- MINACHEV, Kh. M., GARAMIN, I. A., IZAKOVA, T. A., KHARLAMOV, V. V.; Jzvestia Akad. Nauk URSS, Ser. Khim., 481 (1969)

- GALICH, P. N., GUTYRYA, U. S., NEIMARK, I. E.; "Petroleum Chemistry", Naukova Dumka, Kiev, URSS, 1737 (1969)
- (32) KOKES, R. Y., TOKIN, H. Jr., EMMETT, P. H.; J. Am. Chem. Soc., 77, 5860 (1955)
- (33) KREMENIC, G., DIAZ SOLER, J. M.; 1<sup>er</sup> Simposio Iberoamericano de Catálisis, Junio, 1968; Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím. 65, 981 (1969)
- (34) ERDY-GRUR, T., SCHAY, G.; "Theoretical Physical Chemistry", Vol. II, Tankönyviadó, Budapest (1959)
- (35) ZDONIK, S. B., GREEN, E. J., HALLEE, L. P.; The Oil and Gas Journal, julio 26 (1967), pág. 25
- (36) RICE, F. C.; J. Am. Chem. Soc. 55, 3035 (1933)
- RICE, F. C., RICE, K. K.; "The Aliphatic Free Radicals", Johns Hopkins Press, Baltimore, (1935)
- RICE, F. C., TELLER, E.; J. Chem. Phys. 6, 489 (1938); idem. 7, 199 (1939)
- (37) KOSSIAKOV, A., RICE, F. C.; J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943)
- (38) ZDONIK, S. E., GREEN, E. J., HALLEE, L. P.; The Oil and Gas Journal, agosto 21 (1967)
- (39) BUEKENS, A. G., FROMENT, A. F.; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop., 7 (3), 435 (1968)
- (40) ILLES, V.; Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, 59 (1), 35 (1969)  
idem, 67, 339 (1971)

- (41) STUBBS, F. J.; HINSHELWOOD, C. N.; Proc. Roy. Soc. (London); A200, 458 (1950)
- (42) VEOVODSKY, V. V.; Trans. Farad. Soc. 65 (1959)
- (43) BRECK, D. W.; J. Chem. Educ.; 41, 678 (1964)  
BRECK, D. W.; "Zeolite Molecular Sieve"; Ed. John Wiley and Sons, New York, N. Y., (1974)
- (44) BENNETT, J. M., SMITH, J. V.; Mater. Res. Bull., 3, 633 (1968)
- (45) SHAO E. THUNG, McININGH, E.; J. of Catalysis, 10, 166 (1968)
- (46) EGERTON, T. A., STONE, F. A.; Trans. Farad. Soc., 66, 2364 (1970)
- (47) OTOUMA, H., ARAI, Y., UKIHASHI, H.; Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (9), 2449 (1969)
- (48) DEMPSEY, E., OLSON, D. H.; J. Phys. Chem. 74, 305 (1970)
- (49) DEMPSEY, E.; Soc. Chem. Ind. (London), 293 (1968)
- (50) PLUTH, J. J., SMITH, J. V.; Mater. Res. Bull., 7, 1311 (1972);  
idem 8, 459 (1973)
- (51) NORTON, C. Y., Ind. Eng. Chem. Proc. Design. Develop., 3 230 (1964)
- (52) KHUDIEV, A. T., KLYACKO-GURVICH, A. L., BRUEVA, T. R., ISAKOV, Ya. I., RUBINSTEIN, A. M.; Izvestia Akad. Nauk. Ser. Khim., URRSS; 717 (1968)
- (53) OLSON, D. H.; J. Phys. Chem.; 72, 1400 (1968)

- (54) WARD, J. W.; J. of Catalysis, 9, 225 (1967)  
UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. A., HALL, W. K.;  
J. Phys. Chem. 69, 2127 (1965)  
WHITE, J. L., JELLI, A. N., ANDRE, J. M., FRIPIAT, J. J.;  
Trans. Farad. Soc. 63, 461 (1967)  
EBERLY, P. E.; J. Phys. Chem., 71, 1717 (1967)
- (55) FIPIAT, J. J.; LEONARD, A., UYTTERHOEVEN, J. B.; J. Phys.  
Chem. 69, 3274 (1965)  
MAPES, J. E., EISCHENS, R. P.; J. Phys. Chem. 58, 1059 (1954)  
PARRY, E. P.; J. of Catalysis 2, 371 (1963)
- (56) BENESI, H. A.; J. of Catalysis, 8 (4), 368 (1967)
- (57) BOLTON, A. P., BUJALSKI, R. L.; J. of Catalysis, 23, 331 (1971)
- (58) MIALE, J. N., CHEN, N. Y., WEISZ, P. B.; J. of Catalysis, 6 (2)  
278 (1966)
- (59) RABO, J. A., POUTSMA, M. L.; Advanc. Chem. Ser., 102, 284  
(1971)
- (60) SHAO, E. THUNG, McINICH, E.; J. of Catalysis, 10, 175 (1968)
- (61) TURKEVICH, J., MURAKAMI, Y., NOZAKI, F., CIBOROWSKI,  
S.; Chem. Eng. Progress 63 (73), 75 (73), 75 (1967)
- (62) OTOUMA, H., ARAI, Y., OKIDASHI, H.; Bull. Chem. Soc. Ja-  
pan, 42 (9), 2449 (1969)
- (63) S. KRESTONOSICH, G. KREMENIC; Comunicación III-83 en el  
XI Congreso Latinoamericano de Química, Santiago de  
Chile, Chile, enero, 1972

- (64) TOPCHIEVA, K. V., BORESKOVA, E. G., FIGUSOVA, L. I.;  
"Study and Uses of Adsorbents", Zeolity Nauka, Moscú,  
1965.
- (65) KREMENIC, G., RODENAS CILLER, E.; Comunicación presen-  
tada en la XVI Bienal de la Real Soc. Esp. Quím. Fís.  
septiembre 1973, Oviedo.
- (66) BEUMONT, R., BARTHOMEUF, D., TRAMBOUZE, Y.; Advan-  
ces in Chemistry Series, Nº 102, "Molecular Sieve Zeo-  
lites II"; 327 (1971)
- (67) PARRY, E. P.; J. of Catalysis, 2, 371 (1962)
- BASILA, M. R., KANTNER, T. R.; RHEE, K. H.; J. Phys. Chem.  
68, 319 (1964)

APENDICE - FIGURAS

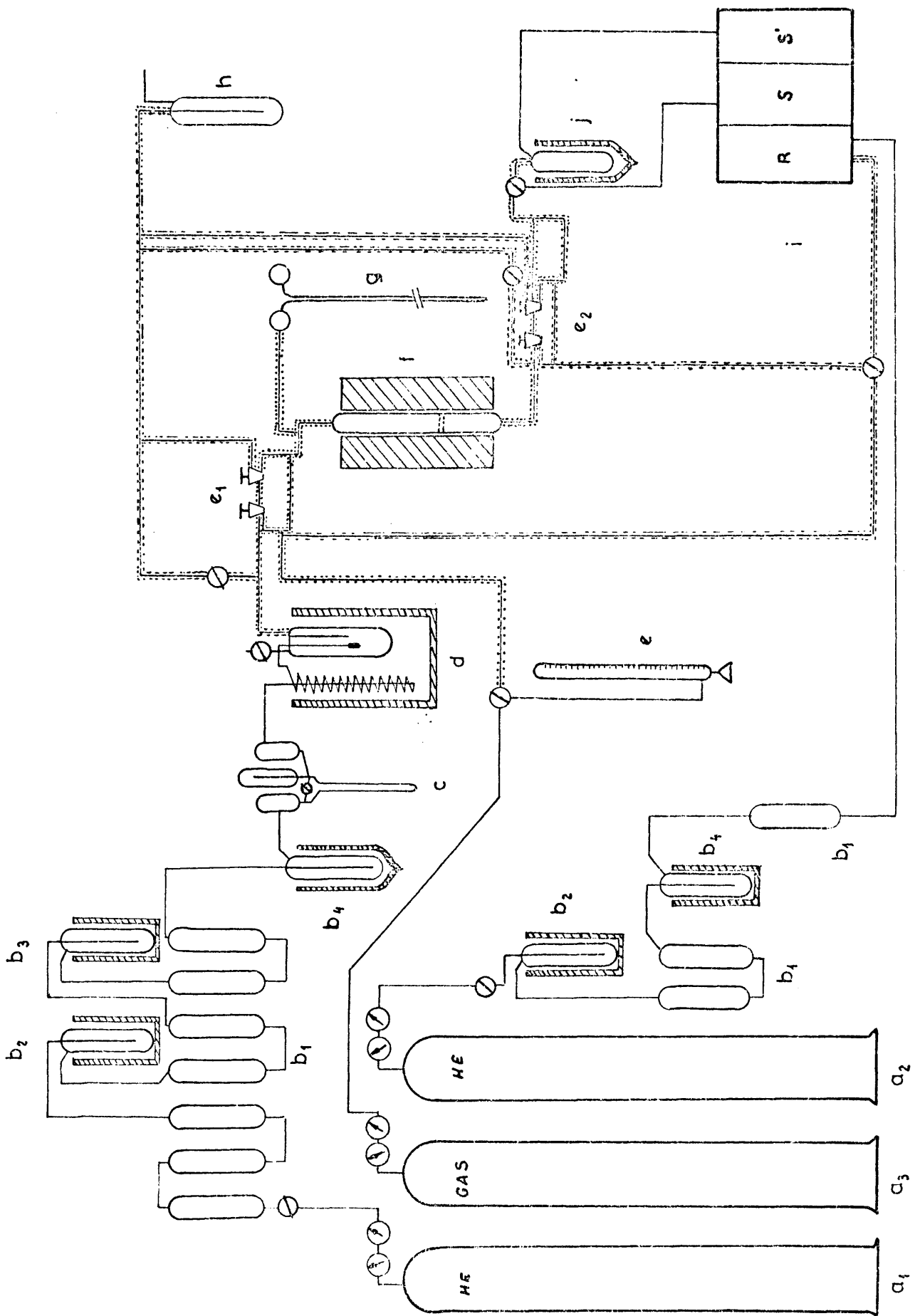
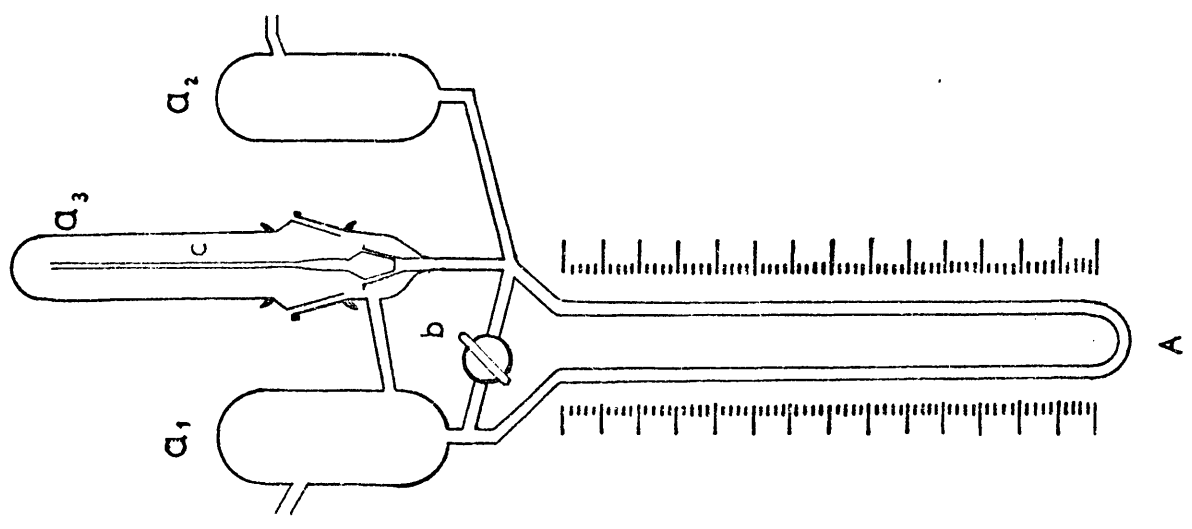
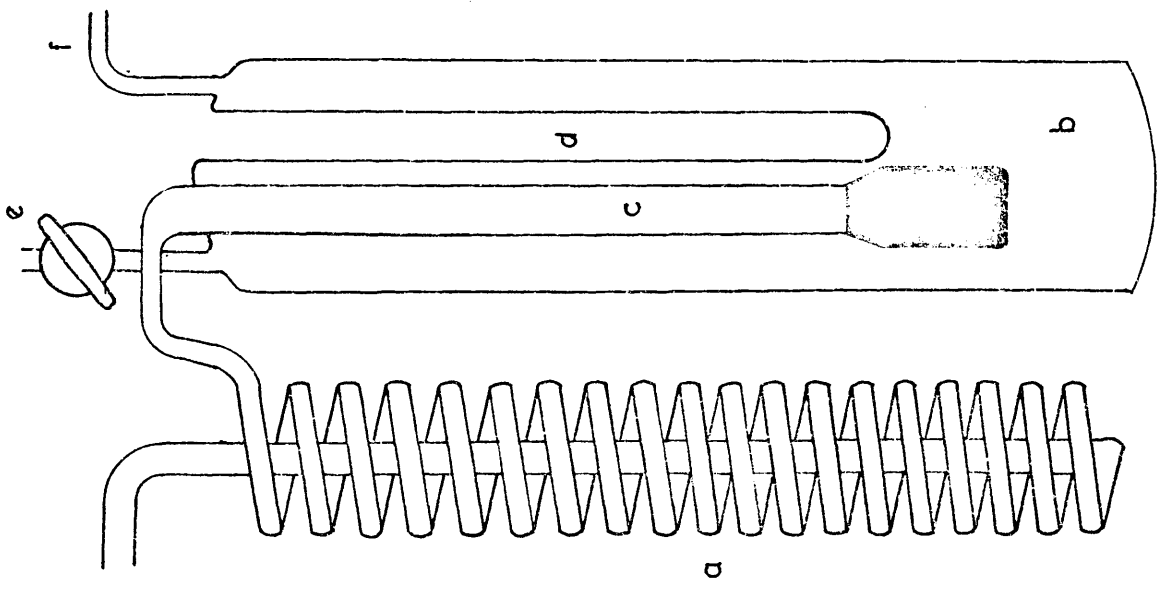
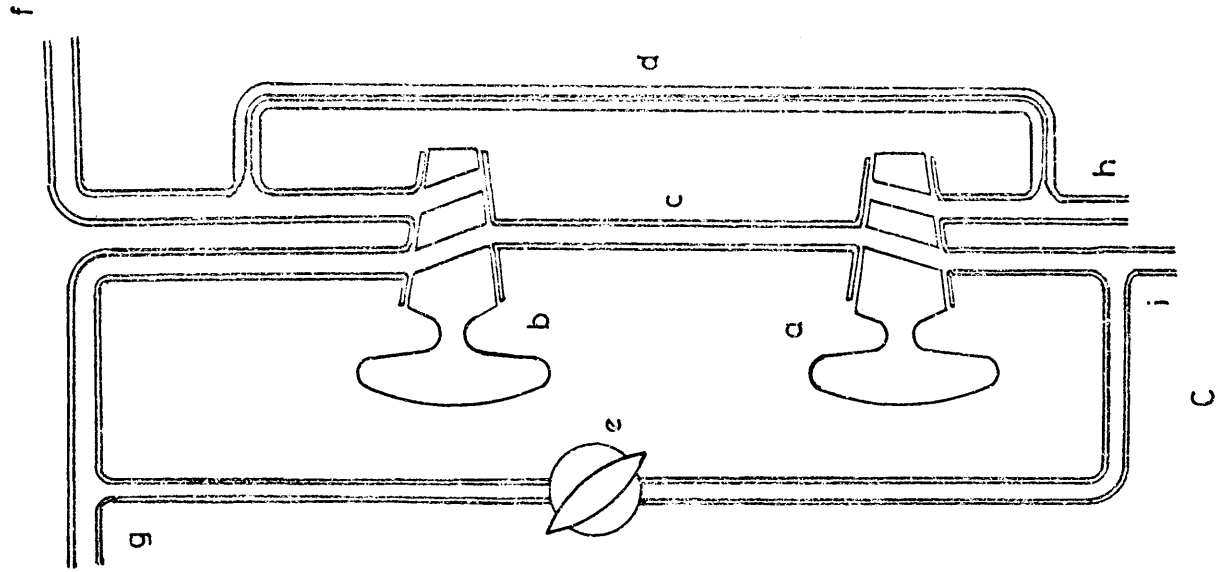
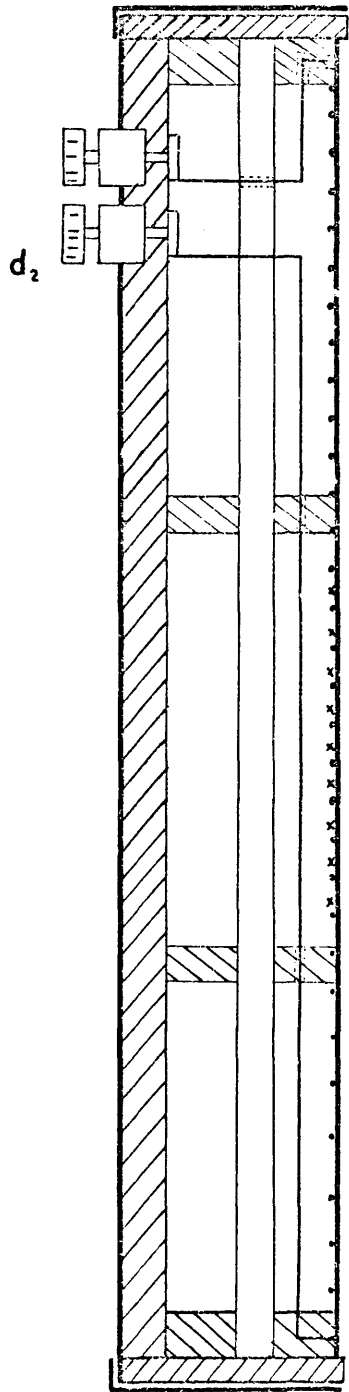


Fig. 1

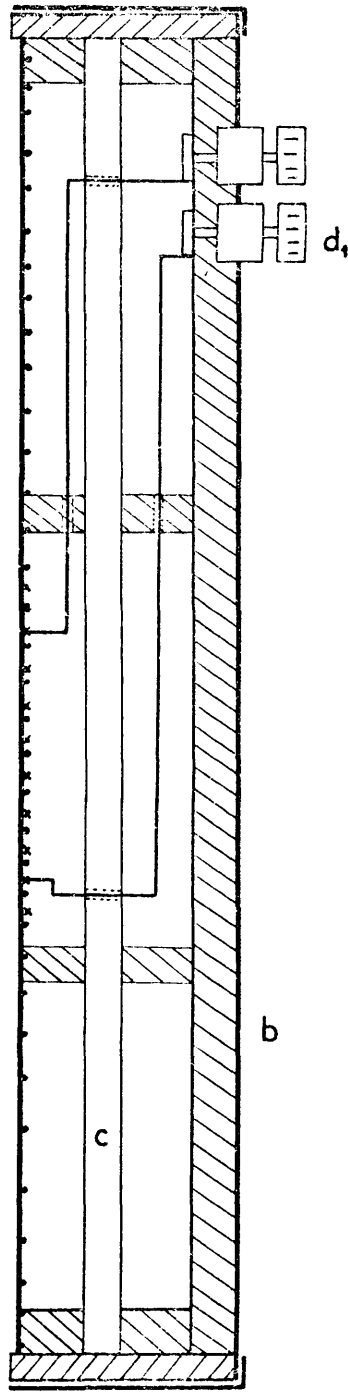


B  
Fig. 2



a

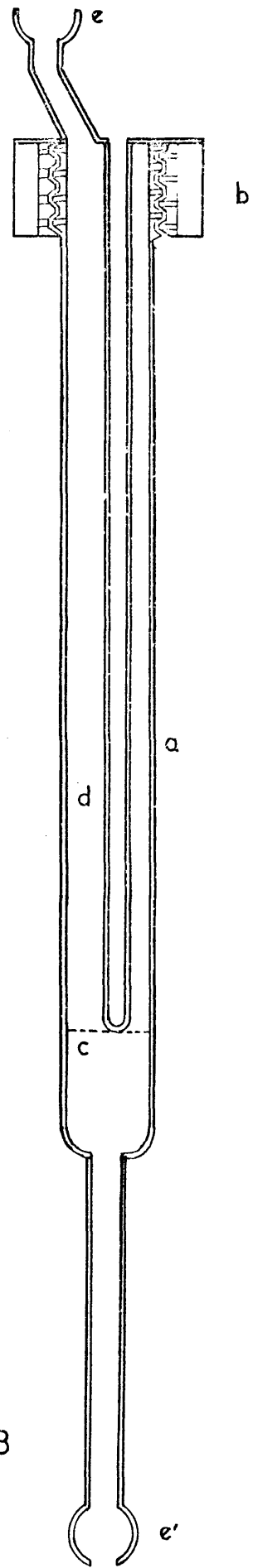
A



b

c

B



b

d

a

c

$e'$

Fig. 3

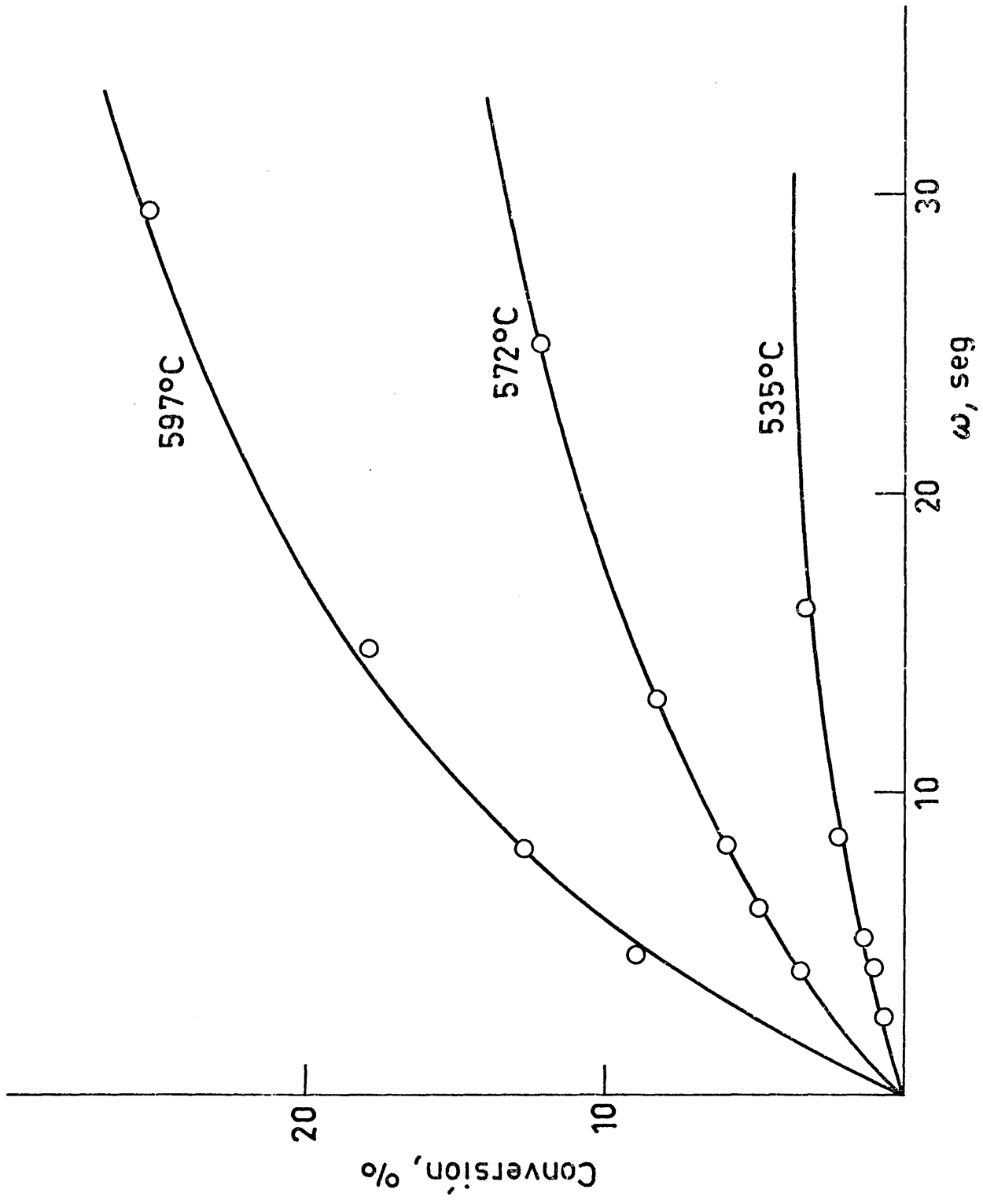
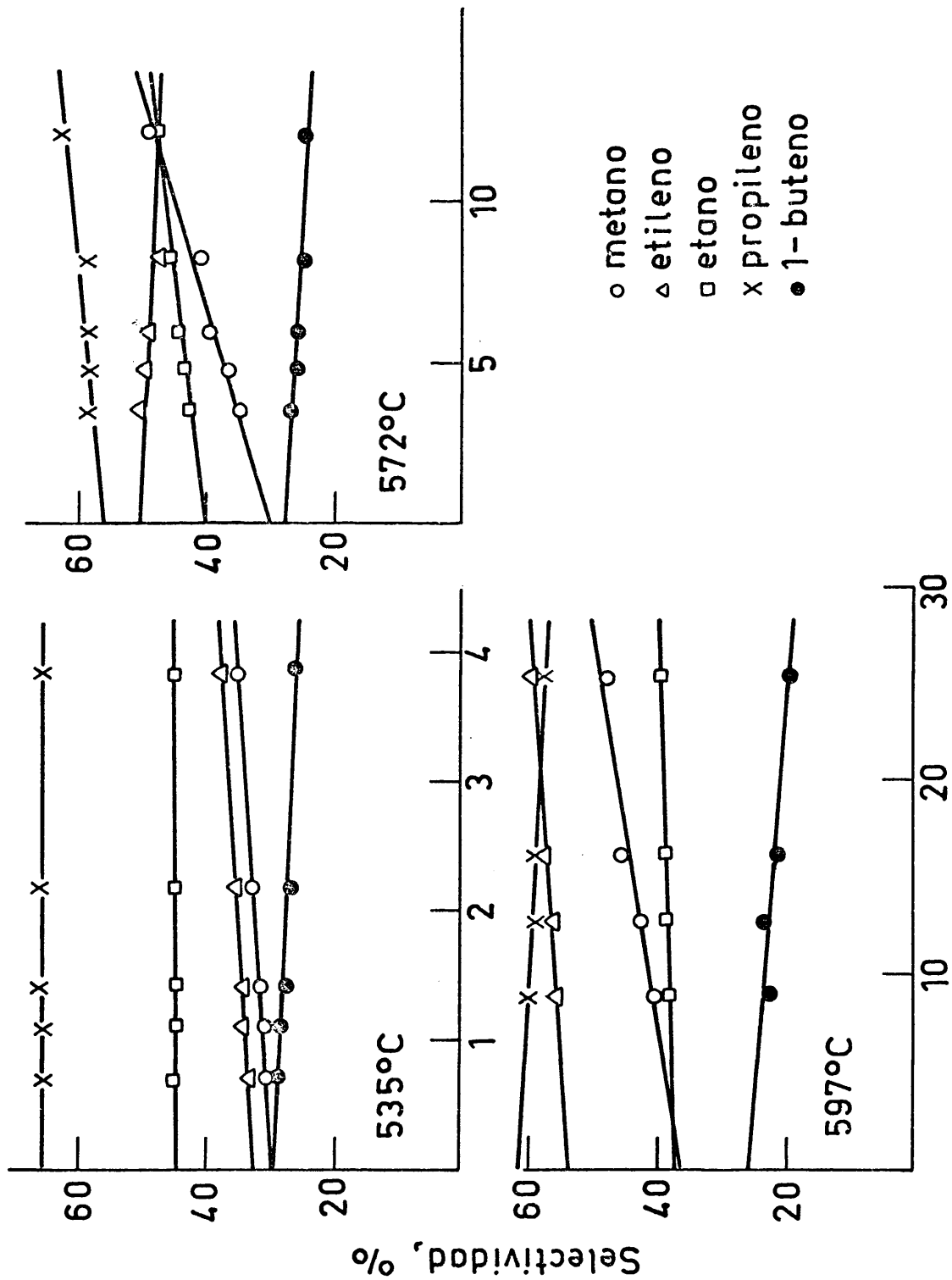


Fig.4

Croqueo térmico



Conversión, %

Fig.5

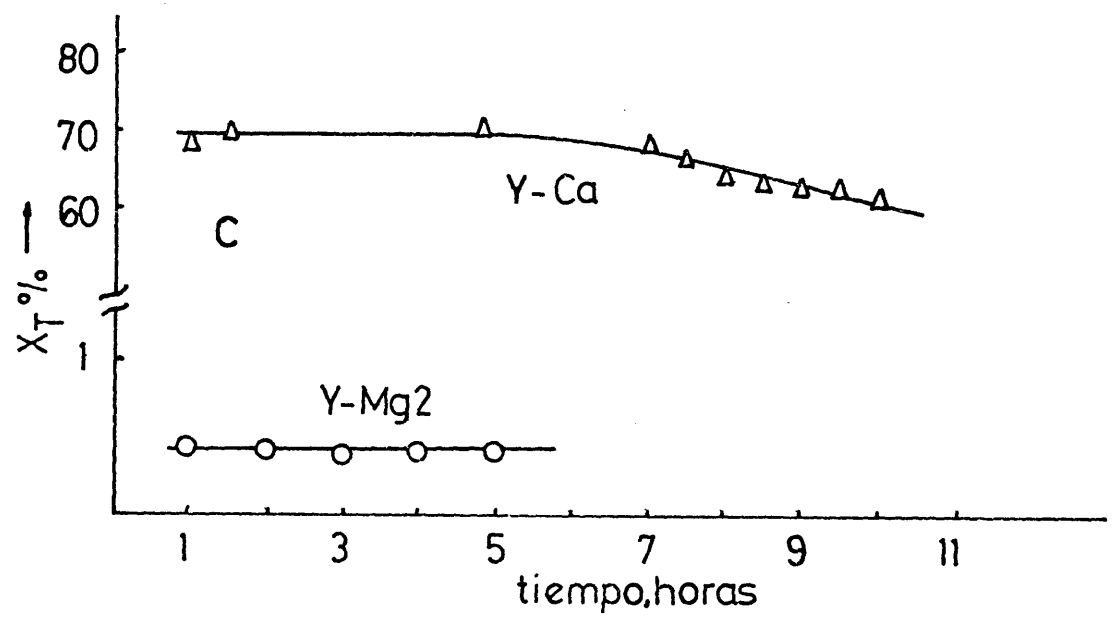
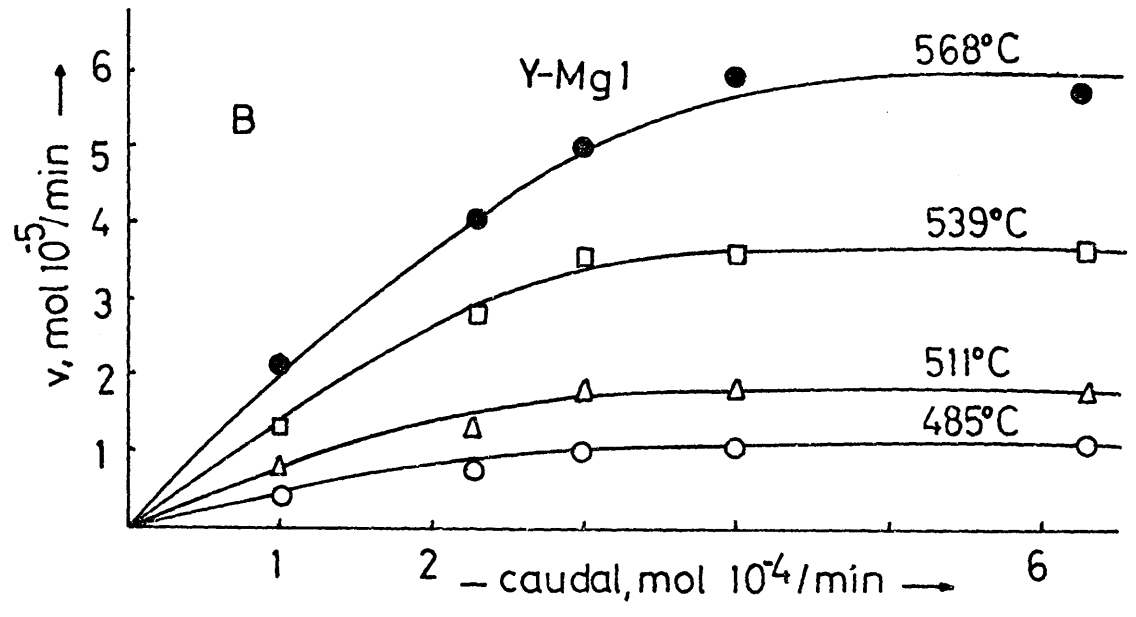
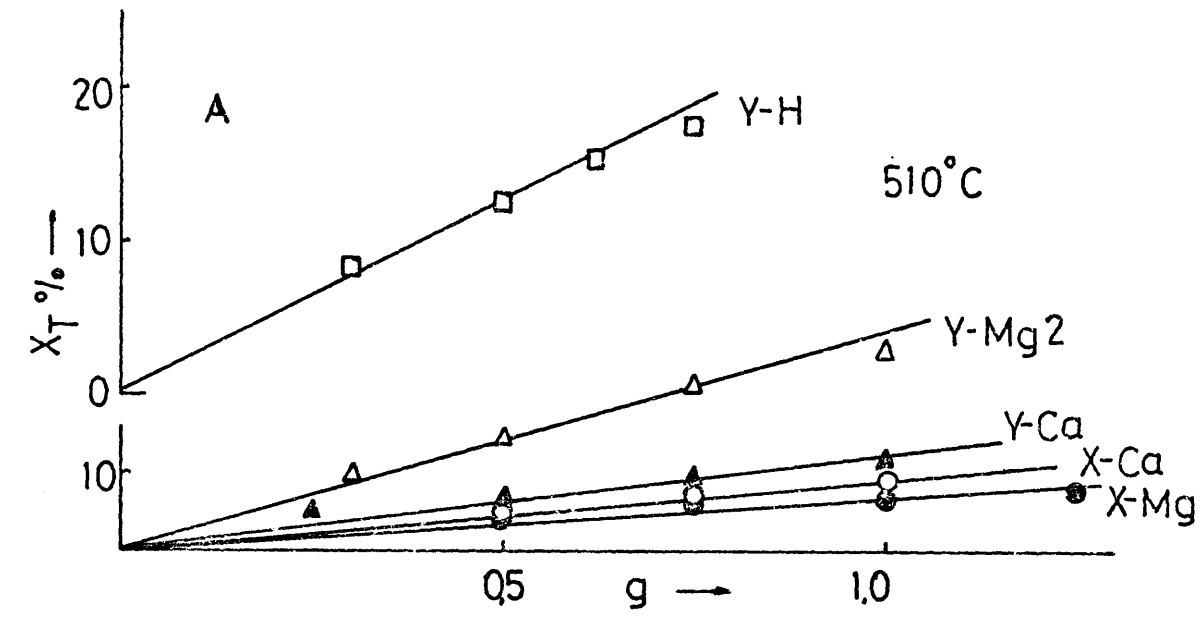


Fig. 6

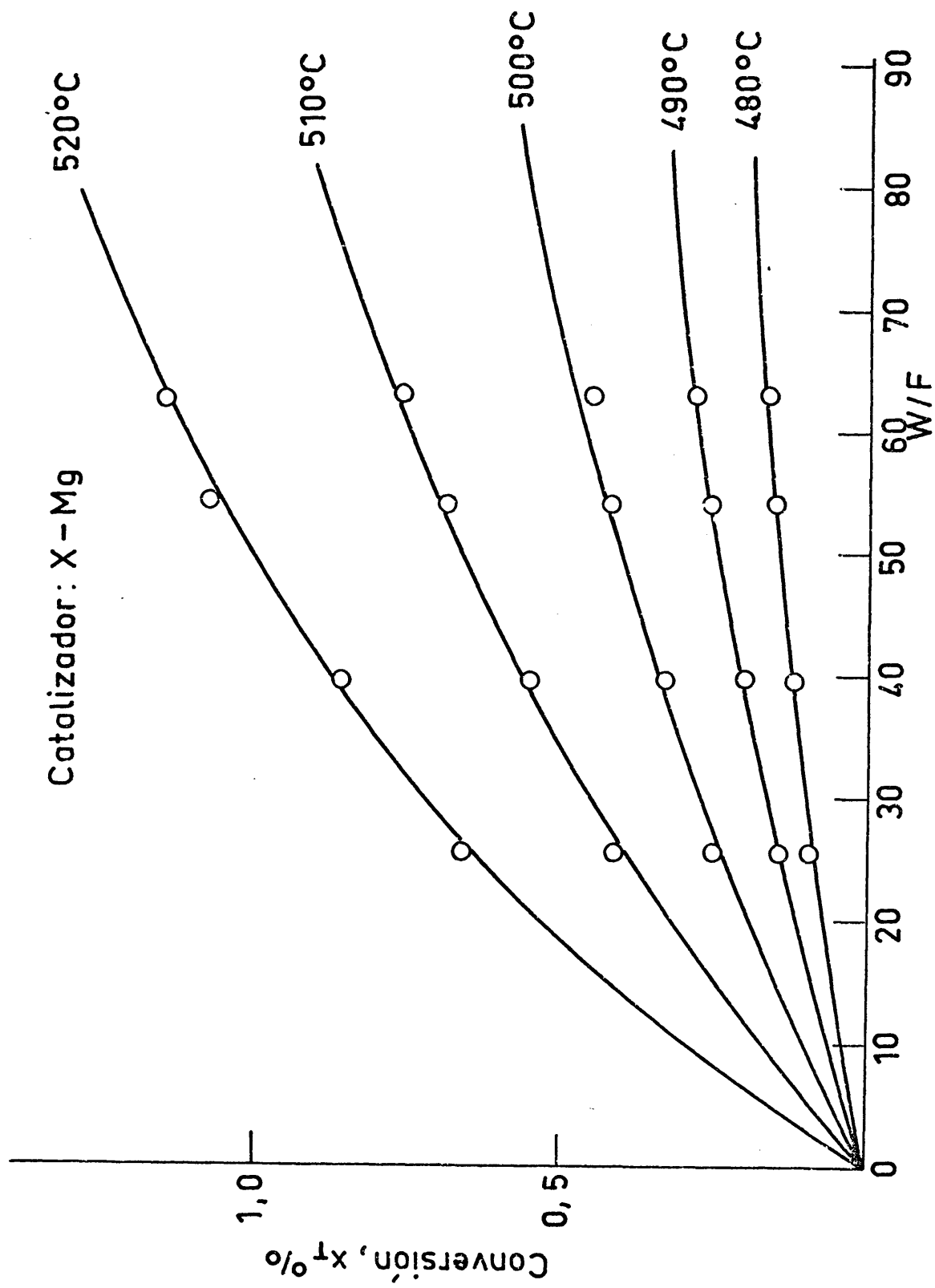


Fig. 7

Catalizador: X - Mg

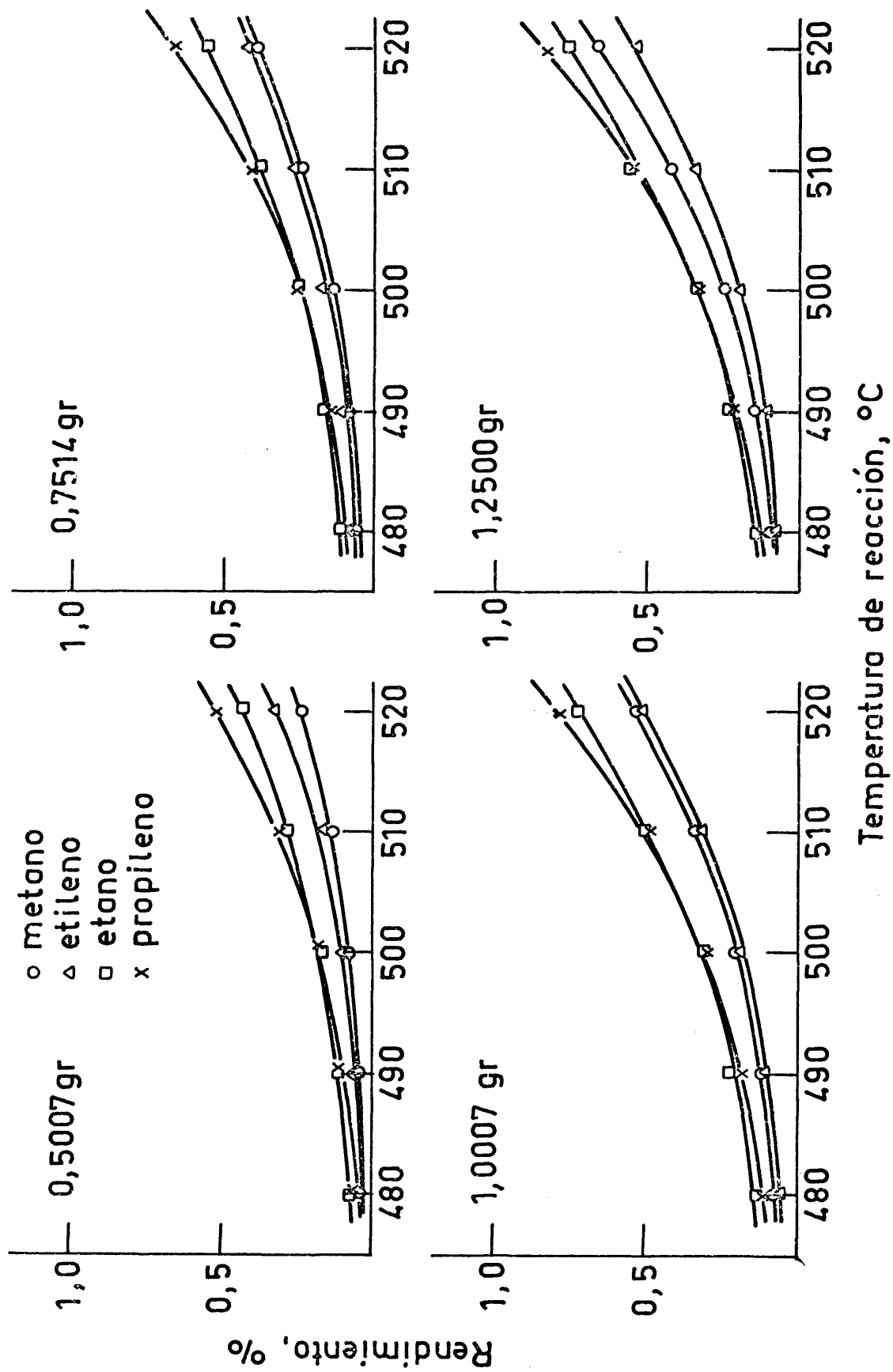
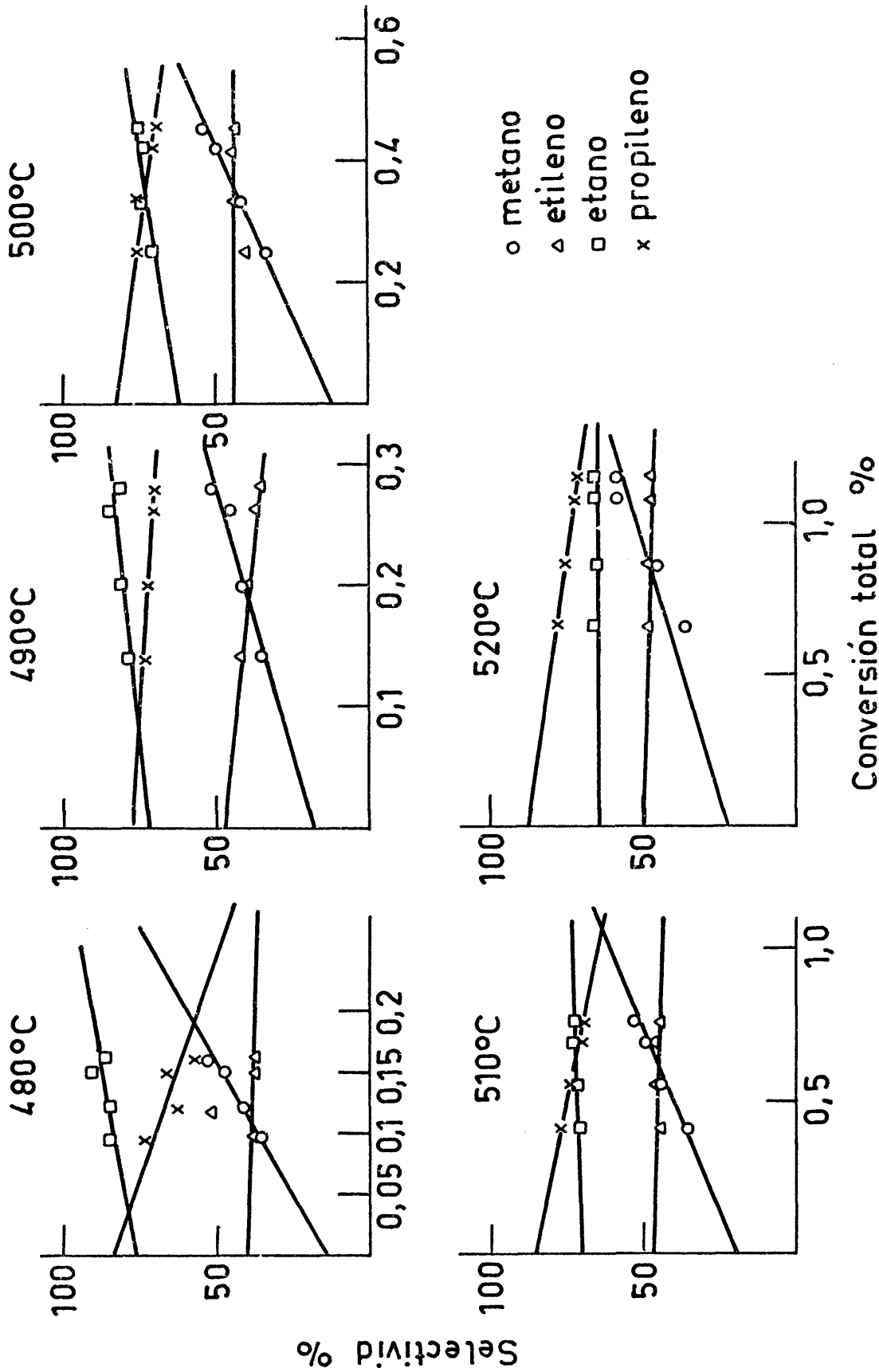


Fig.

Catalizador: X-Mg



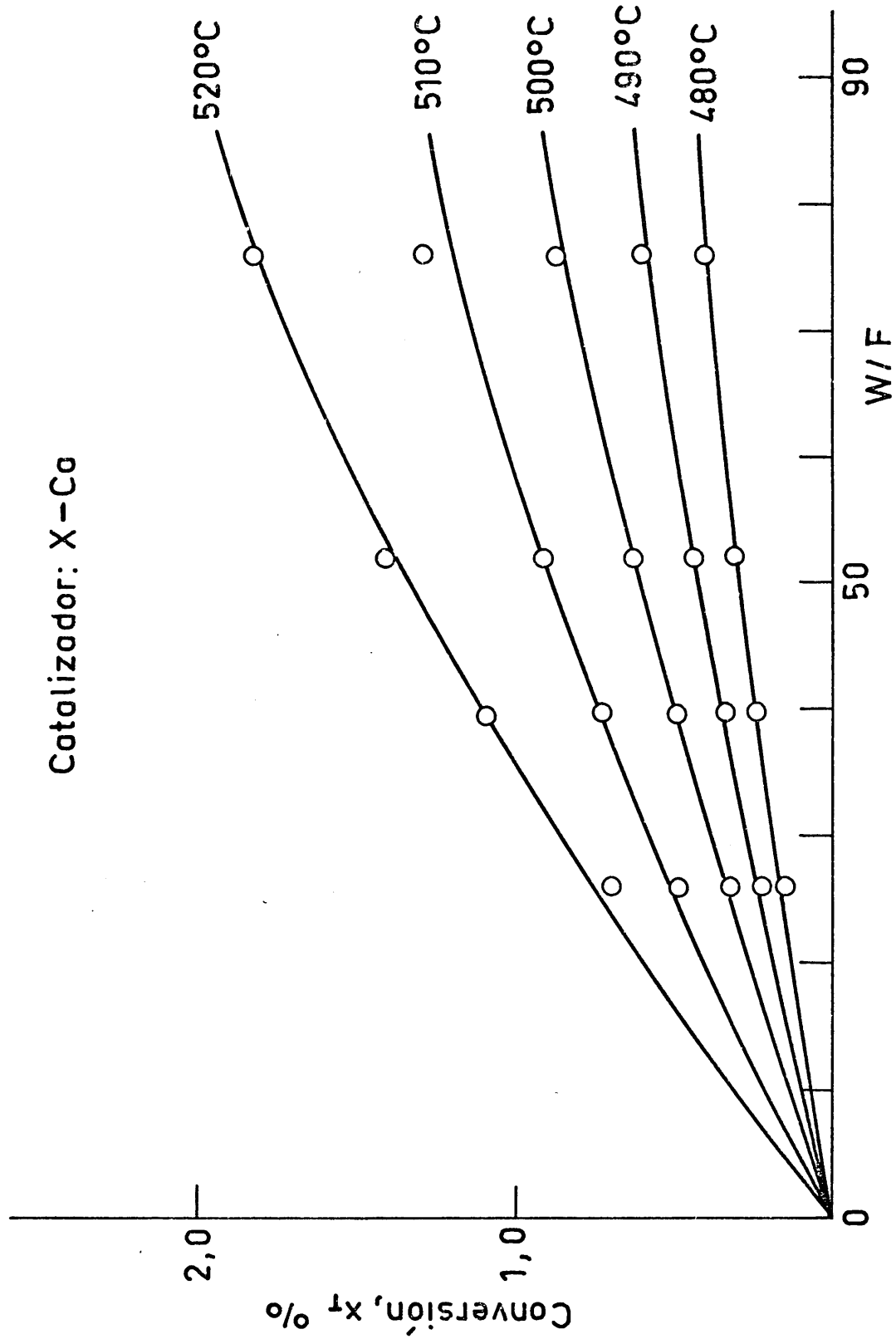


Fig.10

Catalizador: X-Ca

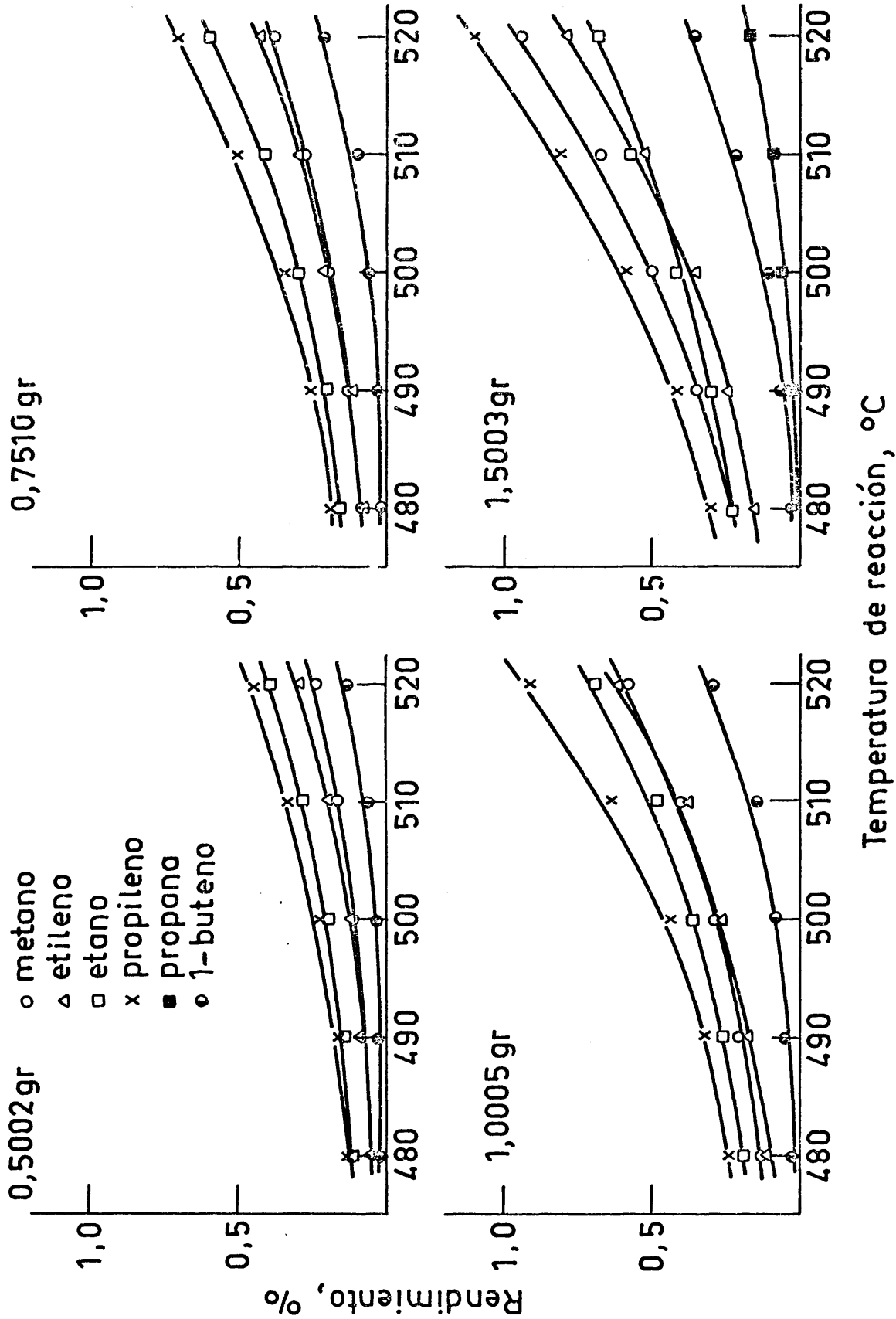
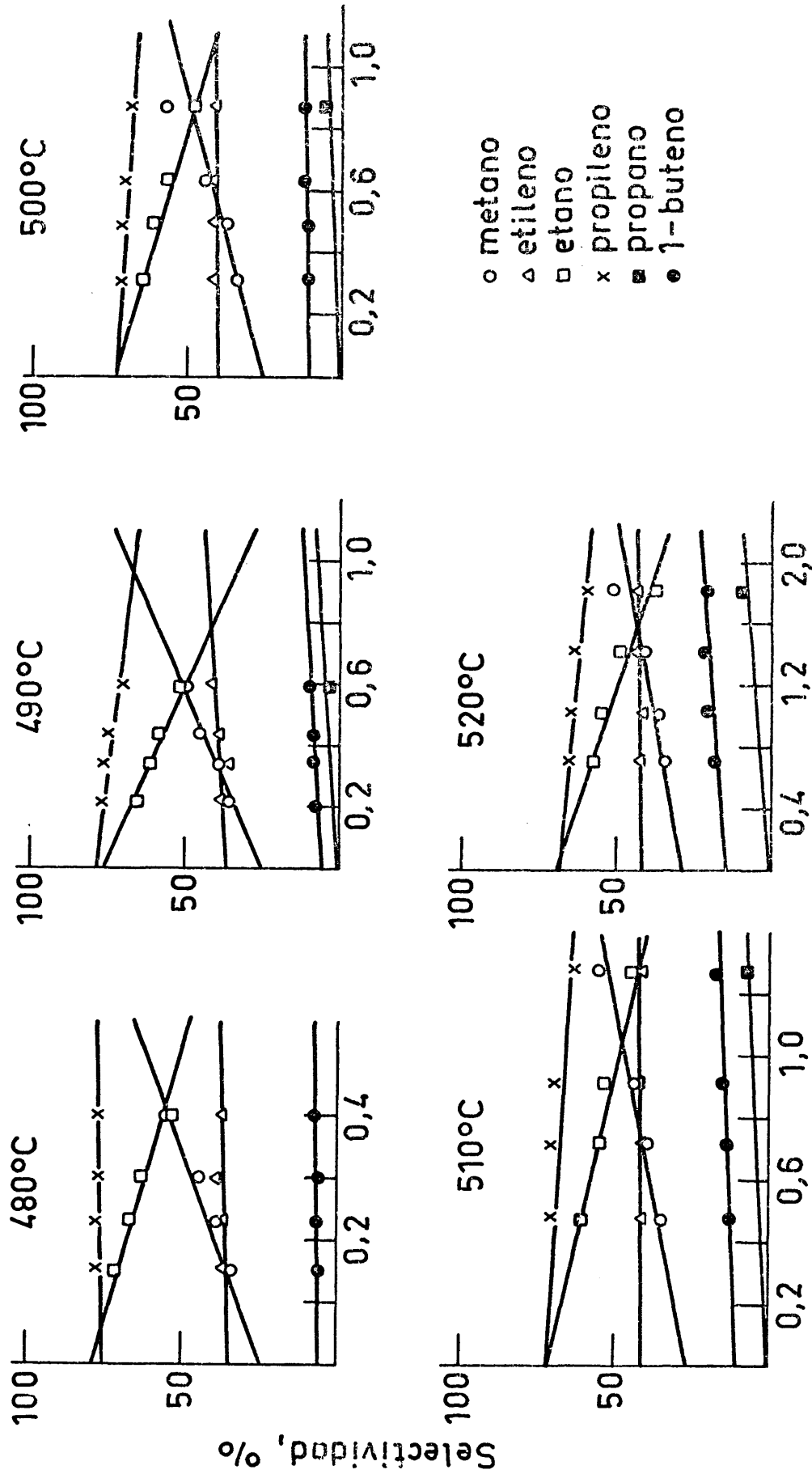


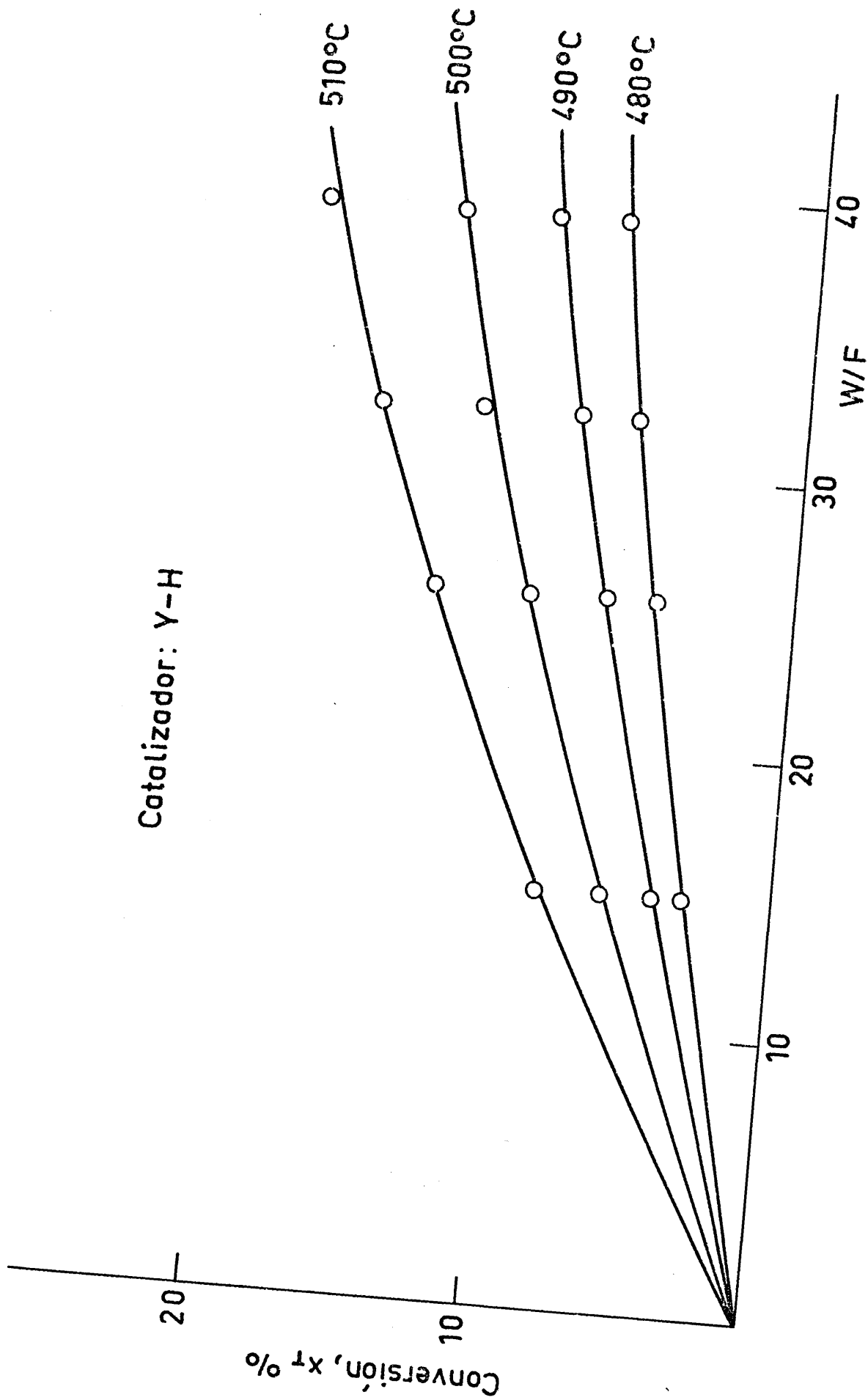
Fig.11

Catalizador: X-Ca

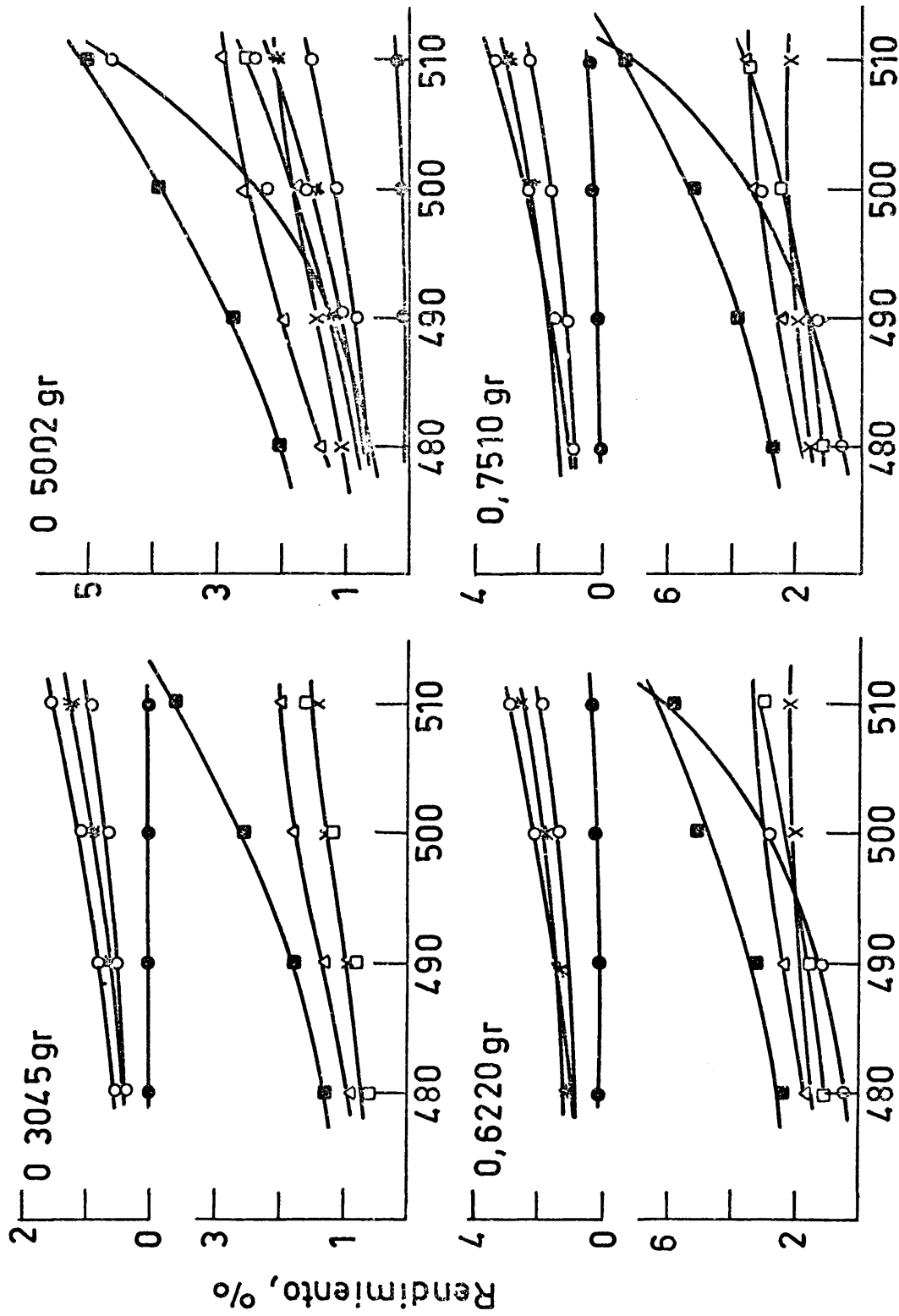


Conversión total, %

Catalizador: Y-H



Catalizador: Y-H



Temperatura de reacción, °C

Catalizador: Y-H

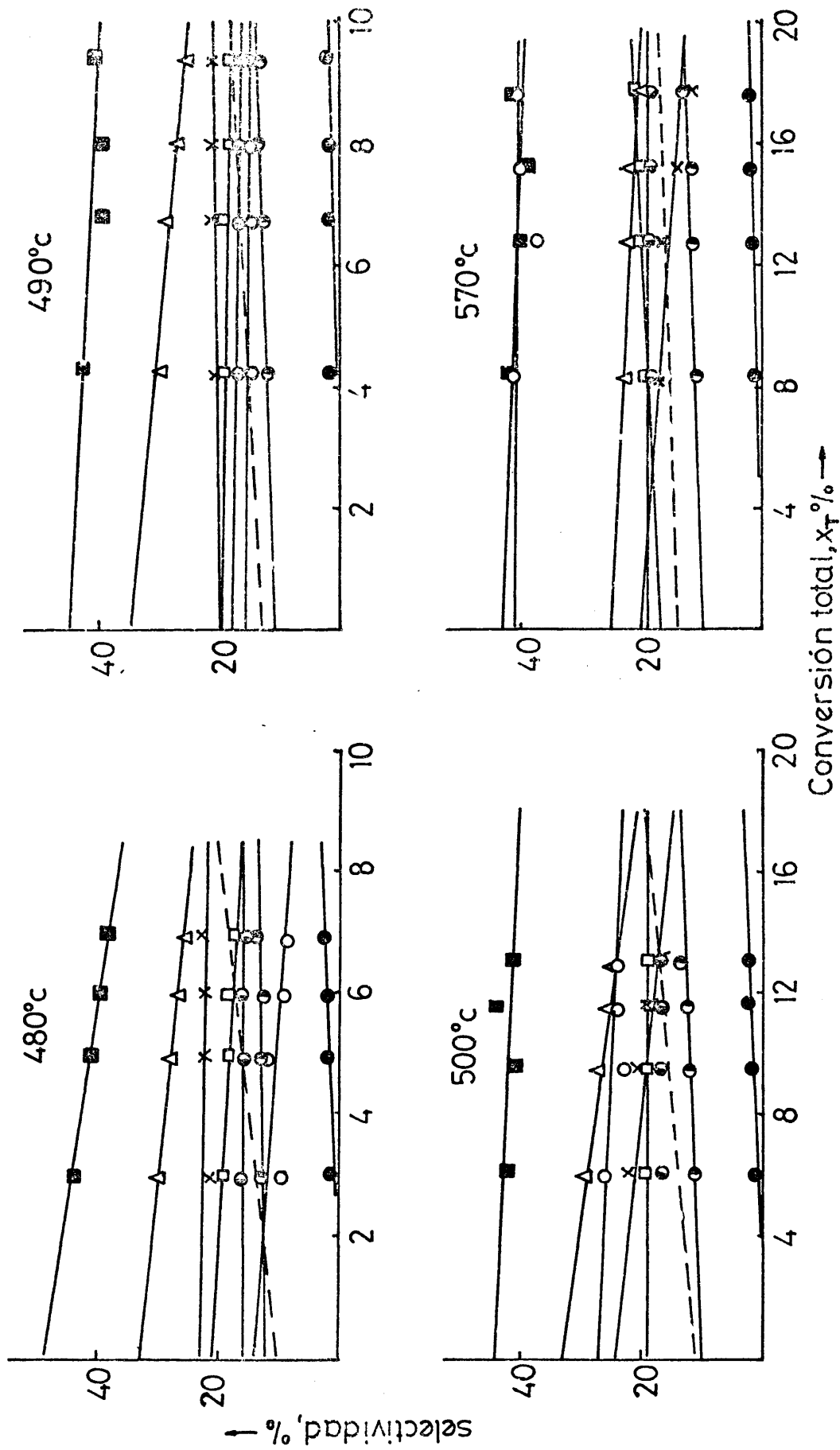


Fig.15

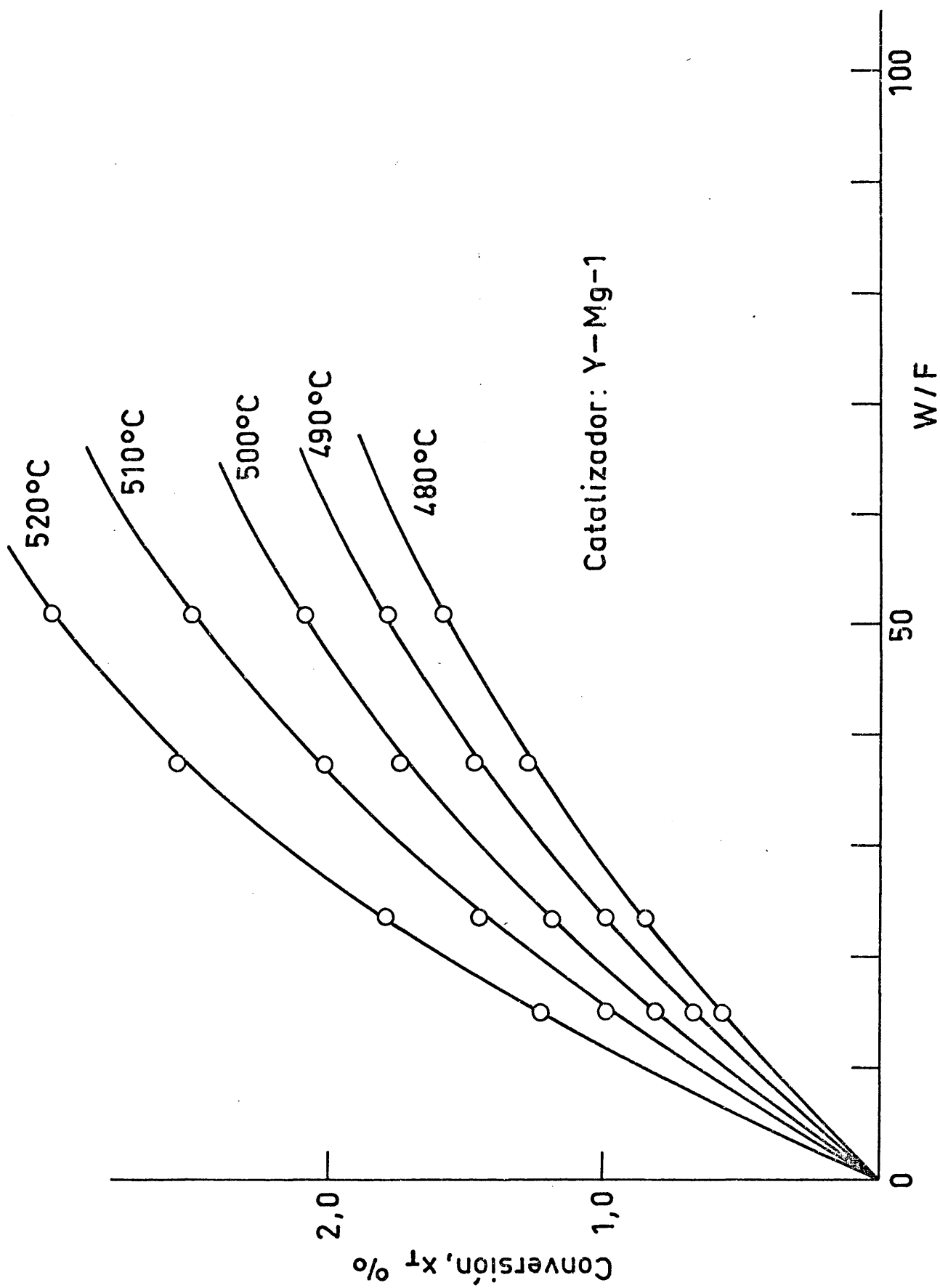
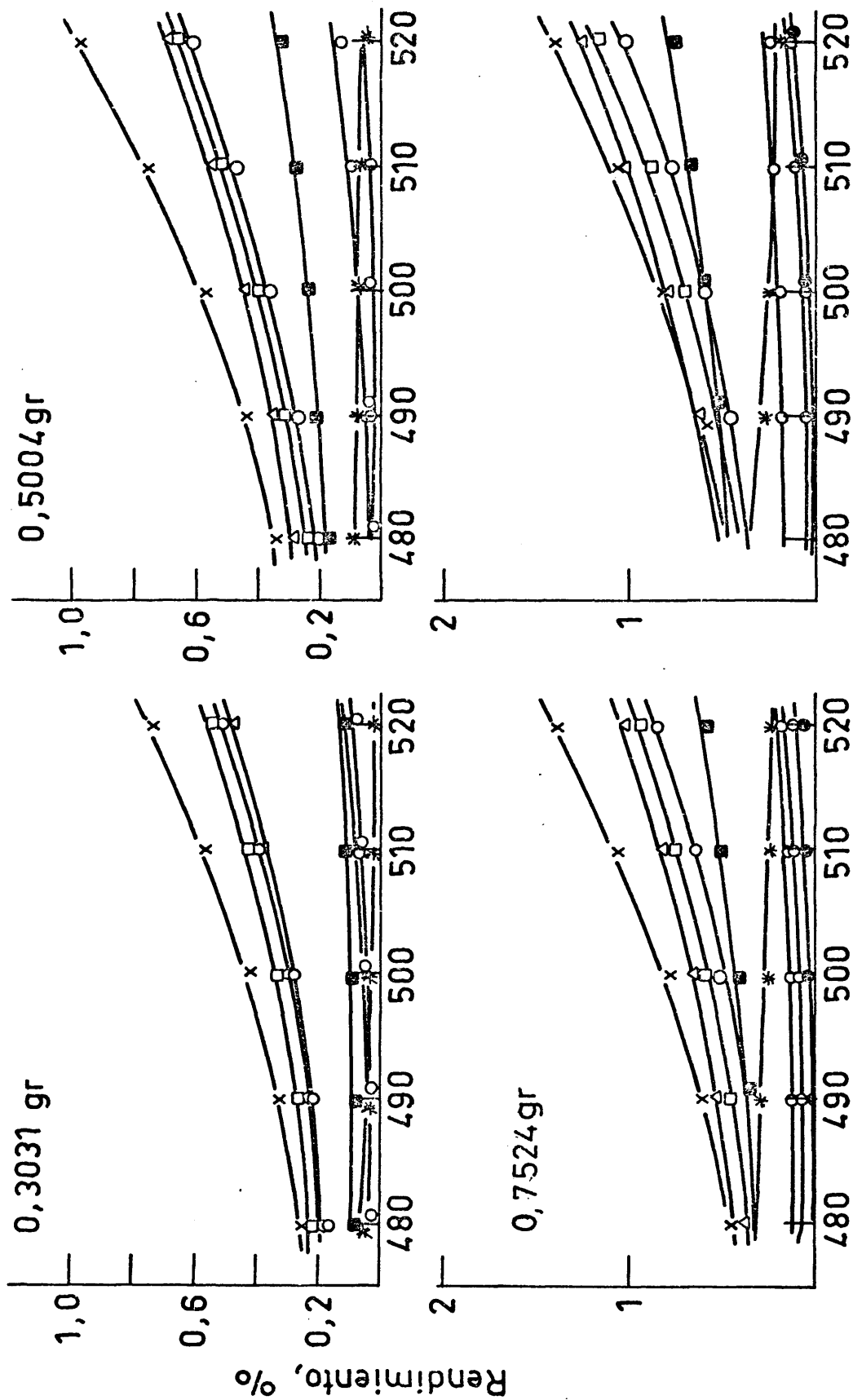


Fig.16

Catalizador: Y-Mg 1%



Temperatura de reacción, °C

Catalizador: Y-Mg-I

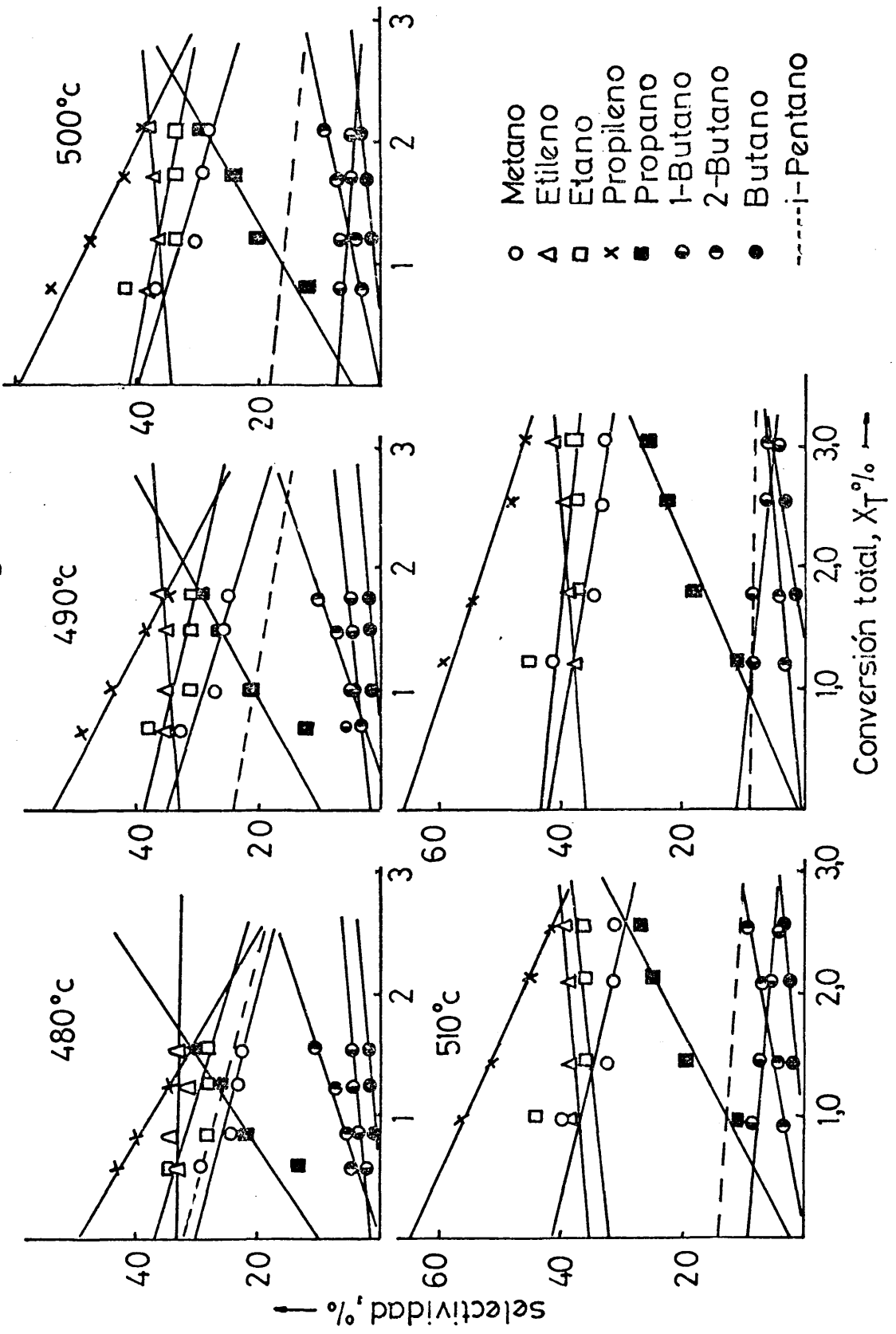
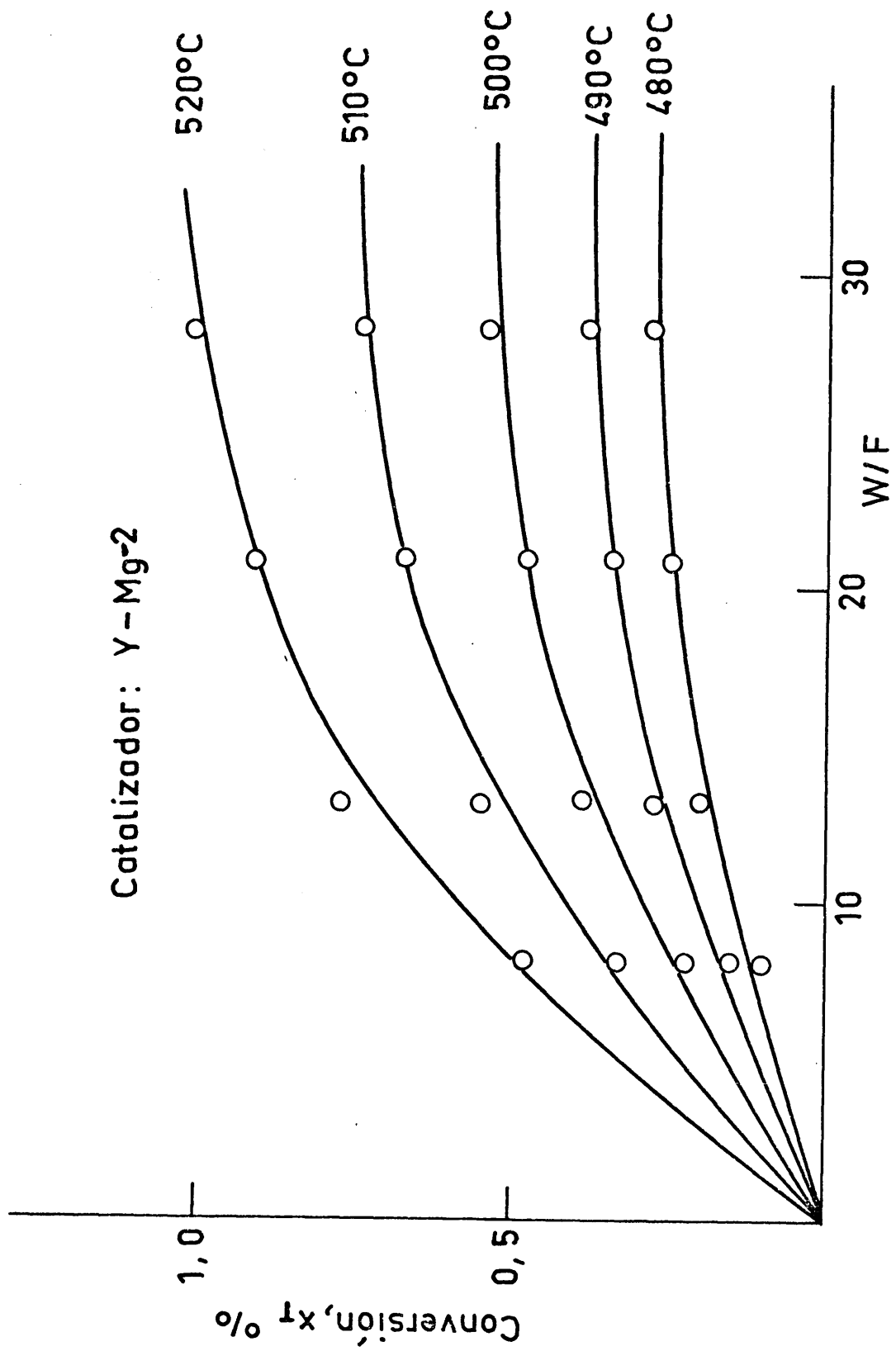
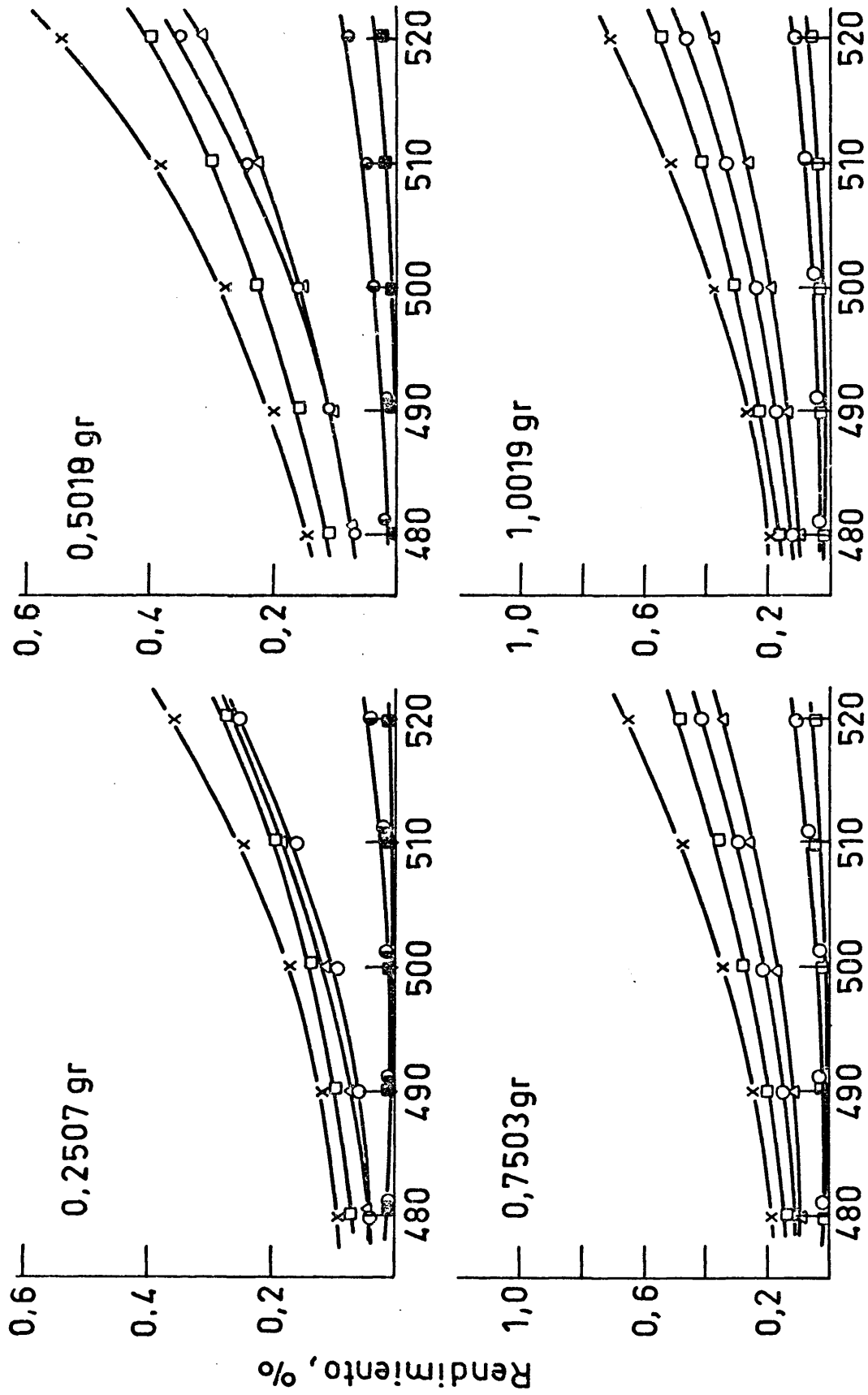


Fig.18



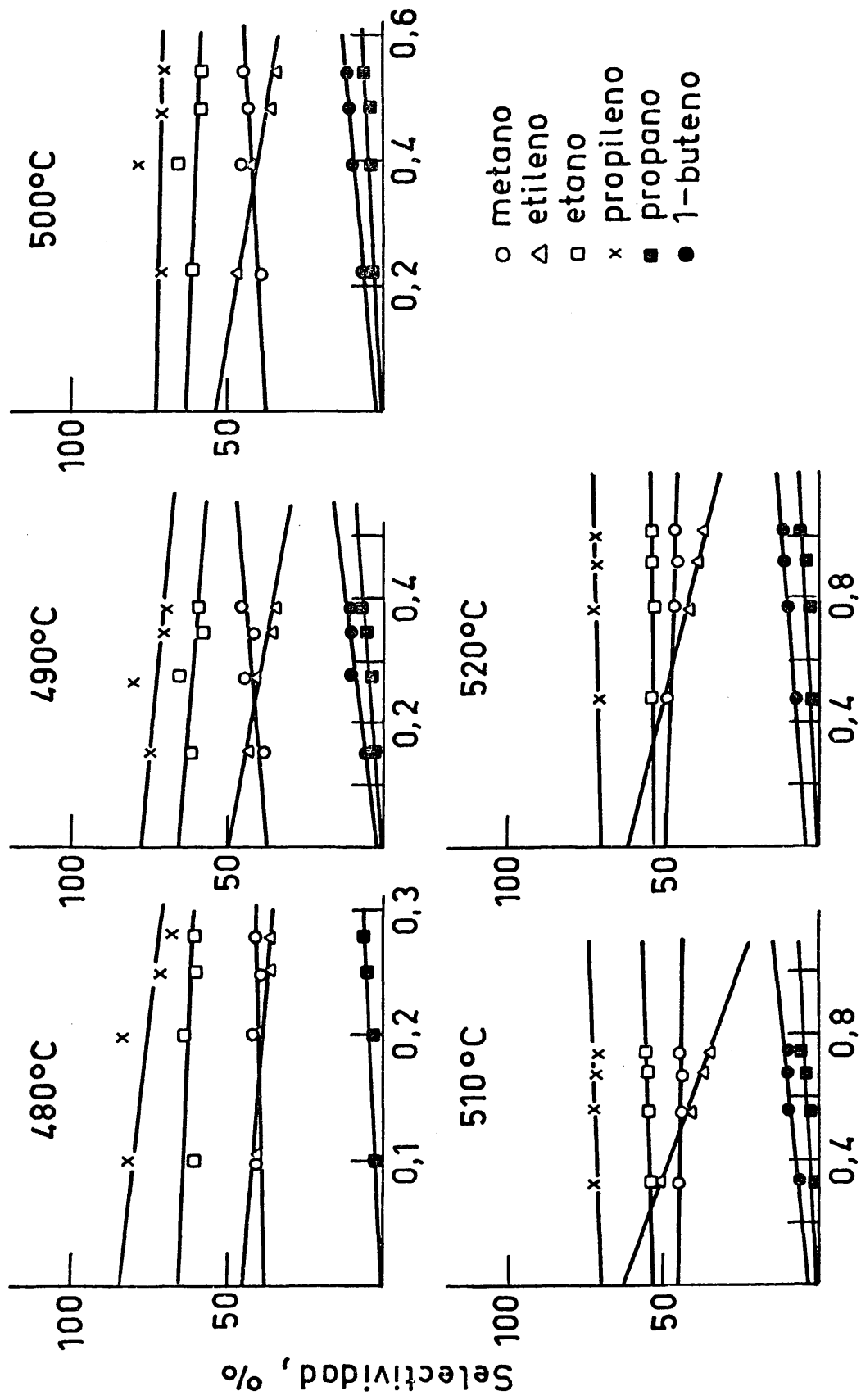
Catalizador: Y-Mg 2



Temperatura de reacción, °C

Fig.

Catalizador: Y-Mg-2



Conversion total, %

Fi. 21

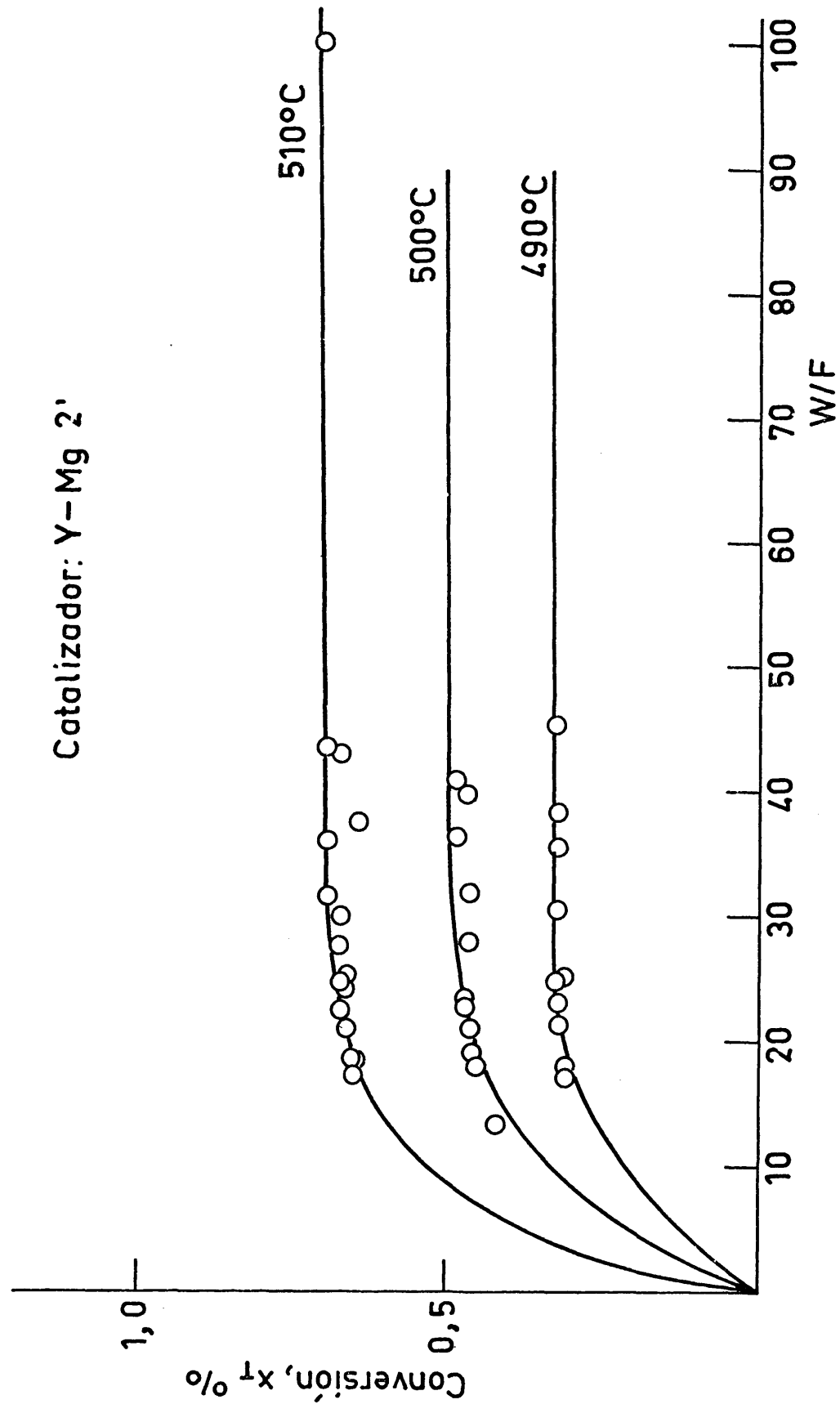


Fig. 22

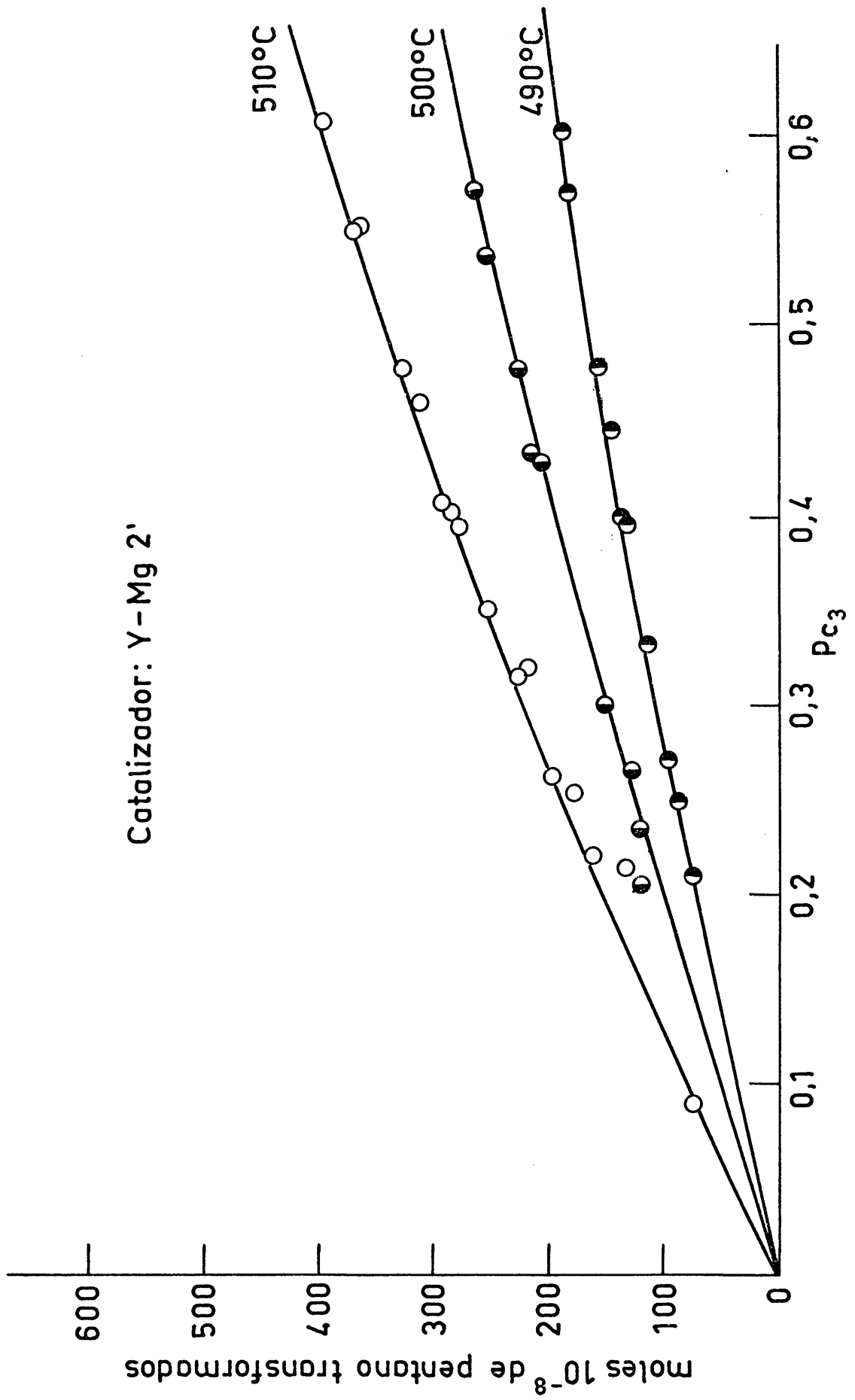


Fig.23

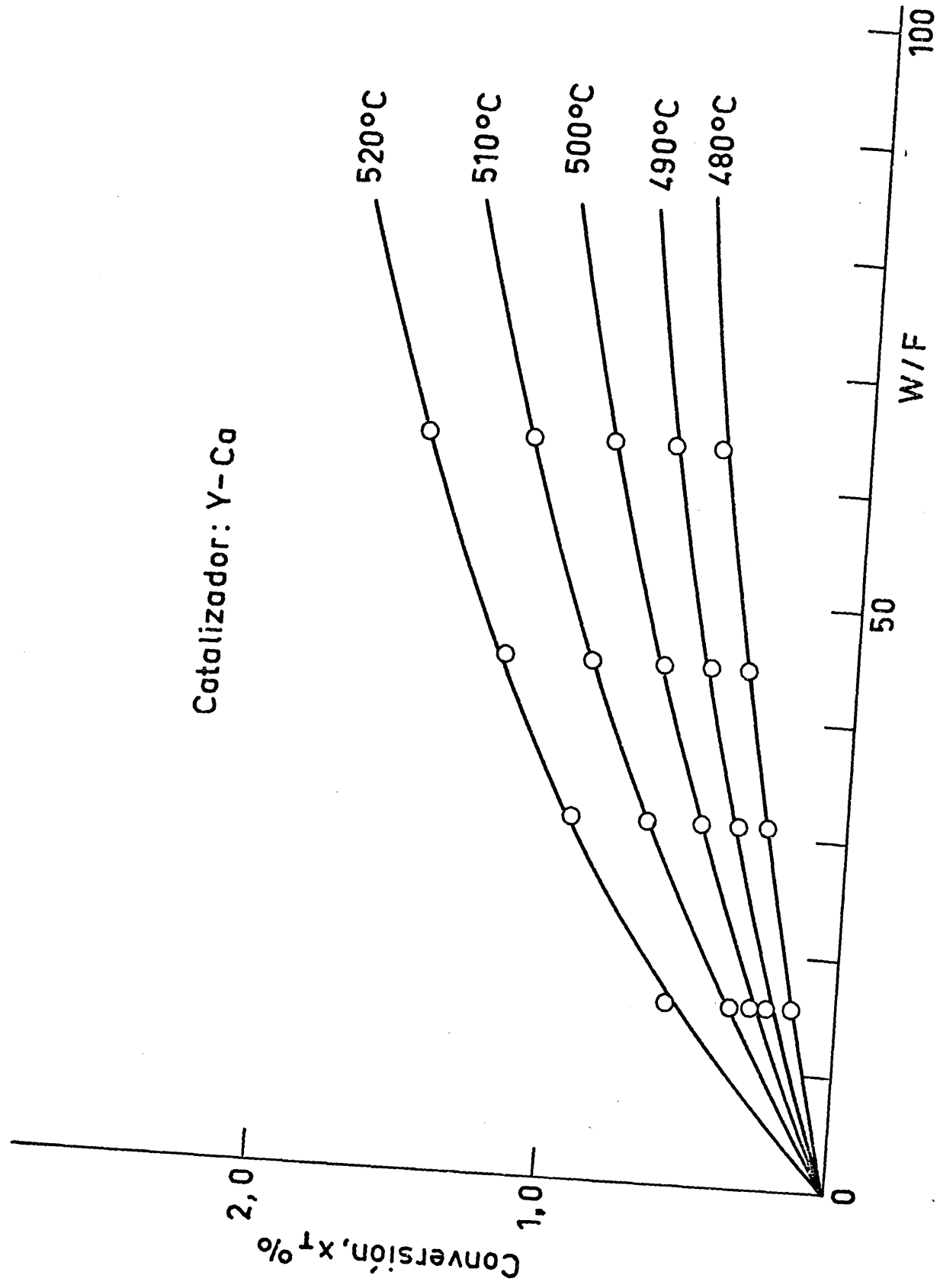
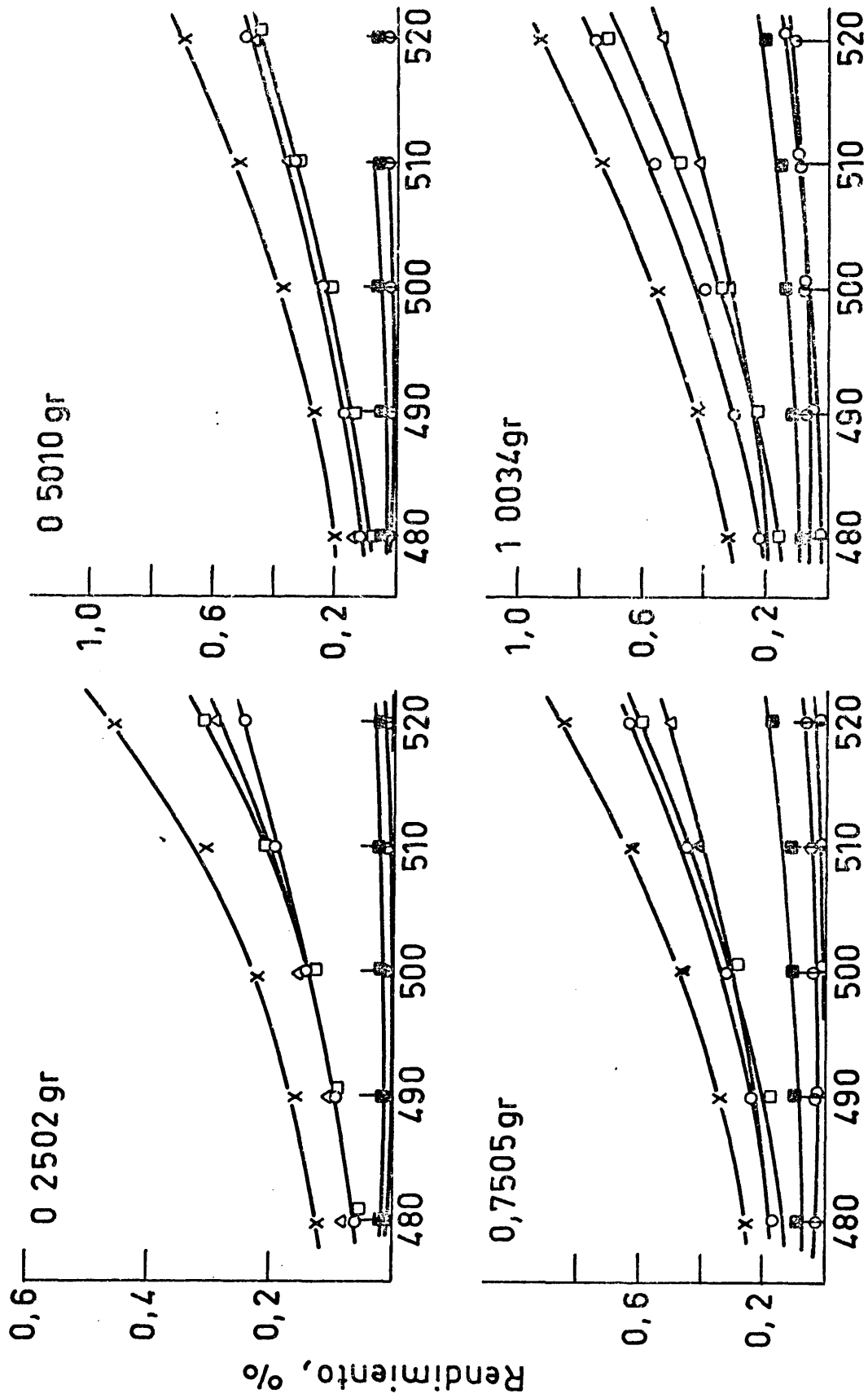


Fig.24

Catalizador: Y-Ca



Temperatura de reaccion, °C

Fig.25

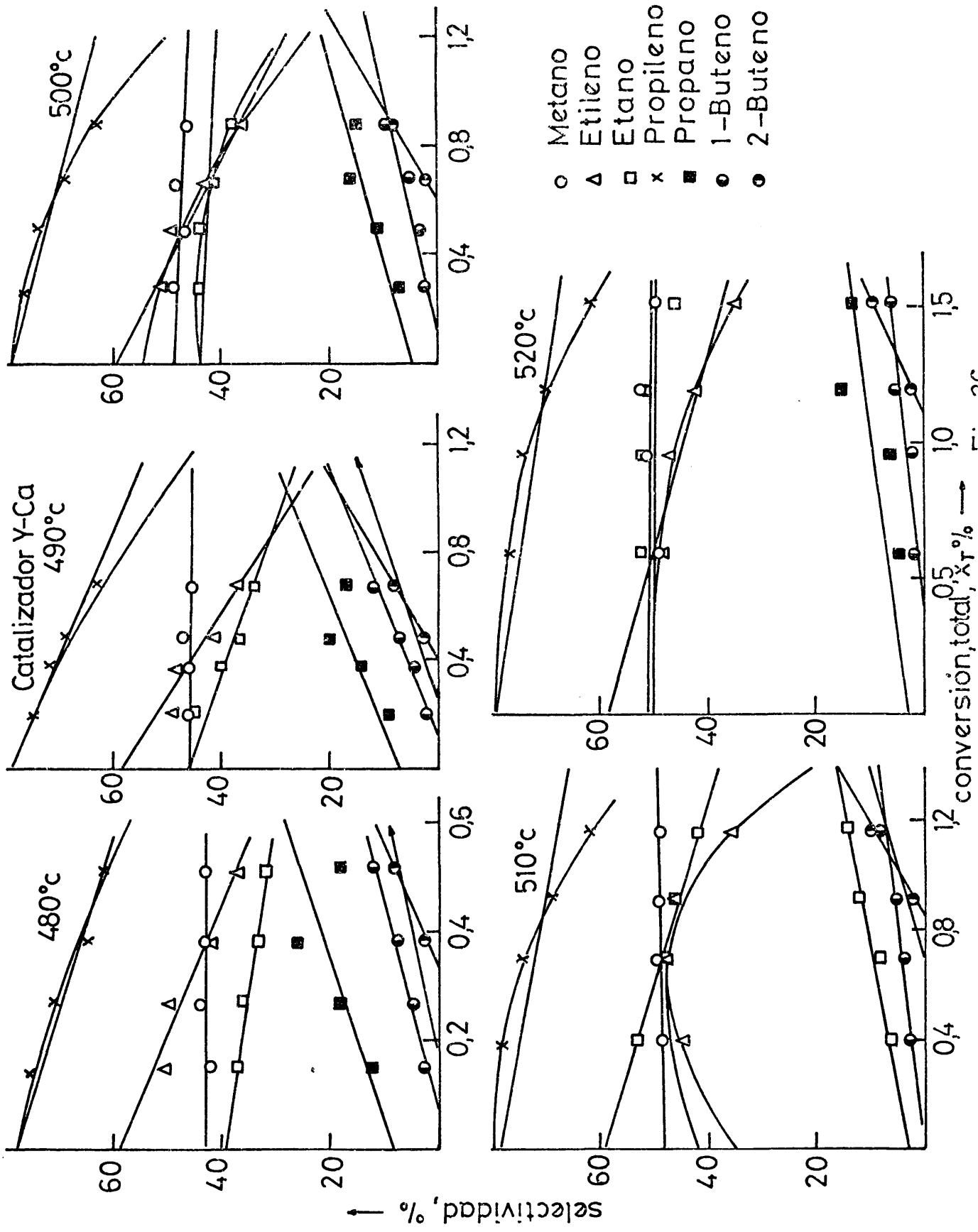


Fig 26

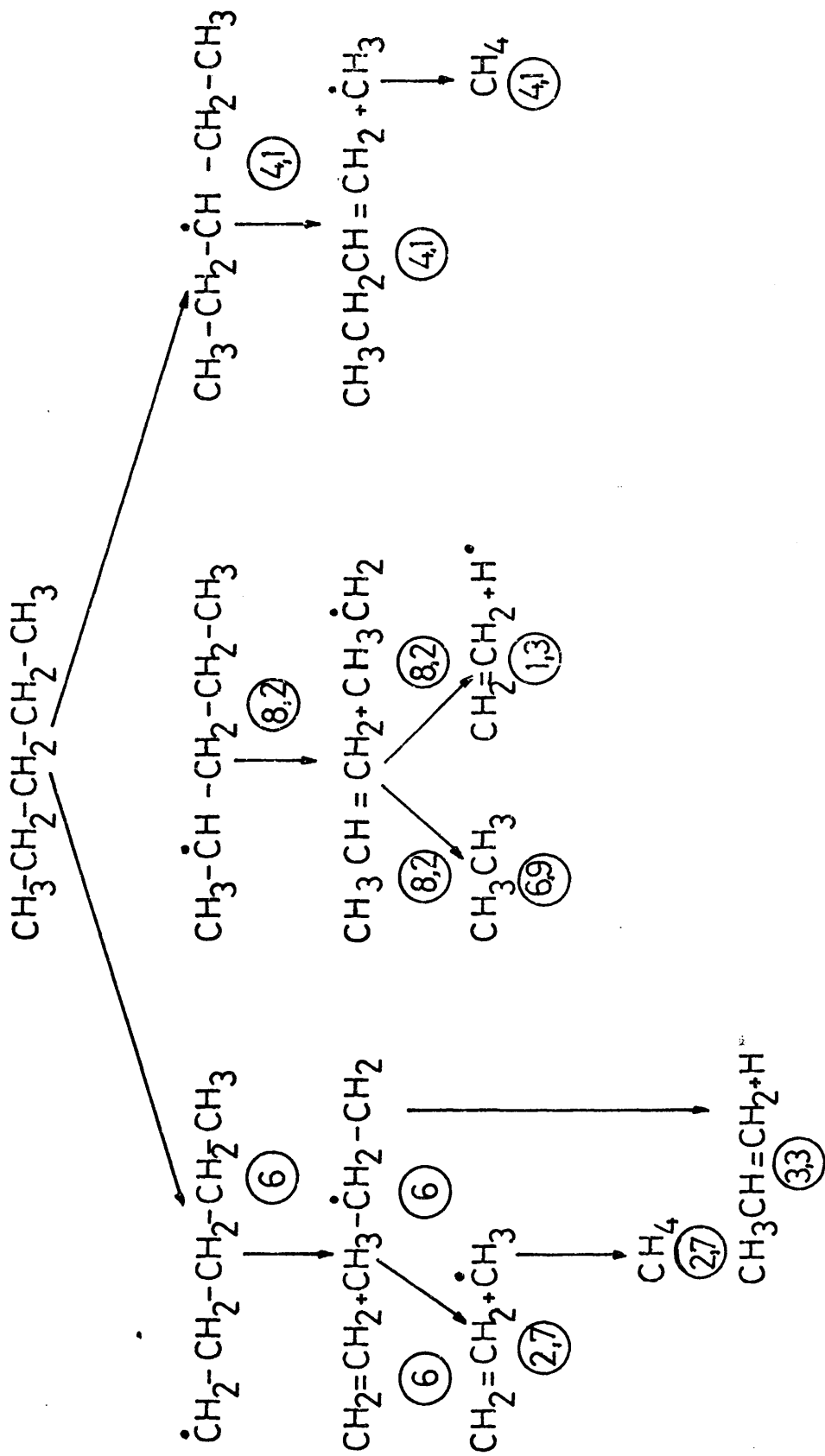


Fig. 27

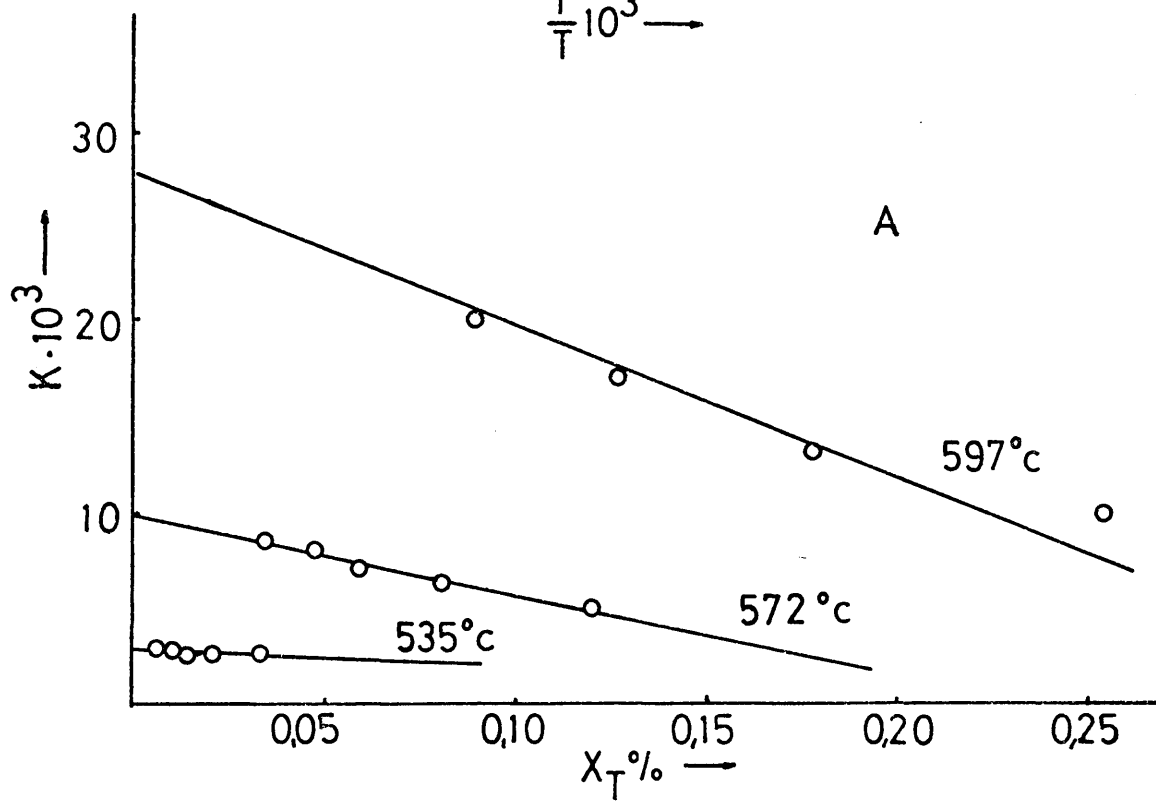
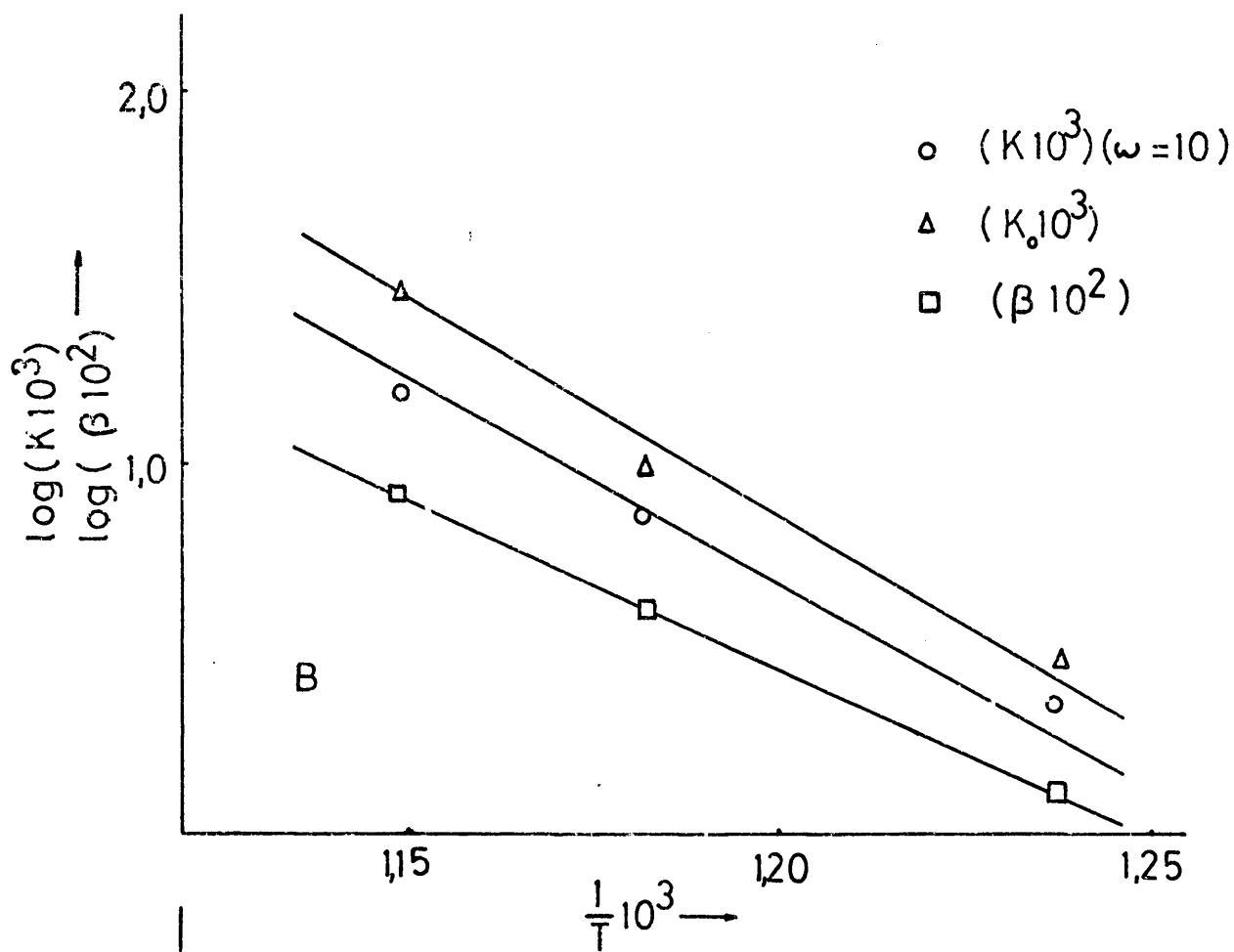


Fig. 28

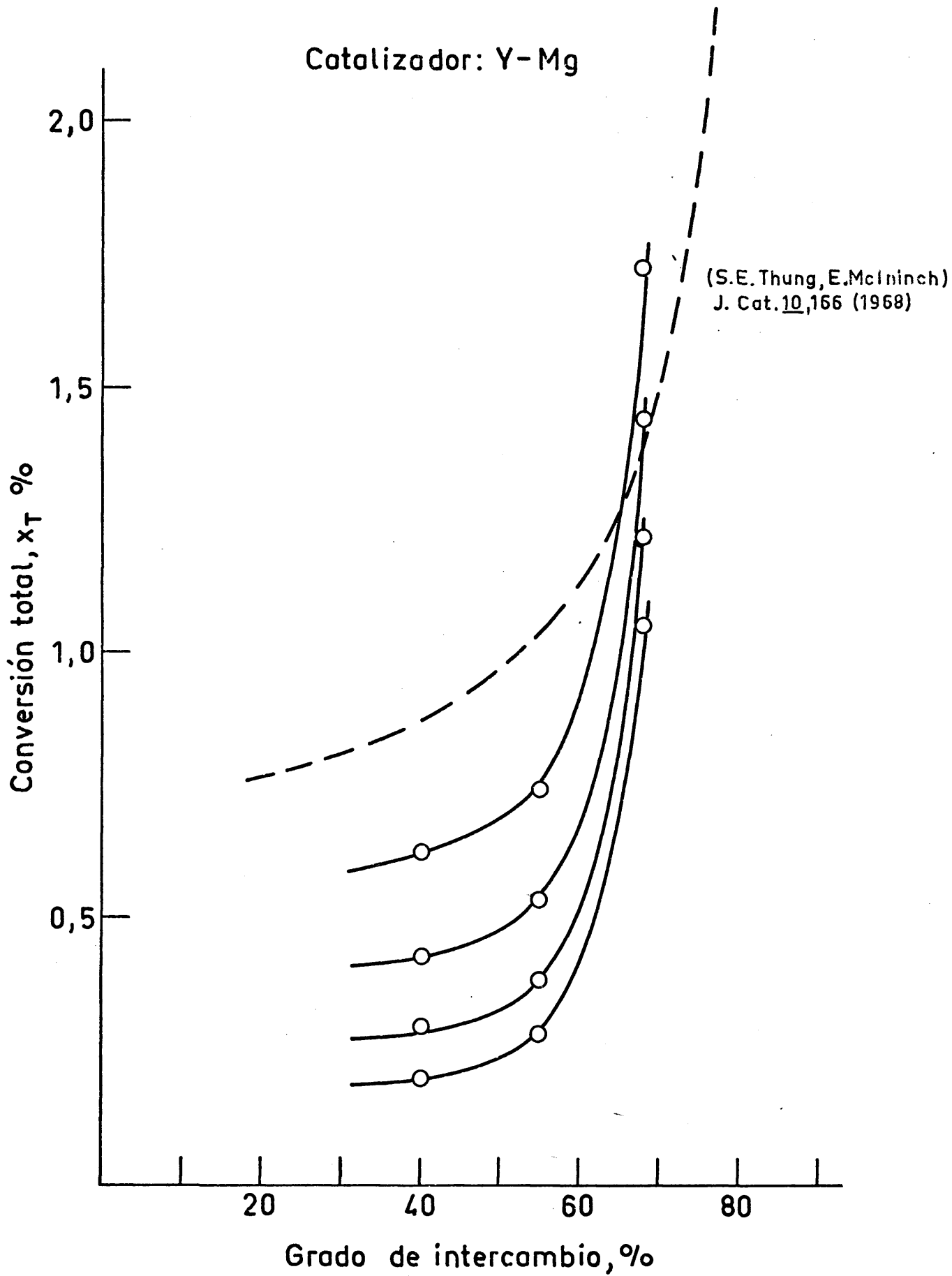
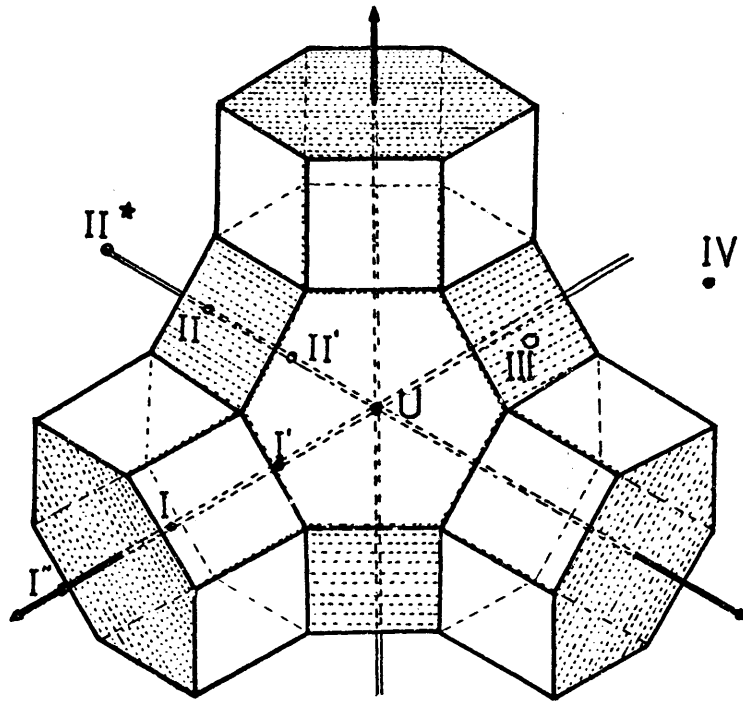
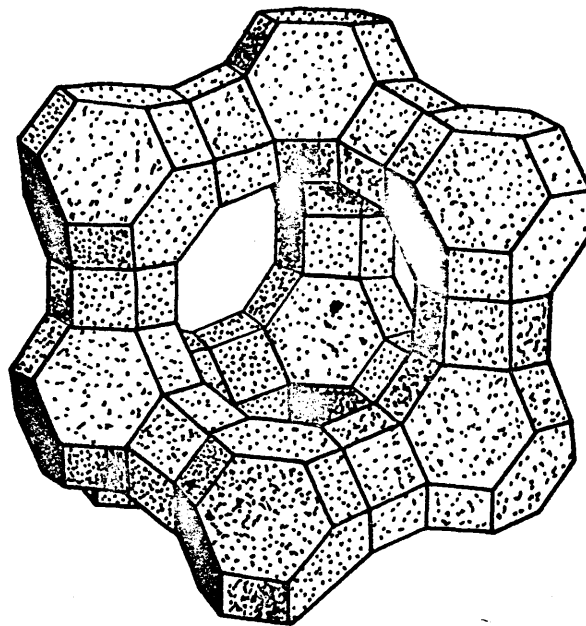


Fig. 29



Proyeccion de la unidad sodalita



Estructura de la faujosita

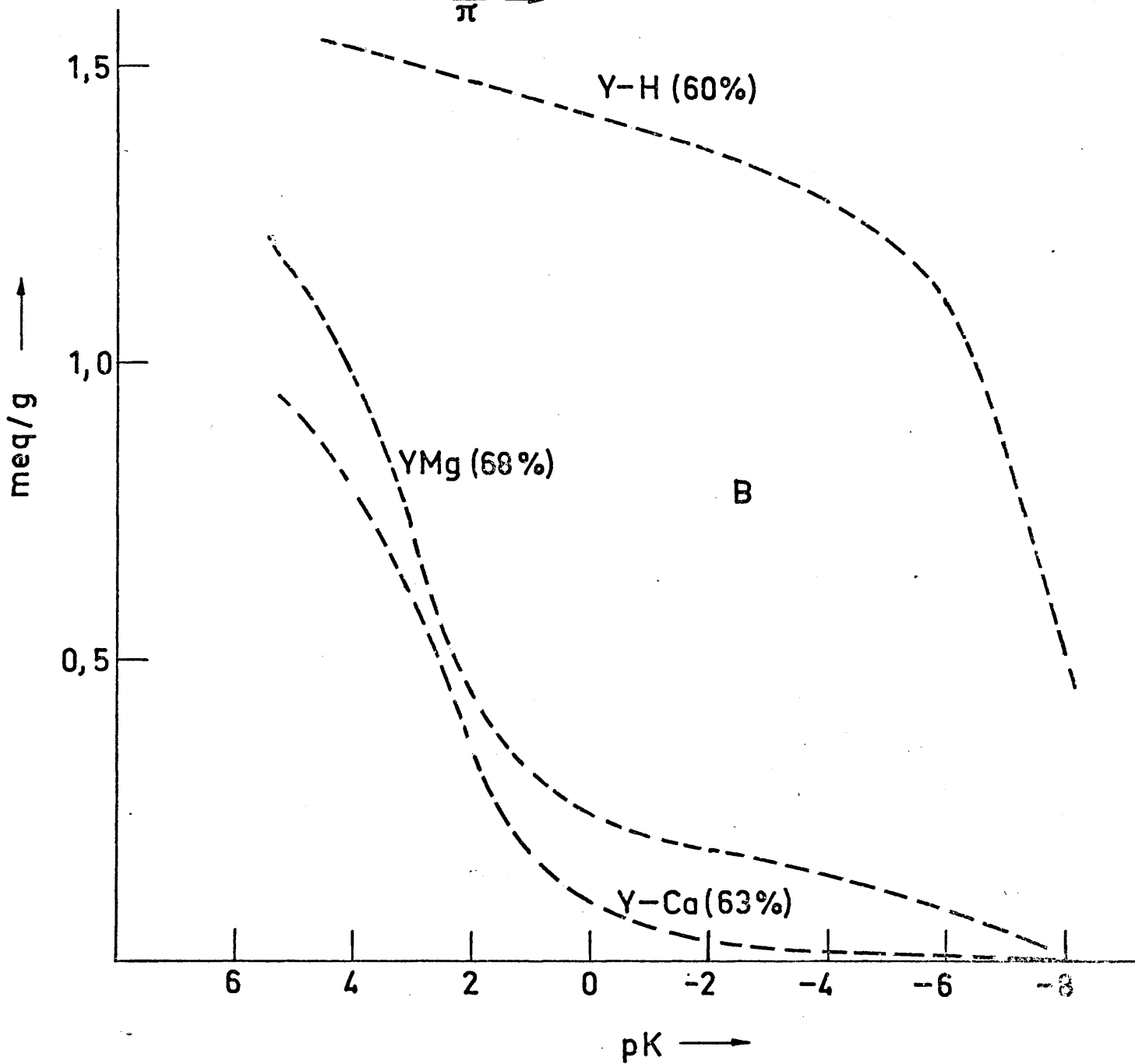
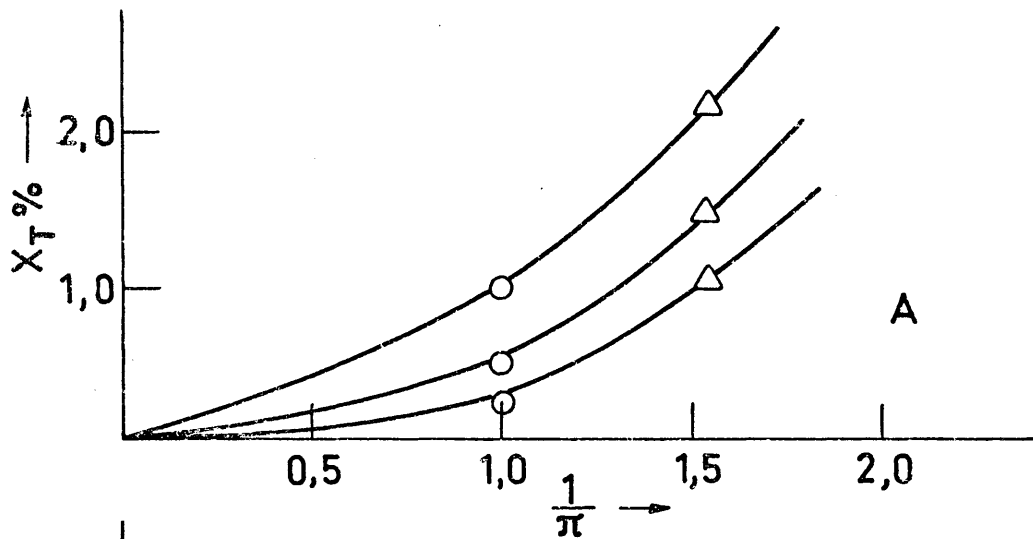


Fig. 31