

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



CONVERSION DE N-BUTANO EN
HIDROCARBUROS AROMATICOS CON
CATALIZADORES DE ZEOLITA ZSM-5

Memoria

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

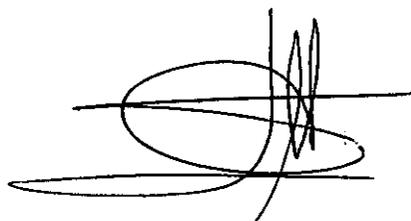
JUAN CARLOS RAMIREZ CAMACHO

Madrid, 1995

D. JOSE AGUADO ALONSO, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado "*Conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos con catalizadores de zeolita ZSM-5*" constituye la memoria que presenta el licenciado D. Juan Carlos Ramírez Camacho para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo mi dirección.

Para que conste firmo la presente en Madrid a veinte de Marzo de mil novecientos noventa y cinco.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a vertical line, positioned above the printed name.

José Aguado Alonso

A mi padre Nicolás (R.I.P.) y a
mi madre Irene.

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Profesor Titular Dr. D. José Aguado Alonso, en quien siempre encontré el estímulo y la ayuda que posibilitaron mi labor y a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

También quiero expresar mi gratitud al Dr. D. Rafael Van Grieken, Profesor Titular del mencionado Departamento por los consejos aportados, a D. Francisco del Val por la asistencia técnica prestada, así como a los miembros del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid por las facilidades que me han dado para caracterizar los diferentes catalizadores.

Igualmente deseo hacer partícipes de mi agradecimiento a los miembros del Departamento de Ingeniería Química que me han apoyado en todo momento, y sin cuya inestimable colaboración hubiera sido imposible la realización del presente trabajo.

Por último, deseo expresar mi reconocimiento al Claustro de Profesores y al personal laboral de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a quienes debo mi formación científica y técnica, así como a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología por la financiación de esta investigación.

Madrid, Marzo de 1995

INDICE

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCION	7
2.1.- GENERALIDADES	8
2.2.- APROVECHAMIENTO DE LAS FRACCIONES C₄	9
2.2.1.- Separación física de los componentes de las fracciones C ₄	12
2.2.2.- Aprovechamiento de la fracción C ₄ por vía química	13
2.3.- APLICACIONES DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS	17
2.4.- ZEOLITAS	24
2.4.1.- Zeolita ZSM-5	28
2.5.- MECANISMO DE LA REACCION DE DESHIDROCICLODIMERIZACION DE N-BUTANO	34
2.5.1.- Reacción sobre HZSM-5.	34
2.5.2.- Reacción sobre Zn/HZSM-5, Ga/HZSM-5 y Pt/HZSM-5	37
2.6.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	42
3.- INSTALACION EXPERIMENTAL	43
3.1.- INSTALACION E-1	44
3.1.1.- Sistema de alimentación de reaccionantes	44
3.1.2.- Reactor	46
3.1.3.- Sistema de recogida y análisis de productos	46
3.1.4.- Sistema de control de la temperatura	46
3.2.- INSTALACION E-2	47
3.2.1.- Sistema de alimentación de reaccionantes	47
3.2.2.- Reactor	49
3.2.3.- Sistema de control de la temperatura	49
3.2.4.- Sistema de recogida y análisis de productos	52
3.2.5.- Sistema de medida y control de la presión	52

4.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	53
4.1.- PRODUCTOS EMPLEADOS	54
4.1.1.- Gases	54
4.1.2.- Gases licuados	54
4.1.3.- Zeolitas	55
4.1.4.- Productos químicos	56
4.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	57
4.3.- PROCEDIMIENTO	58
4.3.1.- Planteamiento de un experimento	58
4.3.2.- Desarrollo de un experimento	59
<u>4.3.2.1.- Experimentos a presión atmosférica</u>	59
<u>4.3.2.2.- Experimentos a presión superior a la atmosférica</u>	60
5.- RESULTADOS	61
5.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS CON ZEOLITAS HZSM-5	62
5.1.1.- Reproducibilidad de resultados	62
5.1.2.- Influencia de la temperatura y del tiempo espacial	62
5.2.- CATALIZADORES ZnO/HZSM-5 PREPARADOS POR MEZCLA FISICA 63	
5.2.1.- Experimentos a una presión de 20 atm	63
<u>5.2.1.1.- Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura</u>	63
<u>5.2.1.2.- Influencia de la procedencia y del tratamiento del</u> <u>óxido de cinc</u>	63
5.2.2.- Experimento a presión atmosférica	63
<u>5.2.2.1.- Diseño factorial</u>	63
<u>5.2.2.2.- Diseño factorial ampliado</u>	64
5.2.3.- Influencia del tipo de alimento	64
5.3.- CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACION	64
5.4.- CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IONICO	64
5.5.- CATALIZADORES DE ZEOLITA MODIFICADA	65
5.5.1.- Catalizadores modificados con silicio	65
5.5.2.- Catalizadores modificados por desaluminización	65
5.6.- CATALIZADORES CON OTROS METALES DIFERENTES DE Zn	65

5.6.1.- Catalizadores Ga ₂ O ₃ /HZSM-5	65
5.6.2.- Catalizadores Pt/HZSM-5	65
5.7.- CATALIZADORES BIMETALICOS	66
5.8.- CATALIZADORES Pt/ZnO/HZSM-5	66
5.8.1.- Diseño factorial	66
5.8.2.- Diseño factorial ampliado	66
5.9.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION	66
5.9.1.- Primer diseño factorial	66
5.9.2.- Segundo diseño factorial	67
5.10.- ESTUDIO CINETICO	67
6.- DISCUSION DE RESULTADOS	123
6.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS CON ZEOLITAS HZSM-5	124
6.1.1.- Influencia de la temperatura de calcinación en la acidez superficial	124
6.1.2.- Reproducibilidad de resultados	125
6.1.3.- Influencia de la temperatura y del tiempo espacial	126
6.2.- CATALIZADORES ZnO/HZSM-5 PREPARADOS POR MEZCLA FISICA	132
6.2.1.- Experimentos a una presión de 20 atm	132
<u>6.2.1.1.- Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura</u>	132
<u>6.2.1.2.- Influencia de la procedencia y tratamiento del óxido de cinc</u>	145
6.2.2.- Experimentos a presión atmosférica	147
<u>6.2.2.1.- Diseño factorial</u>	147
<u>6.2.2.2.- Diseño factorial ampliado</u>	152
6.2.3.- Influencia del tipo de alimento	158
6.3.- CATALIZADORES ZnO/HZSM-5 PREPARADOS POR IMPREGNACION	160
6.4.- CATALIZADORES Zn/HZSM-5 PREPARADOS POR	
INTERCAMBIO IONICO	168
6.5.- COMPARACION DE LOS METODOS DE INTRODUCCION	
DEL METAL	170
6.6.- CATALIZADORES DE ZEOLITA MODIFICADA	173
6.6.1.- Catalizadores modificados con silicio	173
6.6.2.- Catalizadores modificados por desaluminización	176

6.7.- CATALIZADORES CON OTROS METALES DIFERENTES DE Zn . . .	177
6.7.1.- Catalizadores Ga₂O₃/HZSM-5	177
6.7.2.- Catalizadores Pt/HZSM-5	180
6.8.- CATALIZADORES BIMETALICOS	181
6.9.- CATALIZADORES Pt/ZnO/HZSM-5	182
6.9.1.- Diseño factorial	182
6.9.2.- Diseño factorial ampliado	187
6.10.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION	198
6.10.1.- Primer diseño factorial	198
6.10.2.- Segundo diseño factorial	200
6.11.- ESTUDIO CINETICO PARA LA CONVERSION DE N-BUTANO	207
7.- CONCLUSIONES	214
8.- RECOMENDACIONES	218
9.- APENDICE	220
9.1.- TECNICAS DE ANALISIS DEL PRODUCTO DE REACCION	221
9.1.1.- Análisis de gases de reacción	221
9.1.2.- Análisis de líquidos de reacción	222
9.2.- TECNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	227
9.2.1.- Difracción de rayos X	227
9.2.2.- Microscopía electrónica de barrido	229
9.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión	229
9.2.4.- Absorción atómica	230
9.2.5.- Test cromatográfico de adsorción	231
9.2.6.- Acidez superficial de catalizadores. Valoración potenciométrica	233
9.2.7.- Acidez superficial de catalizadores. Desorción térmica programada	238
9.2.8.- Análisis termogravimétrico	244
9.3.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	247
9.3.1.- Modelo matemático	250
9.3.2.- Estimación del error en la respuesta	253

9.3.3.- Pruebas de significación. Influencias significativas	254
<u>9.3.3.1.- Test de la t de Student</u>	254
<u>9.3.3.2.- Método de Daniel</u>	255
9.3.4.- Efecto de curvatura. Diseños factoriales compuestos	256
9.3.5.- Optimación de las funciones objetivo	257
9.4.- CALCULO COMPLETO DE UN EXPERIMENTO	258
9.5.- PROGRAMA PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS DE EXPERIMENTOS	263
9.6.- PROGRAMA PARA EL AJUSTE DE ECUACIONES NO LINEALES	272
10.- BIBLIOGRAFIA	283

1.- RESUMEN

La investigación motivo del presente trabajo forma parte de un amplio programa que se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre síntesis y transformación de hidrocarburos mediante catalizadores basados en las zeolitas ZSM-5.

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados en el estudio de la conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos utilizando catalizadores preparados a partir de zeolita ZSM-5.

La creciente demanda energética mundial y de productos típicos de la Industria Petroquímica, unida al previsible agotamiento del petróleo, han producido en los últimos años cambios en la política energética de los países industrializados, encaminados, por un lado, a un aprovechamiento integral del petróleo, y por otro, a la búsqueda de fuentes de energía alternativas capaces de disminuir la dependencia del mismo.

En el primer punto se enmarca el estudio de la conversión de las fracciones C_4 de refinería en productos tanto del tipo de las gasolinas como materias primas para la Industria Química. Las fracciones C_4 están constituidas fundamentalmente por mezclas de n-butano, i-butano, 1-buteno, 2-buteno, i-buteno y butadieno, y se originan como subproducto de las plantas de craqueo, en diferentes proporciones en función del tipo y condiciones del mismo.

En anteriores investigaciones realizadas en este Departamento se estudió la conversión de fracciones C_4 hacia productos del tipo de las gasolinas, utilizando zeolita ZSM-5 en su forma ácida. Debido al elevado contenido en compuestos aromáticos que se obtuvo, se

consideró oportuno estudiar la modificación de los catalizadores HZSM-5 para orientar el proceso hacia la síntesis de productos aromáticos, fundamentalmente benceno, tolueno y xilenos, materias primas de la Industria Petroquímica, utilizando como materia prima n-butano, compuesto poco reactivo de la fracción C₄.

Como base para el diseño del catalizador se seleccionó la zeolita ZSM-5, ya que, debido a su elevada selectividad de forma, y modificada con diferentes agentes y tratamientos, permite orientar la reacción de aromatización de n-butano hacia los compuestos deseables (BTX) en proporciones superiores a otros catalizadores industriales.

A partir de zeolitas ZSM-5 (de dos relaciones SiO₂/Al₂O₃) se han preparado catalizadores siguiendo los pasos que se detallan a continuación, hasta llegar al catalizador definitivo Pt/ZnO/HZSM-5.

Los experimentos se realizaron en dos instalaciones diferentes, con reactores integrales de lecho fijo de acero inoxidable, provistos de los sistemas adecuados para la medida y control de las variables de operación. Una vez puestos a punto los métodos de análisis de materias primas y productos de reacción se realizaron una serie de experimentos previos para cubrir tres objetivos:

- El primero de ellos es establecer la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores. La calcinación se realiza para conseguir mayor estabilidad térmica y para activar sus propiedades catalíticas (acidez). La actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 está determinada por el número de átomos de aluminio tetraédrico de la red. Estos provocan un exceso de carga negativa, compensada por un catión, generalmente un protón (centro ácido de Brönsted). Al calcinar se provoca una deshidroxilación de estos centros, originando una estructura con átomos de aluminio tricoordinados que actúan como centros ácidos de Lewis, más débiles. Si el tratamiento térmico es muy intenso provocará una desaparición total de centros ácidos de Brönsted, disminuyendo, por tanto, la actividad catalítica de la zeolita, razón por la cual es necesario determinar la temperatura adecuada de calcinación.

- En segundo lugar se realizó una serie de experimentos (tanto en la instalación de presión atmosférica como en la de alta presión) con los mismos catalizadores y en las mismas

condiciones de operación con el fin de comprobar la repetitividad de resultados y de establecer el error experimental que se comete.

- El tercer objetivo de los experimentos previos es encontrar unas condiciones de operación (temperatura y tiempo espacial) adecuadas para ensayar los catalizadores preparados. Para ello se realizaron una serie de experimentos utilizando como catalizador zeolita HZSM-5 en los que se varió la temperatura y el tiempo espacial.

Una vez realizados los experimentos previos, se prepararon catalizadores, basados en la zeolita HZSM-5, añadiendo óxido de cinc. La introducción del óxido de cinc en el catalizador se realizó mediante tres métodos diferentes:

- El primer método ensayado fue la mezcla física. El óxido de cinc y la zeolita se mezclan en las proporciones adecuadas, para posteriormente tamizar y calcinar la mezcla resultante. Se realizaron una serie de experimentos en ambas instalaciones experimentales a fin de establecer la influencia del contenido en óxido de cinc de los catalizadores, de la temperatura y del tiempo espacial, en la distribución de hidrocarburos del producto de reacción. Por otra parte, se probaron catalizadores con óxido de cinc sintetizado de diversas formas, y con pretratamientos diferentes. Se seleccionó un catalizador y se realizó una serie de experimentos en los que se varió el tipo de alimento, para observar el efecto de un cambio del tipo de reaccionante.

- El segundo método de introducción del óxido de cinc fue la impregnación a humedad incipiente. Se prepararon catalizadores con diferente contenido en óxido de cinc, utilizando como precursores de éste último tanto nitrato como cloruro de cinc. Todos ellos se probaron en reacción en las condiciones de operación utilizadas en los anteriores experimentos.

- El tercer método fue el intercambio iónico. Se prepararon varios catalizadores mediante intercambio con disoluciones acuosas de nitrato de cinc. De la misma forma, se realizaron experimentos en las mismas condiciones de operación para estudiar la influencia del contenido en Zn^{2+} en los catalizadores.

Finalmente se realizó un análisis comparativo de los tres métodos de incorporación del cinc, encontrando que el mejor catalizador fue aquel que contenía un 3.92 % en ZnO, preparado por impregnación a humedad incipiente, con nitrato de cinc, de una zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$.

Debido a que los mejores resultados se producían con la zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, se consideró oportuno continuar preparando catalizadores sólo con ésta. Además, para probar el resto de los catalizadores se utilizó la instalación de presión atmosférica por ser el procedimiento de operación más sencillo.

Una vez estudiada la influencia del óxido de cinc, se intentó sintetizar catalizadores a partir de zeolita HZSM-5 en los que se eliminara la acidez externa, bien recubriendo la misma con SiO_2 , bien por tratamiento con fluoruros. Los resultados a los que condujeron estas dos modificaciones de la zeolita no fueron satisfactorios, por lo que se desechó esta vía, continuando la preparación de catalizadores a partir de la zeolita HZSM-5 sin modificar.

A continuación se prepararon una serie de catalizadores con óxido de galio (mediante impregnación con nitrato de galio), en los que se varió el contenido de Ga_2O_3 . Los catalizadores presentaban un comportamiento similar a los preparados con óxido de cinc, y el mejor de ellos proporcionaba resultados semejantes al mejor de estos últimos, por lo que se desechó la incorporación de galio, ya que es bastante más caro que el cinc. De igual forma se actuó con el platino, observando que producían una elevada conversión de n-butano, pero bajos rendimientos en BTX por lo que también se desechó el uso de catalizadores Pt/HZSM-5.

A continuación se probó la utilización de catalizadores Metal/ZnO/HZSM-5, con el fin de aumentar la dispersión del óxido de cinc en el catalizador, o como promotor en la conversión de n-butano. De esta forma se probaron una serie de metales (Fe, Ni, Cu, Pt, etc.) obteniéndose con el catalizador Pt/ZnO/HZSM-5 un rendimiento en BTX mayor que cuando se utilizaba sólo platino. A continuación se optimó el contenido en Pt y ZnO de los catalizadores, para lo cual se realizó un diseño factorial.

Una vez conseguido el catalizador óptimo (1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5) se estudió la influencia de las variables de operación (presión, temperatura y tiempo espacial). Para ello se llevó a cabo un diseño factorial con estas tres variables encontrándose que la presión tiene un efecto negativo sobre la reacción de aromatización de n-butano. Debido a esta razón se realizó otro diseño factorial con sólo dos variables (temperatura y tiempo espacial) habiendo fijado la presión en 1 atm. (presión atmosférica), obteniéndose las mejores condiciones de operación en las que llevar a cabo la reacción.

Finalmente se realizó un estudio cinético en el que se formuló un modelo de reacción que reproduce adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, con un error medio menor del 15 %.

2.- INTRODUCCION

2.1.- GENERALIDADES.

La creciente demanda energética mundial y de productos típicos de la Industria Petroquímica, junto con el previsible agotamiento del petróleo, han dado lugar a un cambio en la política energética de los países industrializados.

Fue a partir de la primera crisis del petróleo (1973) cuando se empezaron a hacer patentes los esfuerzos, encaminados, por un lado, a un aprovechamiento integral del petróleo, y por otro, a la búsqueda de fuentes de energía alternativas capaces de disminuir la dependencia del mismo.

Dentro de la primera de estas líneas, se observa una tendencia generalizada hacia la reestructuración de las refinerías, para hacer frente tanto a las variaciones de la oferta de crudos, como a las variaciones de la demanda de productos primarios, como son el aumento en el consumo de gasolinas y de materias primas para la Industria Petroquímica.

Algunas de las alternativas consideradas en esta reestructuración intentan conseguir los siguientes objetivos:

- Disminuir el porcentaje de petróleo destinado a la obtención de combustible pesado (fuel-oil) y aumentar la fracción de petróleo para la producción de carburantes (gasolinas y gasóleos).

- Aumento de las fracciones de destilación destinadas a obtener productos químicos primarios (etileno, propileno, etc.).
- Desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de los productos derivados del petróleo bruto y de otras corrientes de refinería.

Este último punto incluye la incorporación de instalaciones de transformación tanto de fracciones pesadas (como hidrocrqueo, craqueo térmico, craqueo catalítico en lecho fluidizado, etc.), como de corrientes de refinería de menor valor añadido, en productos de mayor demanda en el mercado como gasolinas y productos base para la Industria Petroquímica (olefinas gaseosas, aromáticos, etc.). Este es el caso del n-butano en particular, objeto de este trabajo, y más en general de la fracción gaseosa de hidrocarburos C_4 (butanos y butenos).

2.2.- APROVECHAMIENTO DE LAS FRACCIONES C_4 .

Las fracciones de hidrocarburos C_4 están constituidas fundamentalmente por mezclas de n-butano, i-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, i-buteno y butadieno, y se originan, en general, como subproducto de las plantas de craqueo. La cantidad y composición de estas fracciones dependen del tipo de alimento (gas natural, nafta, gasóleo, etc.), de la modalidad de craqueo (térmico o catalítico) y de la severidad del mismo (Hatch y Matar, 1978). El craqueo catalítico se suele utilizar para la producción de gasolinas y el térmico para producir etileno.

En la tabla 2.1 se muestran las composiciones típicas de las fracciones C_4 obtenidas mediante los dos tipos de craqueo (Kirk-Othmer, 1981). Como se puede observar, el craqueo térmico produce una mayor cantidad de olefinas que el craqueo catalítico.

Los componentes más importantes, con miras a su posterior aprovechamiento, son butadieno, isobuteno y 1-buteno.

La utilización de las fracciones C_4 como materia prima de procesos petroquímicos está condicionada a la pureza con que se puedan obtener sus diferentes componentes. Por ello,

resulta de gran importancia, el desarrollo de procesos eficaces para la separación de los mismos.

Tabla 2.1. Composiciones (% en peso) de la fracción C₄ en función del tipo de craqueo.

Componente	Craqueo catalítico (FCC)	Craqueo térmico	T ^a eb. (°C)
Butadieno	0.1 - 0.5	37.0 - 48.0	- 4.41
i-Buteno	8.0 - 26.0	22.0 - 27.0	- 6.90
1-Buteno	7.0 - 8.0	14.0 - 16.0	- 6.26
2-Buteno	20.0 - 31.0	11.0 - 12.0	3.72
i-Butano	28.0 - 52.0	2.0 - 5.0	- 11.7
n-Butano	7.0 - 13.0	0.5 - 1.5	- 0.8

Desde este punto de vista, las fracciones C₄ no se pueden separar económicamente en sus componentes por simple rectificación, puesto que todos ellos hierven en un intervalo de temperaturas muy reducido (tabla 2.1) y algunos además forman mezclas azeotrópicas. Por ello, el aprovechamiento de esta fracción requiere la utilización de otros métodos de separación física más efectivos y selectivos, o bien el empleo de métodos químicos.

Generalmente, para cualquier tratamiento posterior se separa en primer lugar el butadieno, mediante destilación extractiva, utilizando como disolventes acetona, furfural, acetonitrilo, dimetilformamida, etc. La principal aplicación del butadieno es la síntesis de cauchos, fundamentalmente de estireno-butadieno (SBR) y de nitrilo. También se utiliza para sintetizar hexametildiamina, ácido adípico, 1,4-butanodiol, sulfolano, cloropreno y ciclooctadienos.

Los hidrocarburos de la fracción refinada tienen individualmente notable interés. Entre las aplicaciones más frecuentes de éstos cabe destacar:

1.- Isobuteno.

Es el componente que presenta mayor número de aplicaciones. Por hidratación conduce a alcohol t-butílico (Scharfe, 1973); mediante oxidación catalítica se obtienen óxido de isobutileno, metacroleína y ácido metacrílico, e isobutilenglicol. A partir de él se sintetizan gran cantidad de compuestos mediante alquilación, polimerización o reacción con otros (formaldehído, monóxido de carbono, etc.). Puede isomerizarse selectivamente a 1-buteno y 2-buteno, con catalizadores de Pt soportados sobre sílice-alúmina (Derrien y col., 1974). Este proceso es particularmente interesante cuando se pretende separar el isobuteno de la fracción C₄ por rectificación. Sin embargo, la aplicación más importante es la síntesis de MTBE, sustituto del plomo tetraetilo en las gasolinas. La reacción es muy selectiva y proporciona rendimientos muy elevados en MTBE (Obenaus y col., 1980).

2.- Butenos 1 y 2.

Por deshidrogenación producen butadieno; mediante hidratación dan lugar a alcoholes primarios, y por oxidación conducen a ácido acético, metiletilcetona, anhídrido maleico y óxido de butileno. Además pueden polimerizarse y utilizarse para la alquilación de hidrocarburos aromáticos y fenoles.

3.- Isobutano.

El i-butano se alquila con olefinas para la síntesis de compuestos de alto índice de octano para gasolinas, y se deshidrogena para la producción de i-buteno.

4.- n-Butano.

Se emplea mayoritariamente como combustible. Como aplicaciones químicas más importantes se pueden citar la isomerización a i-butano, craqueo para la producción de olefinas como acetileno, etileno y propileno, deshidrogenación para la síntesis de butenos y butadienos, y la oxidación a ácido acético, acetaldehído o anhídrido maleico.

2.2.1.- Separación física de los componentes de las fracciones C₄.

Al ser el isobuteno el componente que presenta un mayor número de aplicaciones, los procesos de separación se encaminan a obtener este compuesto con la riqueza requerida en cada una de ellas. Los principales procesos son:

i) Absorción.

El método consiste en la absorción selectiva del isobuteno en un ácido (H₂SO₄), recuperándose posteriormente mediante destilación extractiva con furfural. Se obtienen purzas elevadas (> 97 %), pero la destilación requiere un elevado número de pisos, lo que encarece el proceso.

ii) Rectificación.

La separación por rectificación no es económica por la proximidad de los puntos de ebullición del isobuteno y 1-buteno (-6.90 y -6.26 °C respectivamente). En este caso se isomeriza el 1-buteno a 2-buteno, cuya temperatura de ebullición es -3.7 °C, lo que facilita la posterior separación por rectificación del isobuteno.

iii) Adsorción.

Existen varios procesos industriales de separación de los componentes de las fracciones C₄, como el OLEFINSIV y el SORBUTENO (Rao y Gormley, 1980).

- Proceso OLEFINSIV. Con este proceso se consigue la separación del isobuteno con elevada pureza (> 99 %). Se hace pasar la fracción C₄ a través de un lecho fijo de zeolita 5A, quedando adsorbidos el 1-buteno y el n-butano. La mezcla efluente, que contiene isobuteno e isobutano, se separa por rectificación.

- Proceso SORBUTENO. Es un proceso de separación directa del i-buteno por adsorción en fase líquida en un lecho fijo. Posteriormente se recupera por desorción. La posterior separación del desorbente se realiza mediante rectificación.

2.2.2.- Aprovechamiento de la fracción C₄ por vía química.

Ya se han comentado los usos de cada componente de la fracción por separado. En conjunto, las principales aplicaciones son:

i) Hidrogenación para la obtención de GLP.

Consiste en una hidrogenación parcial de la fracción C₄, orientada a la obtención de GLP de forma que puedan cumplir las especificaciones de contenido en olefinas. Se utilizan catalizadores análogos a los empleados en la hidroisomerización del 1-buteno, si bien, en este caso, debido a la exotermicidad de la reacción, se utilizan reactores multitubulares con refrigeración interna (Derrien, 1983).

ii) Conversión catalítica directa de la fracción C₄ en hidrocarburos líquidos.

La conversión directa de la fracción C₄ en hidrocarburos líquidos constituye una de las vías más interesantes de aprovechamiento de las mismas, ya que, no necesita una separación de sus componentes.

Los principales procesos industriales para la conversión directa de las fracciones C₄ en hidrocarburos líquidos se orientan, bien a la producción de combustibles para automoción (POLYCONDENSATION, DIMEROSOL X, HULSIVOP Octol, POLYNAPHTA, MOGD, M-FORMING, etc.) o bien, se destinan a la producción de hidrocarburos aromáticos para la Industria Petroquímica (M-2 FORMING, CYCLAR, AROFORMING, etc.). A continuación se pasa revista a cada uno de ellos.

Procesos orientados a la producción de combustibles para automoción.

1.- POLYCONDENSATION (UOP). Se trata de una oligomerización con ácido fosfórico soportado sobre kieselguhr (Welnert y Egloff, 1948). Las condiciones de operación son bastante suaves (30 atm. de presión y 130 °C) y la reacción se lleva a cabo

en lecho fijo. Se alimenta la fracción C_4 completa, y produce oligómeros muy ramificados de elevado número de octano.

2.- DIMERSOL (IFP). Este proceso constituye uno de los primeros ejemplos de catálisis homogénea aplicada a la industria del refino (Boucher y col., 1982; Derrien, 1983); el sistema catalítico, de tipo Ziegler, está constituido por un derivado de un metal de transición, activado por un reductor organoaluminico disponible en el mercado. En la figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo de este proceso.

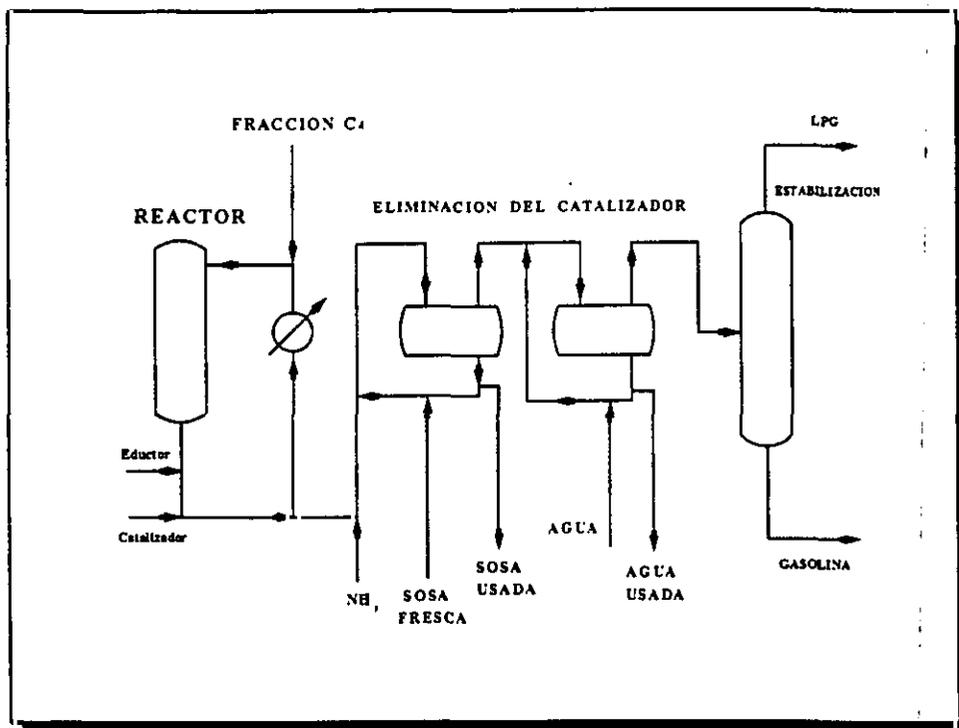


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso DIMERSOL.

Presenta una serie de ventajas como son una actividad considerable, lo que permite la utilización de condiciones suaves de operación, facilidad para el intercambio térmico al tratarse de un proceso en fase líquida, elevada selectividad para la dimerización y ausencia de disolventes. Hay dos variantes de este proceso: Dimersol G para la producción de gasolinas, y Dimersol X Químico para la síntesis oxo.

3.- HULSIVOP Octol. Este proceso oligomeriza los n-butenos siguiendo diferentes mecanismos, dependiendo del catalizador utilizado. Hasta el momento, sólo se ha puesto en funcionamiento una planta piloto en Alemania por la compañía HULS (Ullmann, 1985).

4.- POLYNAPHTA y SELECTOPOL. Son dos variantes para la oligomerización de fracciones C_4 olefínicas en lecho fijo. El primero polimeriza todos los butenos, mientras que el segundo proceso es de polimerización selectiva de isobuteno. En la figura 2.2 se presenta un diagrama de flujo del proceso Selectopol (Derrien, 1983).

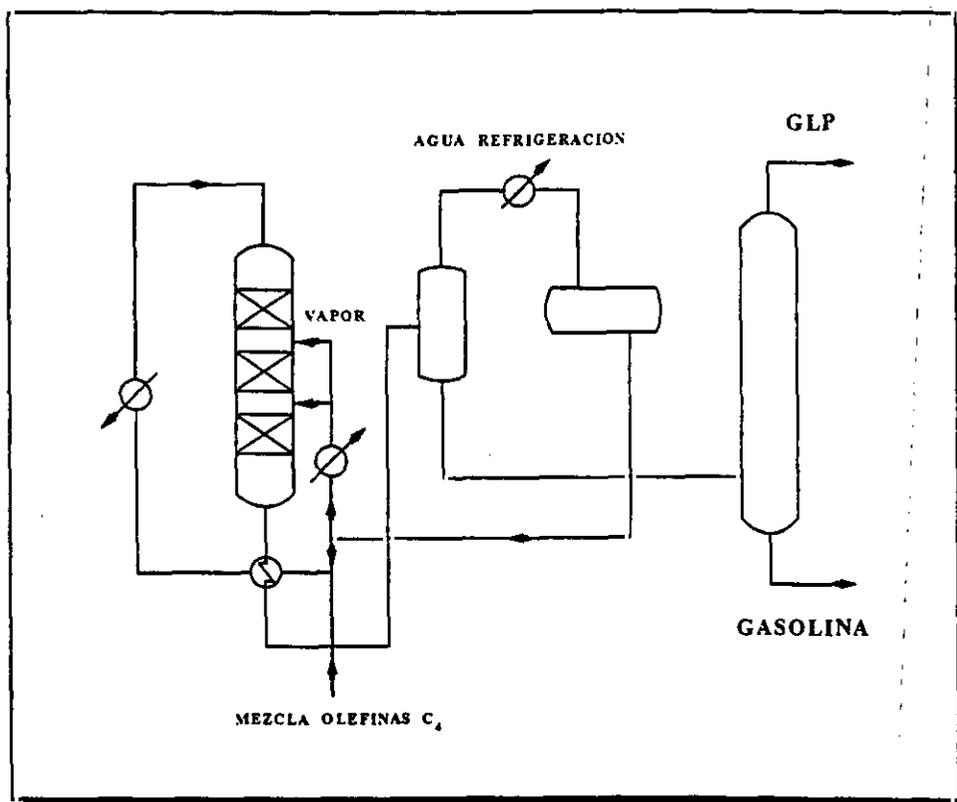


Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso Selectopol.

El reactor con varios lechos catalíticos recibe la alimentación previamente calentada en un recalentador de vapor. El nivel de temperatura en cada lecho se controla mediante la recirculación de los hidrocarburos ligeros (inconvertidos + inertes). El catalizador es regenerable *in situ* mediante un método clásico (nitrógeno, vapor de agua).

El producto se fracciona posteriormente en una columna de rectificación que separa una fracción pesada de gasolina y una fracción ligera de LPG.

En el proceso Polynaphta, el efluente de la parte superior de la columna se envía a un segundo reactor, con una temperatura un poco más alta, para polimerizar los butenos. En el conjunto de los dos reactores se logra una conversión de olefinas de un 95%.

En general, los procesos anteriormente citados son de gran interés, pero presentan el problema de que los catalizadores son muy sensibles a las impurezas. El Departamento de Investigación y Desarrollo de la Compañía Mobil Oil inició hace algunos años un estudio sobre la aplicación de catalizadores de zeolita en procesos de oligomerización de olefinas (Meisel y col., 1982).

Como resultado han aparecido varios procesos entre los que cabe destacar el MOGD (Mobil Olefins to Gasoline and Destillate) (Tabak, 1984; Garwood, 1982 y 1983) y el M-Forming (Chen y col., 1987) utilizando catalizadores con selectividad de forma, especialmente zeolitas sintéticas ZSM-5.

El primero de ellos se basa en las reacciones de oligomerización, transmutación/desproporción y aromatización que sufren las olefinas en presencia de catalizadores de zeolita ZSM-5, y mediante él se pueden obtener tanto gasóleos como gasolinas.

El segundo se suele utilizar conjuntamente con el reformado de naftas. Produce gasolina de elevado octanaje y bajo contenido en aromáticos por conversión selectiva de parafinas lineales o poco ramificadas, utilizando también catalizadores basados en la zeolita ZSM-5.

Procesos orientados a la obtención de hidrocarburos aromáticos.

1.- M-2 FORMING. Este proceso convierte hidrocarburos ligeros en aromáticos que pueden utilizarse como productos base de la Industria Petroquímica o como

componentes de las gasolinas. Los rendimientos en aromáticos sólo están limitados por la estequiometría impuesta por el hidrógeno del alimento y de los productos. Este proceso opera de forma cíclica a una temperatura de 538 °C y una presión de 1-20 atm, con un catalizador de zeolita ZSM-5. Las reacciones son complejas y consecutivas, catalizadas por los centros ácidos de la zeolita, e incluyen: (1) la conversión de olefinas y parafinas a olefinas menores vía craqueo ácido y reacciones de transferencia de hidrógeno, (2) formación de olefinas C₂-C₁₀ por reacciones de transmutación, oligomerización, craqueo e isomerización, y (3) formación de aromáticos vía ciclación y transferencia de hidrógeno (Chen y Yan, 1986).

2.- CYCLAR. Se usa para la transformación de los gases licuados del petróleo (LPG) en aromáticos. El catalizador está formado por Ga₂O₃ sobre zeolita ZSM-5. Con este proceso se pueden obtener conversiones mayores del 65 % con selectividad a aromáticos mayores del 50 %. El catalizador se desactiva en un tiempo corto, y necesita ser regenerado en continuo mediante un sistema de lecho móvil. En la figura 2.3 aparece un diagrama de flujo del proceso, y en la figura 2.4 la distribución de productos aromáticos en función del alimento utilizado (Doolan y Pujado, 1989; Mowry y col., 1985).

3.- AROFORMING. Ha sido recientemente desarrollado por IFP y SALUTECH. Está diseñado para aromatizar un amplio rango de hidrocarburos alifáticos, desde LPG hasta naftas ligeras (Guisnet y col., 1992; Giannetto y col., 1994; Roosen y col., 1989; Mank y col., 1992). El catalizador es una zeolita con selectividad de forma, modificada con óxidos de metales. El proceso se basa en múltiples reactores tubulares de lecho fijo isoterms, de los cuales algunos están en reacción y otros en regeneración. La tecnología Aroforming se aplica tanto a grandes como a pequeñas unidades.

2.3.- APLICACIONES DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS.

Los hidrocarburos aromáticos son unos de los productos químicos más importantes en la Industria Petroquímica. De éstos, los que tienen mayor valor comercial son los compuestos BTX (benceno, tolueno y xilenos), que pueden ser utilizados además como componentes de las gasolinas para aumentar el número de octano de las mismas, llegando a menudo a representar alrededor de un 20 % del contenido de la gasolina.

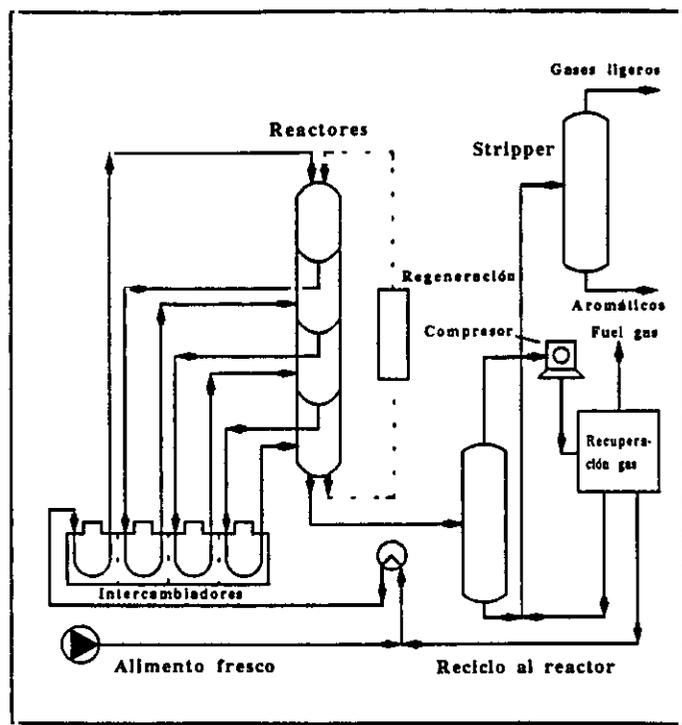


Figura 2.3. Diagrama de flujo del proceso Cyclar.

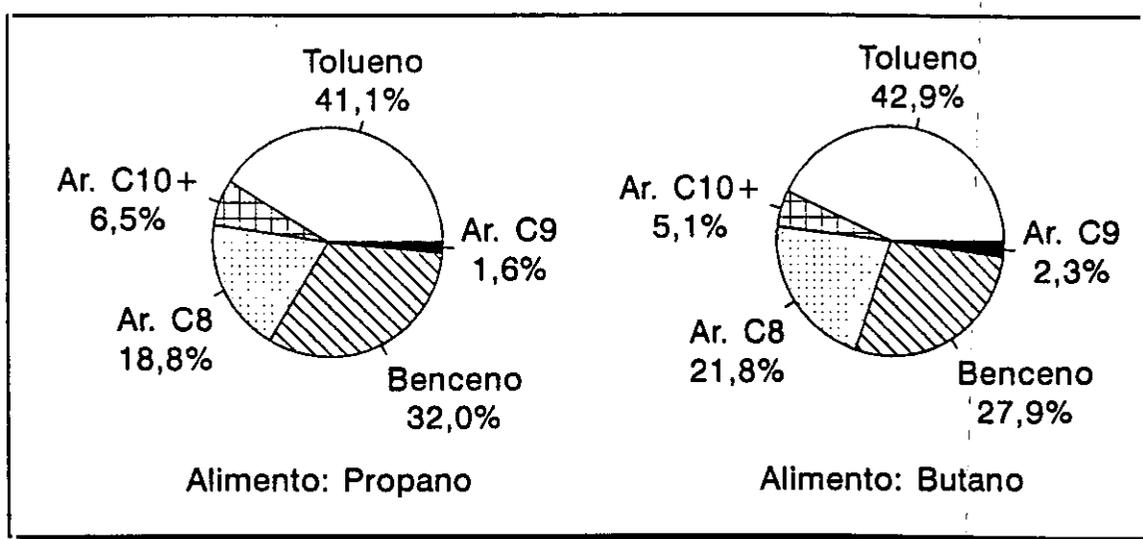


Figura 2.4. Distribución de hidrocarburos aromáticos obtenidos en el proceso Cyclar.

La mayor parte de los hidrocarburos aromáticos se obtienen por reformado catalítico de naftas. En el proceso de reformado catalítico, las naftas con bajo índice de octano, con puntos de ebullición entre 65 y 200 °C, se convierten en gasolinas con alto índice de octano

y una elevada concentración en aromáticos. Sin embargo, el reformado catalítico es incapaz de convertir hidrocarburos ligeros con cinco o menos átomos de carbono en aromáticos. Numerosas empresas han desarrollado procesos para producir BTX a partir de hidrocarburos ligeros, algunos de los cuales han sido citados en el punto anterior.

Trataremos a continuación el aprovechamiento químico de benceno, tolueno y xilenos.

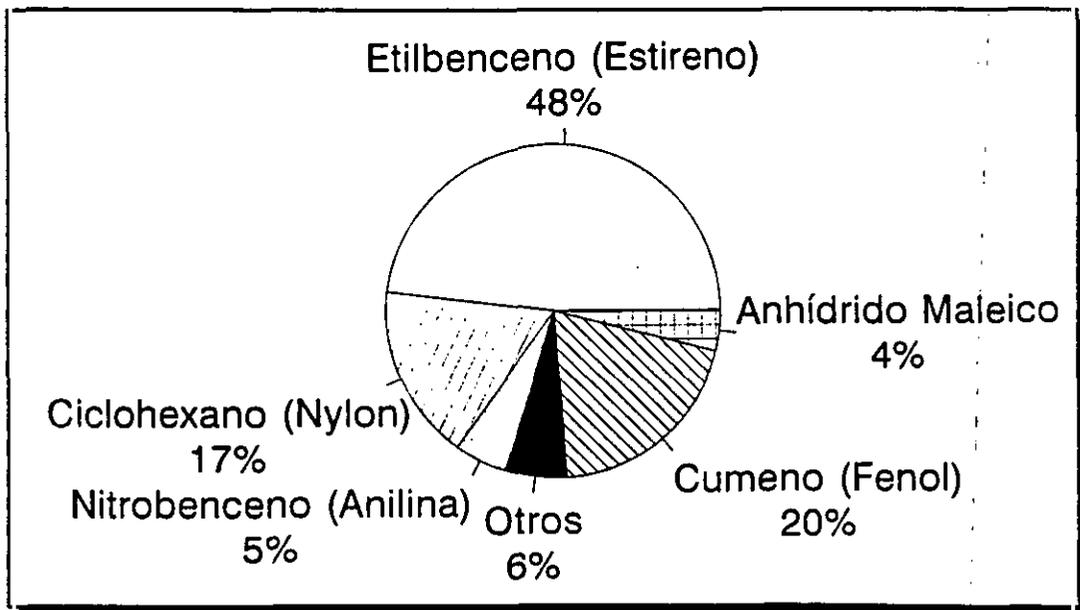


Figura 2.5. Distribución porcentual de usos del benceno.

i) Benceno.

El benceno es el hidrocarburo aromático de mayor importancia. Muchos compuestos químicos e intermedios se derivan de él por alquilación, cloración, nitración, oxidación e hidrogenación. Sin embargo, no puede polimerizarse. Otros derivados de él, como el estireno, sí pueden polimerizarse para producir plásticos o fibras. Aproximadamente el 50 % del benceno que se destina a usos químicos se utiliza para producir etilbenceno, que se convierte mayoritariamente en estireno. En la figura 2.5 se muestran los usos más importantes del benceno, y en la figura 2.6 aparecen sus derivados más interesantes desde el punto de vista industrial.

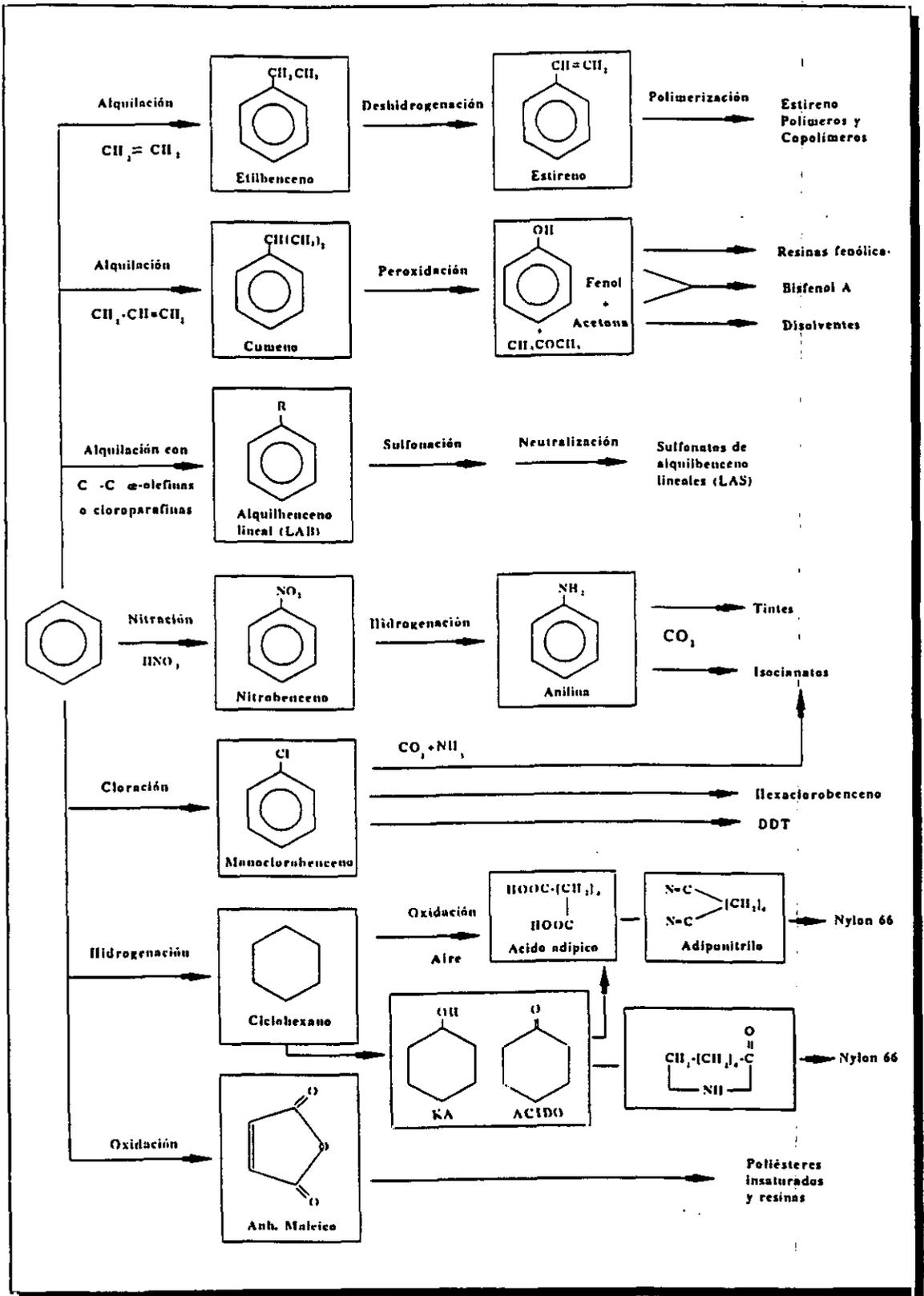


Figura 2.6. Principales derivados del benceno.

ii) Tolueno.

Este compuesto es el mayoritario en la distribución de productos aromáticos del reformado catalítico de naftas, como se muestra en la figura 2.7.

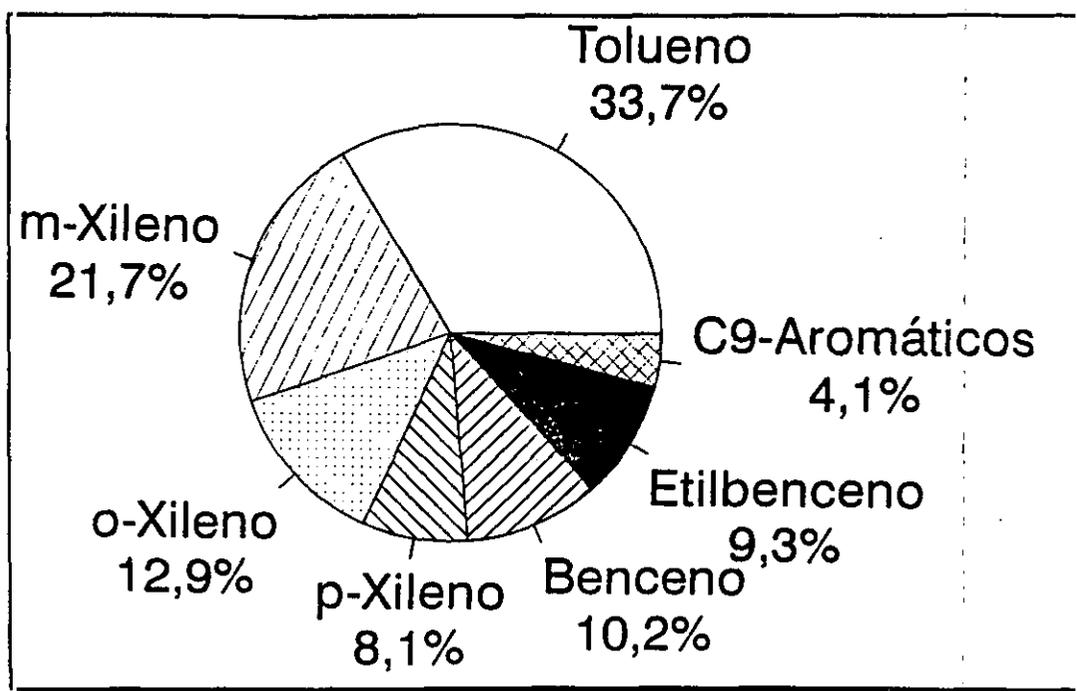


Figura 2.7. Distribución de hidrocarburos aromáticos en el reformado catalítico de naftas.

Constituye un importante componente de las gasolinas. Sin embargo, la mayor parte se desalquila para obtener benceno. Aproximadamente el 15 % se destina a síntesis química. Una elevada proporción se utiliza también como disolvente. En la figura 2.8 aparece la distribución porcentual de los usos del tolueno.

Es susceptible, como el benceno, de sustitución por agentes electrofílicos. Puede ser nitrado a trinitrotolueno, un excelente explosivo, o a 2,4- y 2,6-dinitrotolueno como intermedios importantes en la producción de poliuretano. También puede ser oxidado a ácido benzoico. En la figura 2.9 aparecen los compuestos químicos más importantes que se obtienen a partir del tolueno.

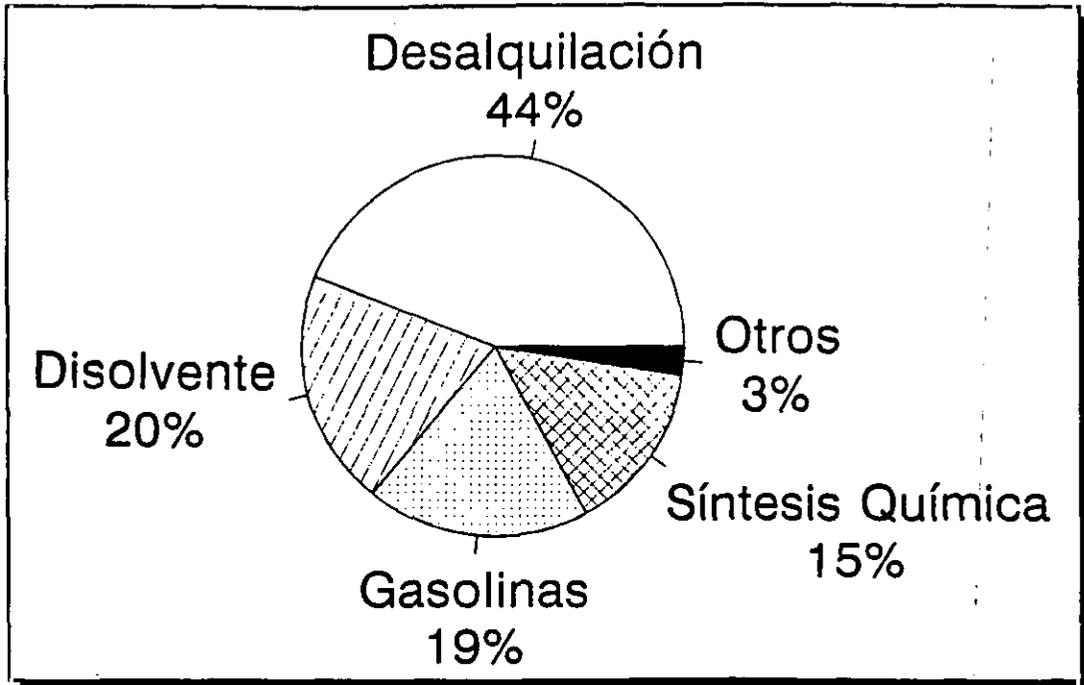


Figura 2.8. Distribución porcentual de los usos del tolueno.

iii) Xilenos.

En la figura 2.10 aparece la distribución porcentual aproximada de las diferentes aplicaciones de los xilenos. Las correspondientes a los isómeros por separado representan un 75 % del total, mientras que el volumen de las aplicaciones del p-xileno es cuatro veces superior al de los otros dos isómeros en conjunto. La mezcla de xilenos también forma parte importante en las gasolinas y se usa como disolvente.

La separación del o-, m- y p-xileno es la clave de su uso químico. Esta separación ya difícil, pues los puntos de ebullición del m- y p-xileno sólo se diferencian en 0.7 °C, se complica aún más si hay etilbenceno presente. Este tiene un punto de ebullición sólo 2.2 °C menor que el p-xileno, y 2.9 °C por debajo del m-xileno. Por ello, la separación de etilbenceno de los xilenos se lleva a cabo comercialmente usando una columna con más de 300 pisos y una elevada razón de reflujo.

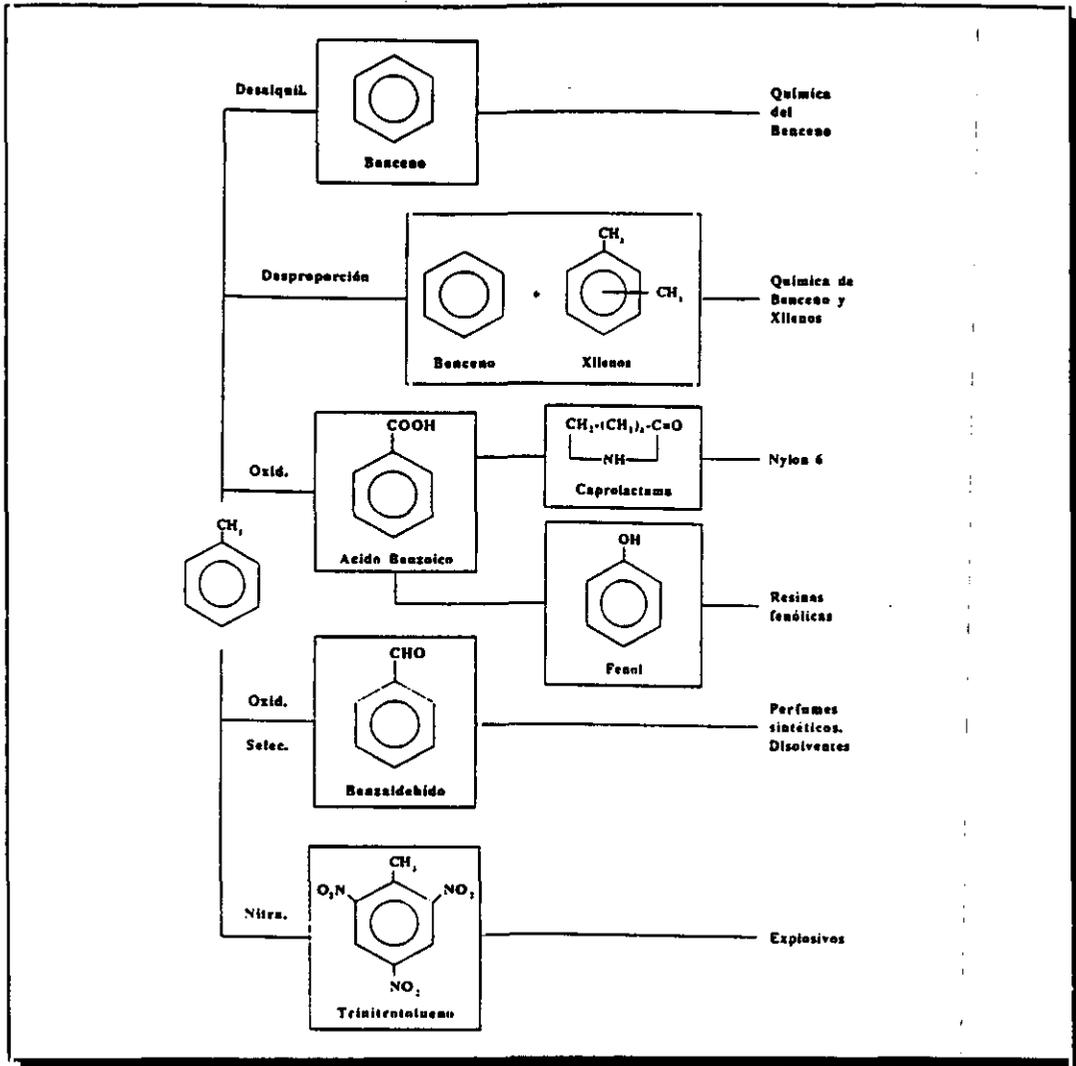


Figura 2.9. Principales derivados del tolueno.

Ya que el p-xileno es el isómero más importante para utilización química, se han desarrollado varios métodos de separación para obtener p-xileno de grado químico, como cristalización fraccionada y adsorción selectiva. Asimismo se han puesto en marcha procesos de síntesis selectiva hacia este isómero, como la alquilación de tolueno con metanol y la desproporción de tolueno, utilizando nuevos catalizadores basados en la zeólita ZSM-5.

En la figura 2.11 aparecen los usos químicos más importantes de los xilenos.

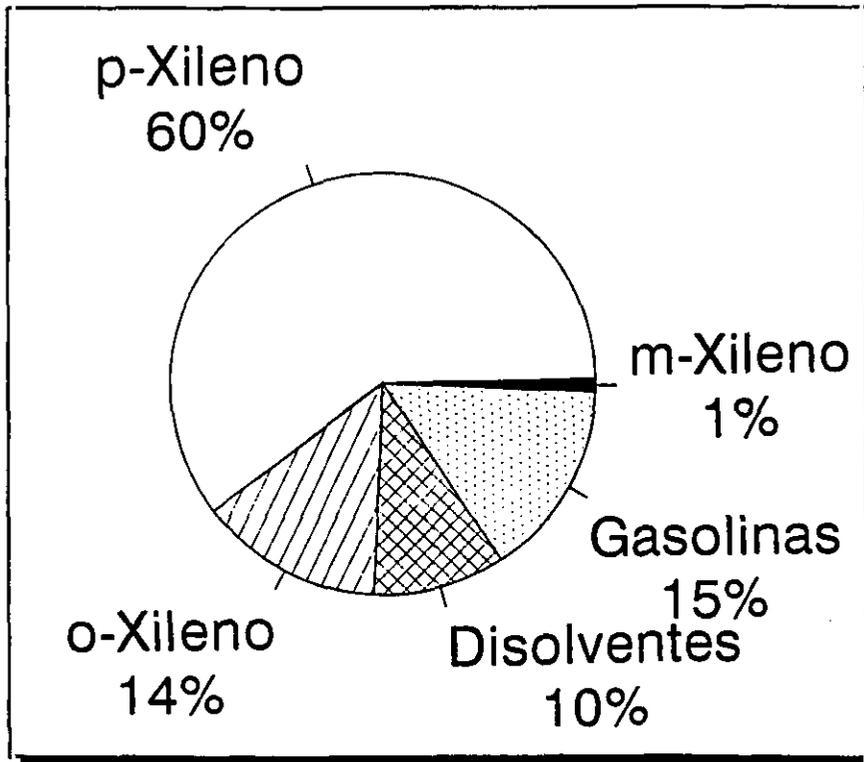


Figura 2.10. Distribución porcentual de usos de los xilenos.

2.4.- ZEOLITAS.

Las zeolitas son polímeros inorgánicos complejos constituidos por una red tridimensional de estructuras tetraédricas (TO_4) en las que el átomo T se encuentra en el centro, y los átomos de oxígeno en los vértices. Los átomos T puede ser trivalentes (por ejemplo Al, B o Ga), tetravalentes (como Ge o Si) o pentavalentes (P). Los átomos T se unen entre sí a través de los átomos de oxígeno para dar lugar a unidades estructurales que a su vez se unen por las aristas para dar primero cadenas y luego planos estructurales que forman la estructura tridimensional definitiva.

Se han descubierto 34 tipos de zeolitas naturales en suficiente cantidad y pureza (Barrer, 1968; Breck, 1974; Meier y Olson, 1978; Meier, 1979), y se han sintetizado artificialmente más de 150 tipos de zeolita. En la tabla 2.2 se reflejan algunas de las ventajas que las zeolitas sintéticas presentan frente a las naturales.

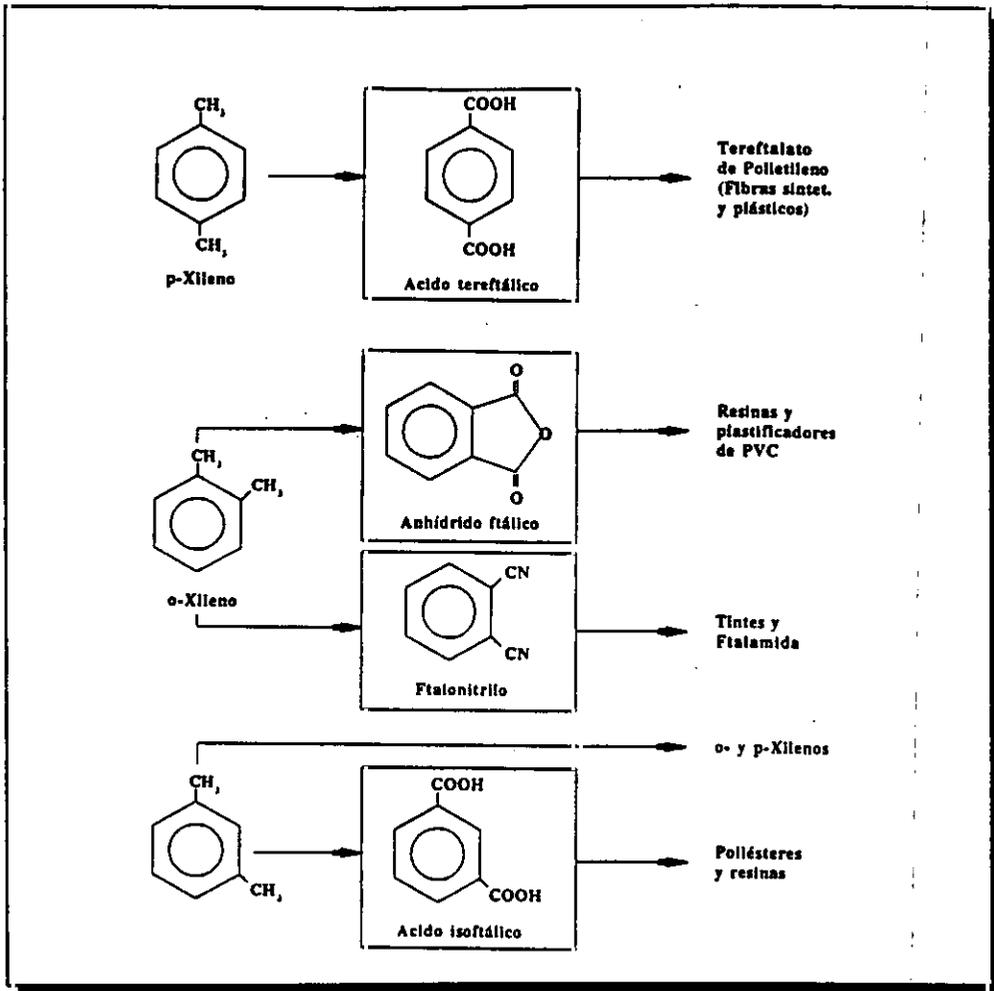


Figura 2.11. Principales derivados de los xilenos.

El tamaño de los poros de las zeolitas viene determinado por el número de unidades tetraédricas requeridas para formar el anillo característico del poro. Existen tres grupos en función del número de tetraedros en el anillo: 8, 10 y 12. En la tabla 2.3 aparecen las propiedades de algunas de ellas.

En el grupo de sistemas con anillos de 8 tetraedros están incluidas las zeolitas denominadas de "poro pequeño", como la zeolita A, erionita, chabacita, ZSM-34, zeolita alfa, etc. También se encuentran en este grupo algunos metalofosfatos como los ALPO, SAPO, TAPO, MeAPO, etc.). La forma de los anillos varía de circular a elíptica. Por ejemplo, la zeolita A tiene aperturas circulares mientras que en la erionita son elípticas.

Tabla 2.2. Comparación entre zeolitas naturales y sintéticas.

PROPIEDAD	ZEOLITAS NATURALES	ZEOLITAS SINTETICAS
Variedad	Sólo existen 34 especies: Chabacita, philliscita, etc.	Existen innumerables variedades de bajo coste de fabricación.
Pureza	Presentan numerosas impurezas.	Se fabrican puras.
Tamaño de poro	Limitado. No adsorben moléculas de volumen mayor que n-parafinas.	De 3 a 10 Å pueden fabricarse con el tamaño de poro deseado.
Volumen de poros	Limitado. Sólo la chabacita y la enmita tienen gran volumen de poros.	Gran volumen de poros 10.2 a 0.3 cm ³ /g.
Actividad catalítica	Limitada por el tamaño de poros e impurezas.	Muy elevada.

Los miembros de este grupo adsorben moléculas de cadena estrecha, como las n-parafinas y olefinas, y alcoholes primarios. Los sistemas de canales de estas zeolitas contienen grandes cavidades interconectadas, que son de mayor tamaño que las ventanas que las conectan. Esta estructura es la responsable de la desactivación o formación de coque en los catalizadores ácidos.

Las zeolitas conocidas como de "poro medio" son las que forman el grupo de sistemas con anillos de 10 tetraedros. Las más conocidas son la ZSM-5 (Kokotailo y col., 1978a), y la ZSM-11 (Kokotailo y col., 1978b), que se conocen como pentasil¹, la Theta-1 (Barri y col., 1984), que es isoestructural con la ZSM-22 (Kokotailo y col., 1985), la ZSM-23 (Rohrman y col., 1985) y la ZSM-48 (Schlenker y col., 1985).

Excepto la laumontita, el resto de las zeolitas pertenecientes a este grupo son sintéticas. Su red estructural contiene anillos de 5 oxígenos y son más silíceas que las zeolitas conocidas con anterioridad. Estas zeolitas pueden ser sintetizadas con predominancia de

¹ El término pentasil fue definido por Kokotailo y Meier (1980) como una familia de zeolitas que tienen estructura similar a la ZSM-5 y la ZSM-11 como sus dos últimos miembros. Estas estructuras están formadas por unión de cadenas de anillos de 5 miembros que constituyen unidades secundarias.

sílice, y sólo con pequeñas concentraciones de aluminio u otros átomos. Por lo tanto, estas zeolitas pueden ser consideradas como "silicatos" con sustitución en la red por pequeñas cantidades de aluminio y otros elementos (Dwyer y Jenkins, 1976).

Tabla 2.3. Estructura porosa de algunas zeolitas.

Código	Nombre	Sistema de poro	Dimensiones de poro (Å)
BIK	Bikitaita	8	3.2 x 4.9
BRE	Brewsterita	8	2.3 x 5.0
CHA	Chabacita	8	3.6 x 3.7
DAC	Dachiardita	10; 8	3.7 x 6.7; 3.6 x 4.8
EAB	TMA-E(AB)	8	3.7 x 4.8
EDI	Edingonita	8	3.5 x 3.9
EPI	Epistilbita	10; 8	3.2 x 5.3; 3.7 x 4.4
ERI	Erionita	8	3.6 x 5.2
FAU	Faujasita (X, Y)	12	7.4
FER	Ferrierita	10; 8	4.3 x 5.5; 3.4 x 4.8
GME	Gmelinita	12; 8	7.0; 3.6 x 3.9
HEU	Heulandita	10; 8	4.0 x 5.5; 4.4 x 7.2
KFI	ZK-5	8	3.9
LTA	Linde Tipo A	8	4.1
LTL	Linde Tipo L	12	7.1
MAZ	Mazzita	12	7.4
MEL	ZSM-11	10	5.1 x 5.5
MFI	ZSM-5	10	5.4 x 5.6; 5.1 x 5.5
MOR	Mordenita	12; 8	6.7 x 7.0; 2.9 x 5.7
OFF	Oferita	12; 8	6.4; 3.6 x 5.2
PAU	Paulingita	8	3.9
RHO	Rho	8	3.9 x 5.1
STI	Estilbita	10; 8	4.1 x 6.2; 2.7 x 5.7

Entre las zeolitas de este grupo, sólo la ZSM-5 y la ZSM-11 tienen un sistema bidireccional de canales que se cruzan, a diferencia de las demás que tienen canales unidireccionales.

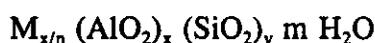
El tercer grupo lo forman aquellas zeolitas que tienen un sistema de poros dual, es decir, que tienen canales que se cruzan con anillos de 12 y 8 oxígenos, o 10 y 8. En este grupo se encuentran, por ejemplo, la dachiardita, epistilbita, ferrierita, Linde T, mordenita, offerita, estilbita y ZSM-35.

Como catalizadores ácidos, las zeolitas con canales conectados de diferentes tamaños, se desactivan rápidamente por formación de coque. La estructura con tamaños de poros y con cavidades internas grandes conlleva una desactivación mucho más rápida que en el caso de las zeolitas de poro pequeño o mediano. Sin embargo, algunas de ellas se utilizan como catalizadores, como el caso de la offerita en el craqueo de parafinas (Chen, 1984).

2.4.1.- Zeolita ZSM-5.

La unidad estructural de la zeolita ZSM-5 está formada por 12 unidades fundamentales (átomos T) (figura 2.12 a). La unión de unidades estructurales conduce a las cadenas (fig. 2.12 b) cuyas caras son pentágonos (familia pentasil), dando lugar a la estructura tridimensional (fig. 2.12 c) con canales constituidos por anillos de 10 tetraedros. En la figura 2.12 d) se presentan los dos sistemas de canales de la zeolita ZSM-5, uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica (0.55 x 0.51 nm) y otro sinusoidal de sección prácticamente circular (0.54 x 0.56 nm) que discurre en la dirección (001) (Bhatia y col.; 1989-90).

Estas zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula empírica general:



siendo M un catión metálico de valencia n, m el número de moléculas de agua por celdilla unidad, x e y el número total de tetraedros por celdilla unidad. La estructura se puede comparar con la del gel de sílice, con sustituciones de algunos átomos de silicio por átomos de aluminio, lo que provoca un exceso de carga negativa que debe ser contrarrestada por la presencia de un catión M. Por ello, las zeolitas tienen una capacidad de intercambio iónico tanto mayor cuanto más elevado es su contenido en aluminio.

La elevada relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 es responsable de propiedades como la estabilidad térmica y el carácter hidrófobo, aunque desde el punto de vista industrial

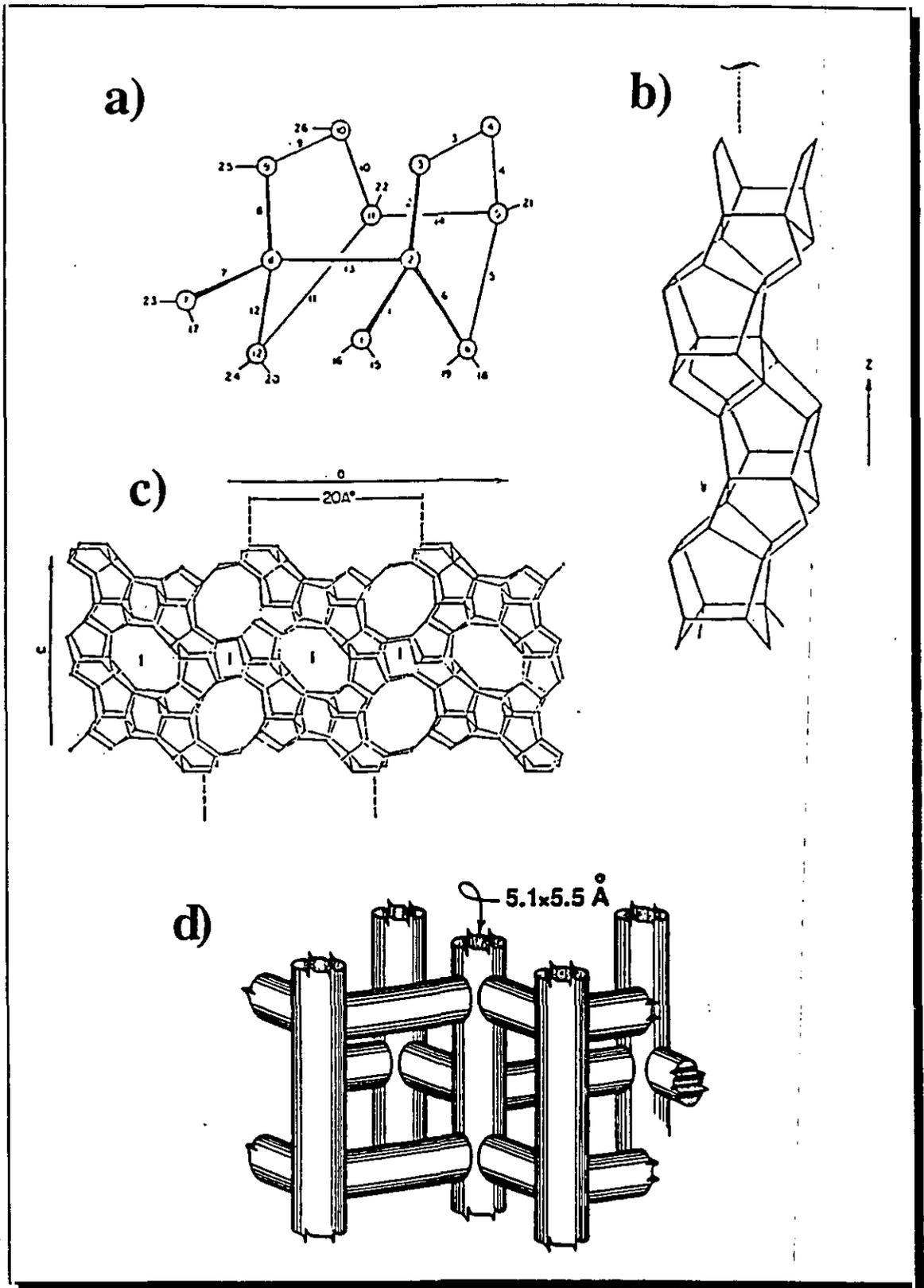


Figura 2.12. Estructura de la zeolita ZSM-5. a) Unidad estructural. b) Formación de las cadenas. c) Planos estructurales. d) Sistema de canales.

resultan más interesantes las relacionadas con su utilización como catalizador ácido: actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

En la tabla 2.4 (Chen y Degnan, 1988) aparece el consumo de zeolita ZSM-5 para los distintos procesos catalíticos, y en la tabla 2.5 los principales procesos en los que se utiliza esta zeolita (Serrano, 1990). Las principales aplicaciones de las zeolitas son el craqueo catalítico en lecho fluidizado, hidrocrqueo, reformado, isomerización C₅/C₆, desparafinado, producción de combustibles sintéticos, isomerización de xilenos, desproporción de tolueno, síntesis de etilbenceno, p-etiltolueno y p-metilestireno, alquilación de tolueno con metanol, síntesis de olefinas a partir de metanol, reducción de NO_x y síntesis de otros compuesto químicos (Corma, 1992; Chen y Degnan, 1988).

Su actividad depende de la naturaleza del catión que compensa el exceso de carga negativa provocada por la presencia de átomos de Al, ya que cuanto mayor es la relación carga/diámetro del catión, mayor es la acidez de la zeolita (Blanes, 1982). Por ello se utiliza en su forma protónica, ya que el protón le proporciona un fuerte carácter ácido.

Tabla 2.4. Consumo de zeolita ZSM-5 para procesos catalíticos (Gg).

Proceso catalítico	Uso mundial	U.S.	Europa Occ.	Otros
Craqueo catalítico*	300	165	50	85
Hidrocrqueo*	2.7	1.3	0.3	1.1
Otros (Isom., desparaf., etc.)*	1.1	0.6	0.3	0.2
Comb. sintéticos	< 0.1	-	-	0.1
Petroquímica	< 0.5	< 0.2	< 0.2	< 0.1
Reducción NO _x	< 0.5	-	< 0.2	< 0.3

* Hoffman, H. L., 1978.

Tabla 2.5. Aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5.

Refino de Petróleo	Petroquímica	Combustibles sintéticos
Desparafinado de destilados (MDDW)	Isomerización de xilenos (MVPI,	Conversión de metanol en
Desparafinado de aceites (MLDW)	MLPI, MHTI)	gasolinas (MTG)
Conversión de olefinas en gasolina	Desproporción de tolueno (MTDP)	Conversión de metanol en
(MOGD)	Síntesis de etilbenceno (MEB)	olefinas (MTO)
FCC	Síntesis de p-etiltolueno (PET)	

Todos los procesos que tienen lugar en catálisis heterogénea ocurren según una secuencia de etapas que llevan a los reaccionantes desde la mezcla de reacción, a través de la estructura porosa del catalizador, hasta un centro activo. En el centro activo se produce la adsorción del reactivo, reacción en la superficie y desorción del producto. Este debe hacer el camino inverso hasta llegar de nuevo a la mezcla de reacción. Cualquiera de los pasos que ocurren en el interior de la zeolita puede dar origen a diferentes tipos de selectividad de forma (Chen y col., 1986; Maxwell, 1987; Chen y col., 1989; Hölderich y col., 1988), destacando fundamentalmente aquellos que implican restricciones sobre el proceso difusional, y aquellos que atañen a impedimentos durante la etapa de reacción. Estos tipos son los siguientes (Ramõa, 1992):

Proceso difusional: Selectividad hacia reactivos.
 Selectividad hacia productos.
 Efecto de cavidad.
 Control de tráfico molecular.

Reacción: Selectividad del estado de transición.
 Efecto de concentración.

El primer tipo de selectividad de forma está relacionado con la facilidad con que las especies involucradas en el mecanismo de reacción se mueven en el interior de la estructura. La selectividad, en este caso, se obtendrá a costa de fuertes limitaciones

difusionales de las especies a excluir, existiendo normalmente un efecto colateral de disminución de la actividad global. Estas limitaciones pueden imponerse sobre los reactivos, que permiten la transformación selectiva de ciertas especies, o sobre los productos de reacción, permitiendo una selección, con mayor o menor eficacia, de los compuestos pretendidos de entre una gama de posibles productos. Un caso típico es la desproporción de tolueno, donde los productos (xilenos) presentan dimensiones diferentes, pudiéndose obtener preferencialmente el isómero para, con un tamaño más pequeño, debido a la mayor facilidad que presenta éste para moverse por los canales de la zeolita.

Una estructura porosa tiene también otras formas de influir en la difusión de las moléculas en su interior (efecto de cavidad y control de tráfico molecular). El efecto de cavidad es esencialmente importante en moléculas lineales, cuya difusividad no varía de forma constante con la compresión de la molécula. El efecto de control de tráfico molecular puede ser importante en zeolitas que poseen canales de tamaños diferentes. En estos casos es posible que el movimiento de las moléculas pequeñas se restrinja a los canales con menores dimensiones, por donde las moléculas de grandes dimensiones no pueden circular, reservándose los canales mayores a la circulación de éstas últimas.

Otros efectos secundarios, tales como gradientes eléctricos o curvatura de la superficie (Derouane, 1987), pueden influir significativamente en la selectividad en el caso de moléculas con diferente polaridad, pudiendo este tipo de efectos llegar a tener gran importancia, sobre todo en el caso de química fina y síntesis orgánica.

La selectividad del estado de transición ocurre cuando una o varias reacciones no pueden tener lugar en el interior de la zeolita por transcurrir a través de intermedios voluminosos más grandes que el tamaño de los poros y canales de la estructura. La figura 2.13 muestra los tres tipos de selectividad más comunes que ocurren en la zeolita ZSM-5.

La desactivación de las zeolitas puede ser causada por:

- Formación de depósitos carbonosos, que se acumulan en la superficie o bloquean los poros.

- Adsorción selectiva de productos indeseables que envenenan los centros activos.
- Sinterización con cambios en la estructura y en el área superficial del catalizador.

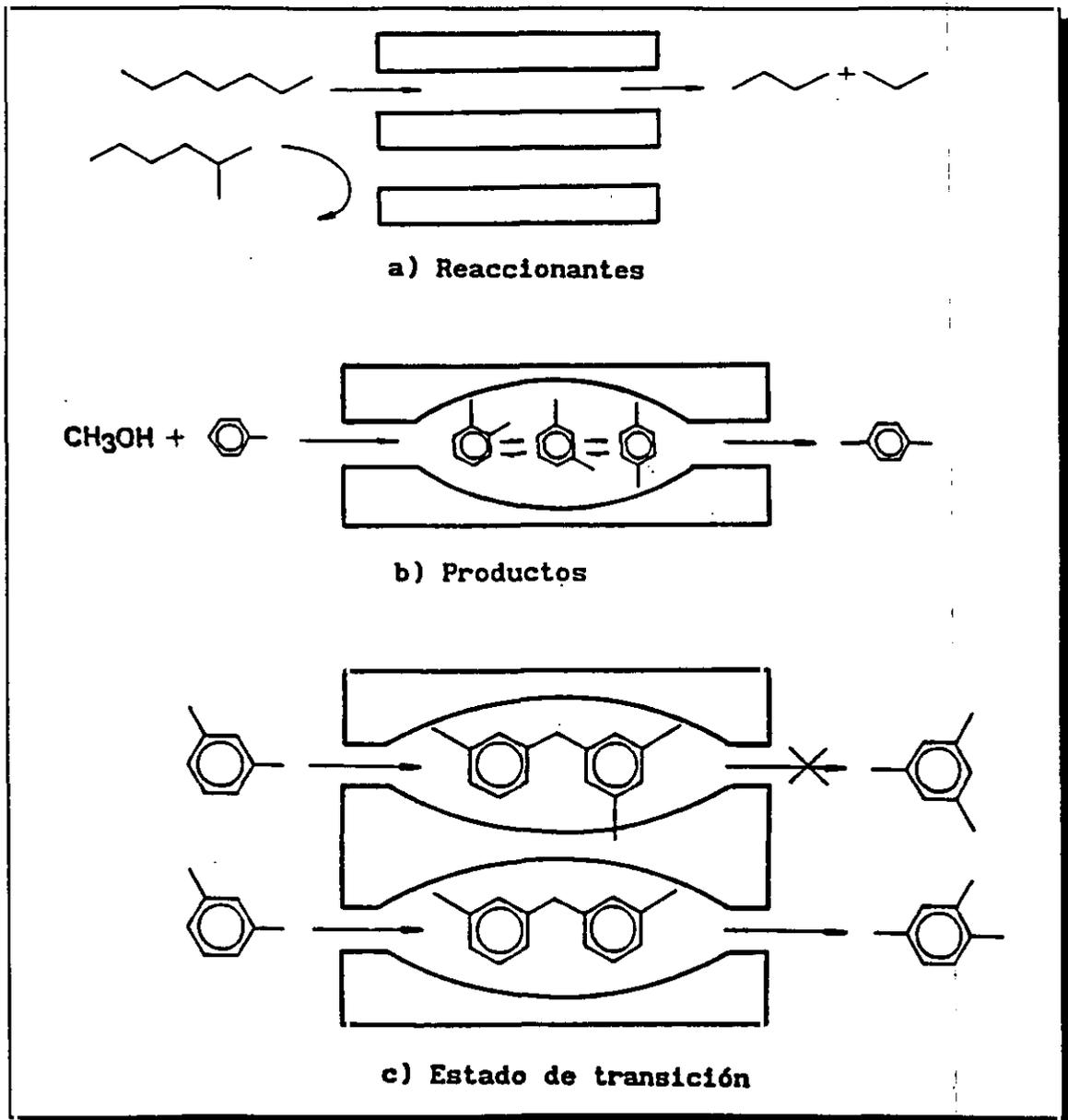


Figura 2.13. Selectividad de forma de la zeolita ZSM-5.

De estas tres, suele ser la primera de ellas la causa más importante de la pérdida de actividad.

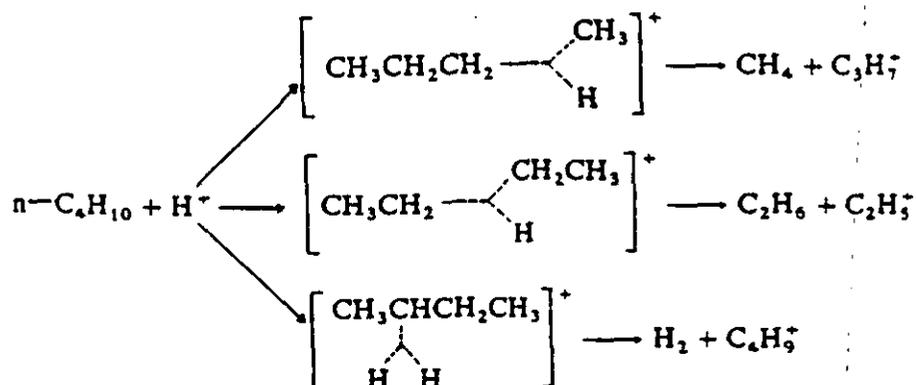
Los hidrocarburos aromáticos presentes en el alimento o producidos durante la reacción son la principal fuente de formación de coque. Los compuestos aromáticos pesados formados en las zeolitas de poro grande, como la X y la Y, no pueden escapar fácilmente y condensan para formar coque, lo que significa una rápida desactivación. Sin embargo, las zeolitas de poro medio como la ZSM-5, inhiben la formación de coque, ya que sus cavidades admiten sólo compuestos aromáticos monocíclicos. Además, su estructura de canales interconectados en las tres direcciones hace que el bloqueo de un poro no produzca la desactivación de todos los centros activos situados en el mismo (Dejaifve y col., 1981). Además, la selectividad del estado de transición impide que se formen en el interior de los poros moléculas voluminosas capaces de obstruir dichos poros (Rollman y Walsh, 1982).

2.5.- MECANISMO DE LA REACCION DE DESHIDROCICLODIMERIZACION DE N-BUTANO.

2.5.1.- Reacción sobre HZSM-5.

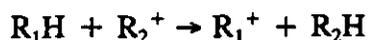
El mecanismo de aromatización de n-butano sobre catalizadores ácidos como las zeolitas HZSM-5 implica las siguientes etapas: deshidrogenación para dar olefinas, oligomerización de estas olefinas, ciclación de los oligómeros formados a naftenos, deshidrogenación de los naftenos a aromáticos, e isomerización, alquilación y desalquilación de aromáticos.

La primera etapa de deshidrogenación, en niveles de conversión bajos, sigue un mecanismo de activación de butano vía iones carbenio (Ono y Kanae, 1991a; Ono y Kanae, 1991b; Sendoda y Ono, 1988; Sirokman y col., 1986; Kitagawa y col., 1986; Gnep y col., 1987; Gnep y col., 1988; Haag y Dessau, 1984), de acuerdo con el esquema de reacciones de la página siguiente. Los iones carbenio formados, $C_3H_7^+$, $C_2H_5^+$ y $C_4H_9^+$, pueden perder un protón para formar bien las olefinas correspondientes (propileno, etileno y buteno, respectivamente), o bien, directamente oligómeros mediante polimerización iónica de olefinas.

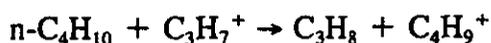


La contribución de cada una de las tres reacciones puede calcularse a partir de las selectividades hacia metano, etano e hidrógeno (Ono, 1992; Olah y col., 1971; Olah y col., 1973; Shigeishi y col., 1991). Las selectividades extrapoladas a una conversión del cero por ciento indican que las velocidades de las tres reacciones guardan una relación de 42:38:20. Esto indica que la ruptura de los enlaces C-C prevalece frente a la de los enlaces C-H.

Sin embargo, a niveles de conversión mayores, las selectividades hacia metano, etano e hidrógeno decrecen. Si estas tres reacciones fueran las únicas rutas de activación de butano, las selectividades hacia los tres productos deberían permanecer constantes. Por ello, debe existir otro mecanismo de activación de butano a mayores conversiones. Los elevados rendimientos en propano que se obtienen con la zeolita HZSM-5 se pueden explicar mediante un segundo mecanismo, denominado de transferencia de hidrógeno,



por ejemplo:

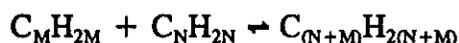


El ion dimetilcarbenio, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$, parece ser la especie activa predominante, y se produce a través de dimerización de alquenos, isomerización y craqueo, además de por el primer mecanismo. Si la activación del n-butano transcurre por este segundo mecanismo, no se forman metano, etano e hidrógeno, y por ello sus selectividades disminuyen.

La proporción en que participa cada mecanismo puede estimarse a partir de las selectividades hacia los diferentes productos en dos niveles diferentes de conversión. El primer mecanismo se produce en niveles de conversión muy bajos, independiente de la presión de n-butano. Al aumentar la conversión, el mecanismo de transferencia de hidrógeno comienza a ser significativo, aumentando su contribución al hacerlo la conversión. Esta contribución es más significativa a presiones altas de n-butano (Ono y Kanae, 1991a).

La segunda etapa del mecanismo es la dimerización de las olefinas formadas en la etapa anterior. Esta dimerización puede proceder por varias vías. La más importante es la dimerización catalizada por los centros ácidos de la zeolita. Los dímeros identificados por espectroscopía de masas son 2,3- y 2,5-dimetilhexadienos, metilheptenos y dienos, y naftenos con estructura de polialquilciclopentanos y ciclohexanos (Csicsery, 1970a y b).

Esta dimerización de olefinas transcurre mediante la adsorción de la olefina sobre un centro ácido, para dar lugar a un carbocatión. La reacción de dicho carbocatión con una olefina presente en el medio origina un carbocatión de mayor número de átomos de carbono, el cual, por desorción produce una olefina líquida. Siguiendo este esquema de reacciones, cualquier olefina presente en el medio daría lugar a la reacción:

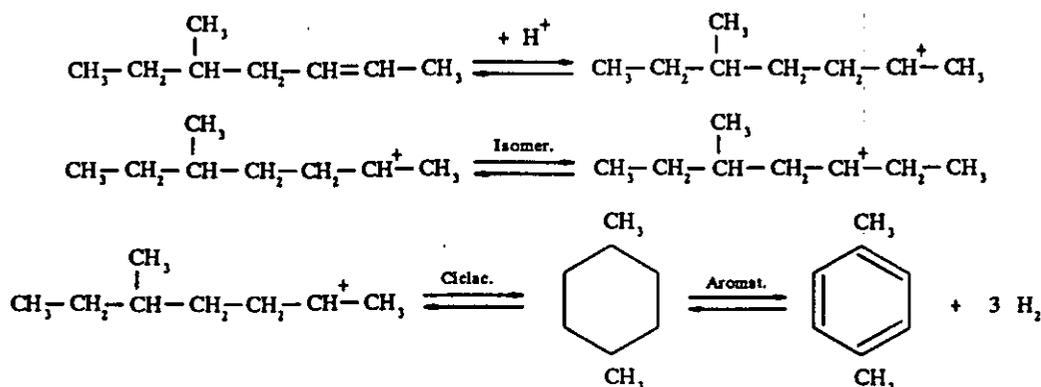


El hecho de que los productos detectados sean los anteriormente descritos se debe a la peculiar estructura de la zeolita ZSM-5, que tiene un diámetro de poro máximo de 5.6 Å, lo que en la práctica se traduce en la imposibilidad de formar hidrocarburos con un número de átomos (N+M) superior a 12.

En una tercera etapa del mecanismo, los dímeros formados pueden convertirse en aromáticos, siguiendo el mecanismo propuesto en bibliografía (Venuto, 1968; Venuto, 1971; Ipatieff, 1976; Poustma, 1976).

El proceso transcurre por adsorción de una molécula de olefina sobre un centro ácido de la zeolita. El carbocatión formado sufre reacciones de isomerización, ciclación y

aromatización, con eliminación de hidrógeno, que conducen a la formación del correspondiente hidrocarburo aromático.



En la figura 2.14 aparecen los diferentes carbocationes, con sus olefinas precursoras, y los distintos hidrocarburos aromáticos que se forman por reacción entre ellos. Asimismo en la tabla 2.6 se muestran las diferentes combinaciones de olefinas necesarias para formar los hidrocarburos aromáticos (Dejaifve y col., 1980). Finalmente, los hidrocarburos aromáticos formados pueden sufrir una serie de reacciones como isomerización, transferencia de grupos (alquilación y desalquilación), desproporción, etc. que dan lugar a otros hidrocarburos aromáticos diferentes.

2.5.2.- Reacción sobre Zn/HZSM-5, Ga/HZSM-5 y Pt/HZSM-5.

El mecanismo de deshidrociclodimerización de n-butano sobre estos catalizadores sigue las mismas etapas que en el caso de la zeolita HZSM-5, diferenciándose únicamente en las etapas en las que hay desprendimiento de hidrógeno (deshidrogenación y aromatización).

En el caso de Zn/HZSM-5 y Ga/HZSM-5, los productos principales, extrapolando a niveles de conversión del cero por ciento, son hidrógeno y butenos. Al contrario que en el caso de la zeolita HZSM-5, las selectividades hacia metano y etano son bajas, indicando que la contribución de los centros ácidos a la activación del butano es pequeña (Ono y Kanae, 1991b). La formación de isobutano e hidrocarburos aromáticos, presentes en los productos

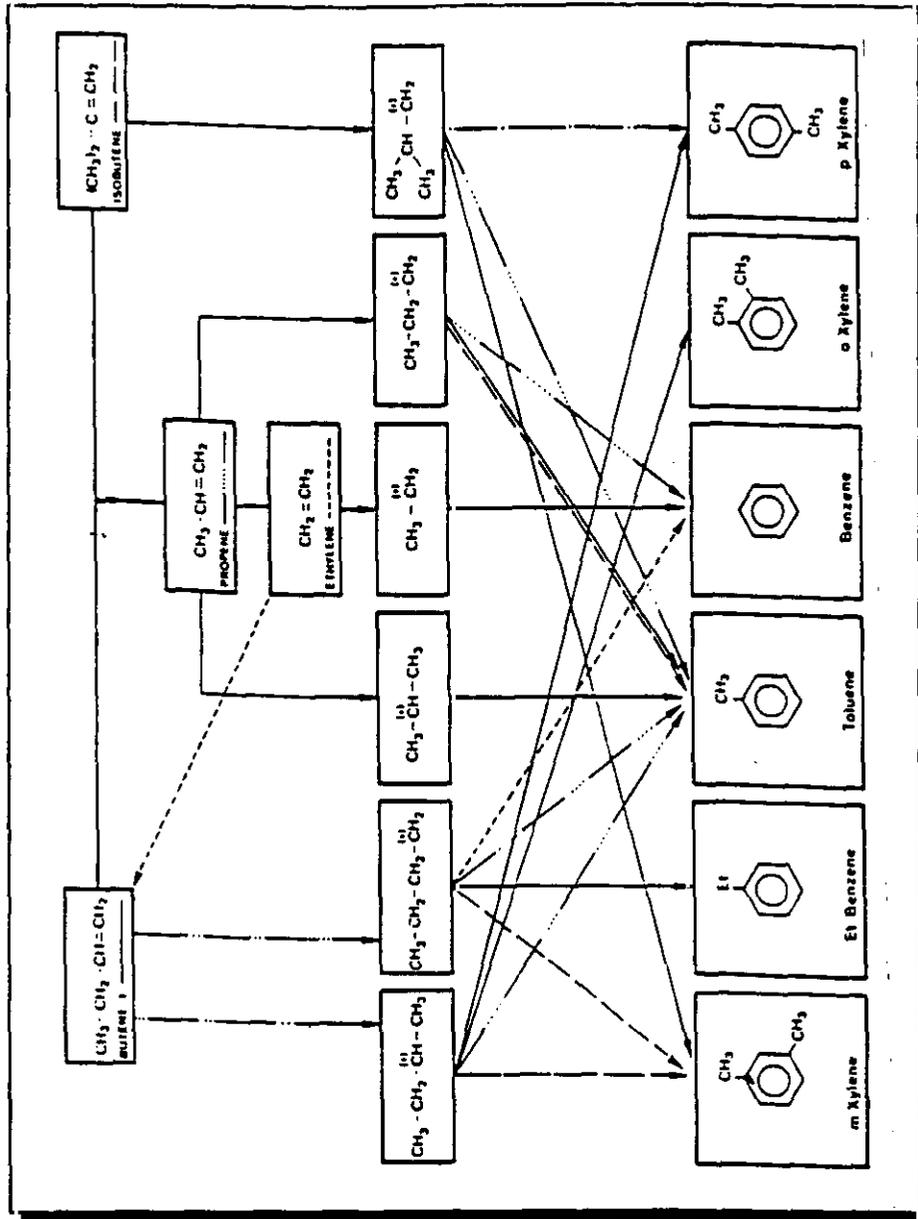


Figura 2.14. Formación de hidrocarburos aromáticos a partir de olefinas y sus correspondientes carbocationes.

de reacción, sugiere que los productos iniciales sufren reacciones secundarias antes de abandonar los poros del sistema Zn/HZSM-5 o Ga/HZSM-5. El isobutano se puede formar por un mecanismo de transferencia de hidrógeno a partir de butenos, y el hidrógeno como subproducto de reacciones de aromatización.

Tabla 2.6. Posibles combinaciones entre olefinas para la formación de hidrocarburos aromáticos.

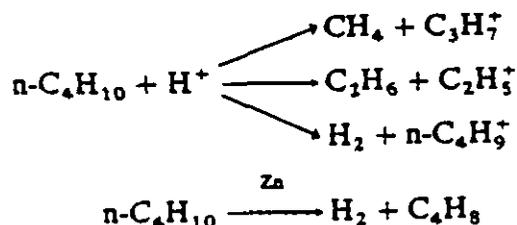
AROMATICOS	OLEFINAS							
	Eileno	Propileno	1-Buteno	i-Buteno	1-Penteno	2-Penteno	2-Me-1-buteno	3-Me-1-Buteno
Benceno	1-Buteno	Propileno	Eileno	-	-	-	-	-
Tolueno	1-Penteno	1-Buteno	Propileno	Propileno	Eileno	Eileno	Eileno	Eileno
	2-Me-1-Buteno	1-Buteno						
Etilbenceno	-	1-Penteno	1-Buteno	-	Propileno	-	-	-
		2-Penteno						
o-xileno	-	1-Penteno	1-Buteno	-	-	Propileno	Propileno	-
		2-Me-1-Buteno						
		3-Me-1-Buteno						
m-xileno	-	1-Penteno	i-Buteno	1-Buteno	Propileno	Propileno	Propileno	Propileno
		3-Me-1-Buteno						
p-xileno	-	2-Me-1-Buteno	1-Buteno	i-Buteno	-	-	-	Propileno
1,2,4-3Me-benceno	-	-	1-Penteno	2-Me-1-Buteno	-	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno
			3-Me-1-Buteno	3-Me-1-Buteno			1-Buteno	
1,2,3-3Me-benceno	-	-	2-Me-1-Buteno	-	-	-	1-Buteno	-
1,3,5-3Me-benceno	-	-	-	1-Penteno	-	1-Buteno	-	-
				2-Penteno				
o-et-tolueno	-	-	1-Penteno	-	1-Buteno	1-Buteno	-	-
			2-Penteno					
m-et-tolueno	-	-	3-Me-1-Buteno	1-Penteno	1-Buteno	-	-	1-Buteno
			1-Penteno	2-Penteno				
			2-Penteno					
p-et-tolueno	-	-	2-Penteno	-	1-Buteno	-	1-Buteno	-
			2-Me-1-Buteno					
n-propil-benceno	-	-	1-Penteno	-	1-Buteno	-	-	-
i-propil-benceno	-	-	3-Me-1-Buteno	-	1-Buteno	-	-	1-Buteno
1245-Dureno	-	-	-	-	-	1-Penteno	1-Penteno	-
						2-Penteno	2-Penteno	
1235-Dureno	-	-	-	-	-	2-Me-1-Buteno	3-Me-1-Buteno	-
						3-Me-1-Buteno		
1234-4Me-benceno	-	-	-	-	-	-	2-Me-1-Buteno	-

Por otra parte, el rendimiento en propano es menor cuando la reacción se produce sobre Zn/HZSM-5 o Ga/HZSM-5 que sobre HZSM-5. La diferencia entre estos catalizadores y la zeolita HZSM-5 es la fuerza ácida, que disminuye al introducir cationes de Zn o Ga en el catalizador (Ono y col., 1988).

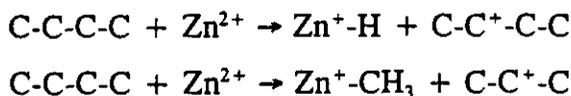
Ya que la contribución de la transferencia de hidrógeno es pequeña (puesto que de lo contrario la proporción de propano en el producto de reacción sería elevada, como se comentó en el mecanismo de reacción sobre HZSM-5), el modo de activación del butano no

debe cambiar significativamente con la conversión. Por ello, la activación del butano está principalmente iniciada por la deshidrogenación de la parafina de partida por la acción de los cationes de cinc o galio. La selectividad hacia hidrógeno aumenta al hacerlo la conversión, lo que indica que la deshidrogenación de olefinas intermedias, así como de la parafina de partida (n-butano) ocurre cuando están presentes estos cationes.

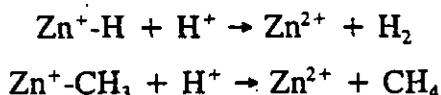
La activación del n-butano comprendería las siguientes reacciones:



Esta última reacción de deshidrogenación puede explicarse mediante la formación de especies con los cationes de cinc (Mole y col., 1985; Ono y col., 1991c):

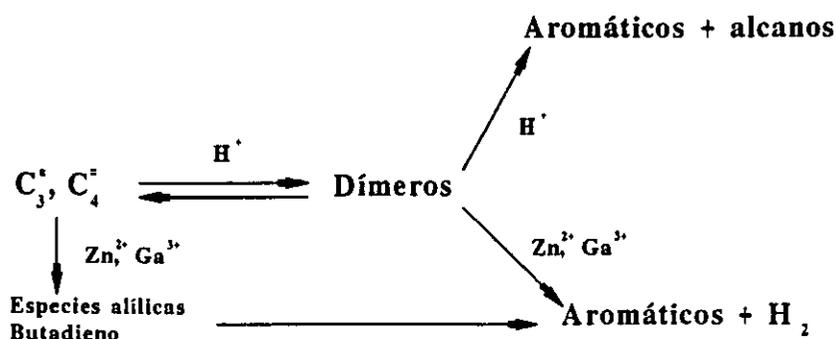


Estas especies Zn^+-H y Zn^+-CH_3 reaccionarían con hidrógeno en la zeolita para producir hidrógeno molecular y metano:



Por lo tanto, el papel principal de los óxidos, tanto de Zn como de Ga, es la eliminación de la especie de hidrógeno (átomo o ion) a través de un proceso llamado "back-spillover" de hidrógeno (HBS). En presencia de cationes de cinc o galio, las olefinas pueden formar especies alílicas por abstracción de hidrógeno (atómico o iónico). Los hidrocarburos aromáticos se pueden formar por abstracción sucesiva de átomos de hidrógeno (o iones) de olefinas de seis o más átomos de carbono, o directamente por reacción de dos especies alílicas. Ya que la deshidrogenación con cationes de cinc o galio no conduce a la formación de parafinas (como en el caso de la HZSM-5) no hay límite en el rendimiento de aromáticos.

El esquema de reacción a partir de las olefinas ligeras se puede resumir en el siguiente (Ono y col., 1987):



El papel del platino es el de incrementar la velocidad de la primera etapa de reacción (deshidrogenación para dar olefinas), debido a su elevado poder hidrogenante/deshidrogenante, mayor que el de los centros ácidos (Gnep, 1987). Se considera que el platino acelera esta reacción, ya que los catalizadores Pt/HZSM-5 proporcionan altas conversiones. Sin embargo, debido también a este elevado poder, la selectividad hacia aromáticos es muy baja, ya que los productos intermedios formados son hidrogenados por el platino, obteniéndose así elevados rendimientos hacia hidrocarburos líquidos no aromáticos (Inui y col., 1986; Inui y col., 1987). Además, el platino es capaz de catalizar reacciones de hidrogenólisis, con ruptura de una parafina para dar otras dos menores, según el siguiente esquema de reacciones, acorde con los altos rendimientos en parafinas gaseosas que se obtienen (Engelen y col, 1985):



El segundo papel del platino en el catalizador es evitar la pérdida de actividad por formación de coque. El platino es capaz de descomponer los precursores aromáticos formadores de coque. En tercer lugar, el platino puede acelerar la regeneración del catalizador desactivado por oxidación del coque depositado a CO_2 , ya que es muy activo en la oxidación de hidrocarburos (Inui y col., 1987).

Por lo tanto, los catalizadores Pt/Zn o Ga/HZSM-5 son catalizadores bifuncionales; el platino promueve la deshidrogenación de parafinas a olefinas, mientras que el cinc y el galio juegan un importante papel en la conversión selectiva de las olefinas formadas en aromáticos. Además, el platino en estos catalizadores reduce la pérdida de actividad debida a la deposición de coque, y acelera la posterior regeneración del catalizador por combustión de dicho coque.

2.6.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

El objetivo primordial de este trabajo es el desarrollo de un catalizador de tipo zeolítico para la conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos.

El programa de investigación consistió fundamentalmente en las siguientes etapas:

- Montaje y puesta a punto de las instalaciones para llevar a cabo la experimentación.
- Puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para caracterizar los productos de reacción.
- Preparación de catalizadores por modificación de zeolitas ZSM-5.
- Caracterización de los catalizadores preparados y ensayo de los mismos con miras a la selección del tipo de catalizador más adecuado para la obtención de hidrocarburos aromáticos.
- Estudio de las variables de operación sobre la distribución de los productos de reacción.
- Estudio cinético del proceso.

3.- INSTALACION EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en dos instalaciones diferentes:

- Instalación E-1: para los experimentos realizados a presión atmosférica.
- Instalación E-2: para los experimentos realizados a presiones superiores a la atmosférica.

A continuación se describen ambas instalaciones.

3.1.- INSTALACION E-1.

Los experimentos realizados a presión atmosférica se llevaron a cabo en la instalación que se esquematiza en la figura 3.1 y que consta básicamente de las siguientes partes:

- Sistema de alimentación de reaccionantes.
- Reactor.
- Sistema de recogida y análisis de productos.
- Sistema de control de la temperatura.

3.1.1.- Sistema de alimentación de reaccionantes.

El butano se alimenta en estado gaseoso al reactor desde una bombona con manorreductor de presión, pasando a través de un diafragma con las tomas de presión correspondientes para la medida del caudal de gas, que se controla con una válvula de

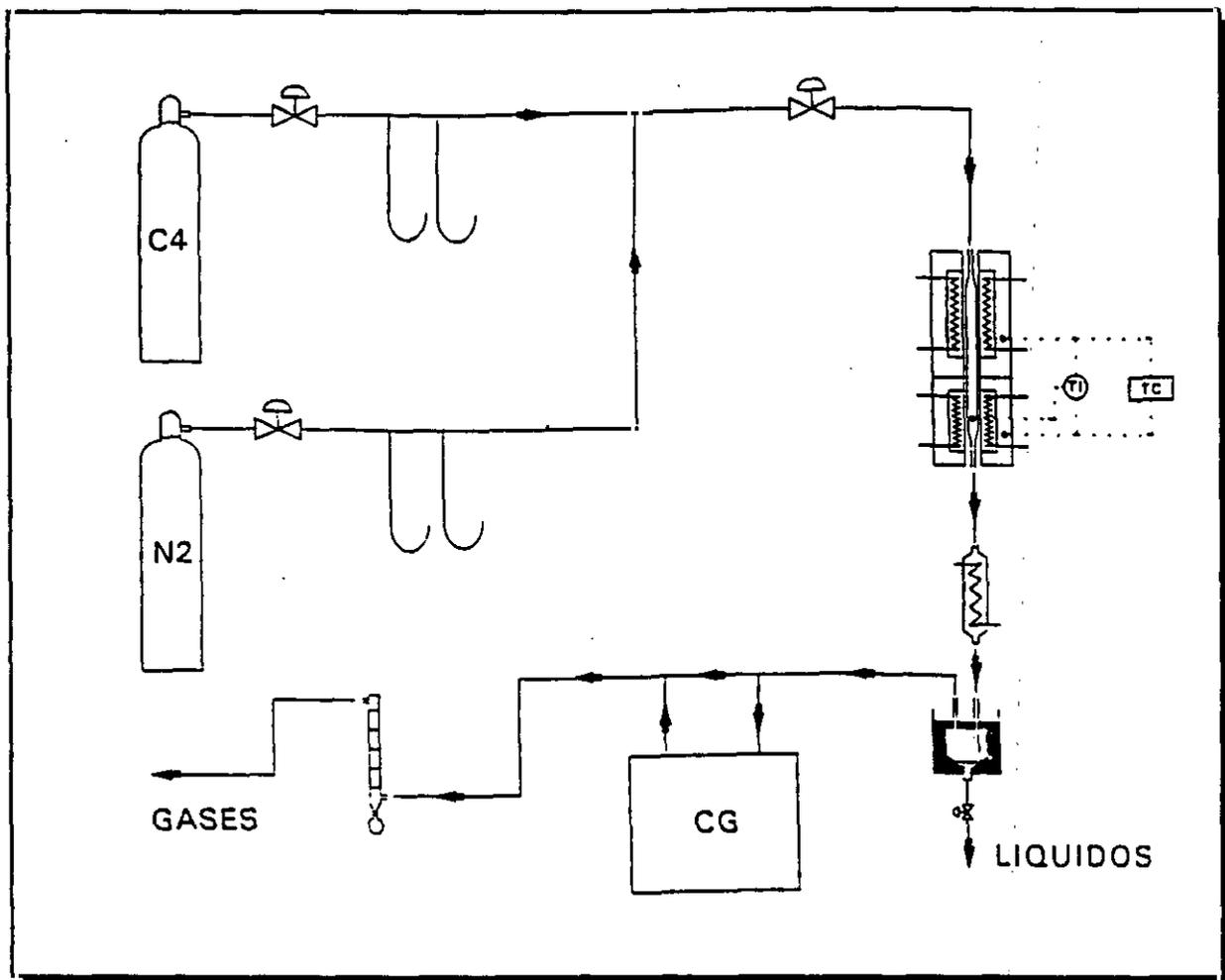


Figura 3.1. Instalación experimental de presión atmosférica.

regulación. Antes del reactor existe una válvula de corte de flujo para aislar el sistema de alimentación del resto de la instalación.

Asimismo se dispone de un sistema de alimentación de nitrógeno al reactor, que permite homogeneizar la temperatura del lecho durante la puesta en marcha y eliminar los posibles hidrocarburos adsorbidos en el catalizador al final del experimento. El sistema consta de los mismos elementos del de alimentación de butano.

3.1.2.- Reactor.

Consiste en un reactor de lecho fijo y flujo descendente, constituido por un tubo de acero inoxidable de 18 mm de diámetro interno, 25.4 mm de diámetro externo y 200 mm de longitud. A él se acoplan mediante uniones roscadas las entradas laterales de alimentación de gases, la vaina del termopar de medida situada en la parte superior y la conducción de salida de los productos en la parte inferior, que va unida al sistema de recogida de los mismos.

El lecho catalítico se soporta con una pequeña cantidad de lana de vidrio, distinguiéndose dos zonas en el interior del reactor: la superior de precalentamiento del alimento, y la de reacción propiamente dicha, ocupada por el catalizador.

3.1.3.- Sistema de recogida y análisis de productos.

A la salida del reactor los productos se enfrían en dos etapas sucesivas: en primer lugar atraviesan un cambiador de calor refrigerado por agua a temperatura ambiente, y a continuación pasan a un separador que permite obtener por una parte los productos condensados que se acumulan en él y por otra los gases que salen continuamente del mismo y cuyo caudal volumétrico se mide mediante una probeta graduada. El separador se enfría con un baño exterior de agua con hielo. En el colector de gases se dispone también de un dispositivo que permite la toma de muestras.

Tanto los productos líquidos como gaseosos se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5880-A. Las condiciones de análisis se recogen en el apartado 9.1 del Apéndice.

3.1.4.- Sistema de control de la temperatura.

La calefacción del reactor se realiza con un horno eléctrico dividido en dos zonas, cada una de ellas con arrollamiento de hilo de resistencia Kanthal de 11 ohmios/m y de 7 m de longitud total, protegida por material cerámico, que se enrolla helicoidalmente sobre un tubo de acero inoxidable concéntrico con el reactor. Las resistencias se aíslan del

exterior con cinta de amianto y lana de vidrio, protegiéndose todo el conjunto con un tubo cilíndrico de acero inoxidable.

La medida y control de la temperatura del lecho se consigue con tres termopares de Chromel-Alumel, uno de medida situado axialmente en el interior del lecho catalítico, y dos de control situados en cada una de las zonas de calefacción, y conectados a un sistema de dos controladores (HONEYWELL SERVOPACK) y un indicador (FELIX MATEO SERIE 2900) que permite mantener la temperatura deseada con oscilaciones de ± 1 °C.

3.2.- INSTALACION E-2.

La instalación utilizada para la realización de experimentos a presiones superiores a la atmosférica se esquematiza en la figura 3.2, y para su descripción se ha dividido en cinco partes:

- Sistema de alimentación de reaccionantes.
- Reactor.
- Sistema de recogida y análisis de productos.
- Sistema de control de la temperatura.
- Sistema de medida y control de la presión.

3.2.1.- Sistema de alimentación de reaccionantes.

El butano se alimenta, en fase líquida, al reactor desde una bombona invertida sobrec comprimida con helio a 20 atm., cuya conducción de descarga conecta directamente a una bomba de presión (MINIPUMP, DOSAPRO MILTON ROY) que permite regular caudales comprendidos entre 0 y 147 ml/h, y que se encuentra previamente calibrada. En dicha conducción se intercalan un manómetro (BOURDON CLASE 1), un filtro y un rotámetro (FISCHER & PORTER 10A1197A) para la medida del caudal. La línea de descarga de la bomba conecta directamente a una entrada lateral del reactor y dispone de un indicador manométrico de presión (BOURDON CLASE 1), una válvula de retención, una válvula todo-nada y una válvula de seguridad regulable.

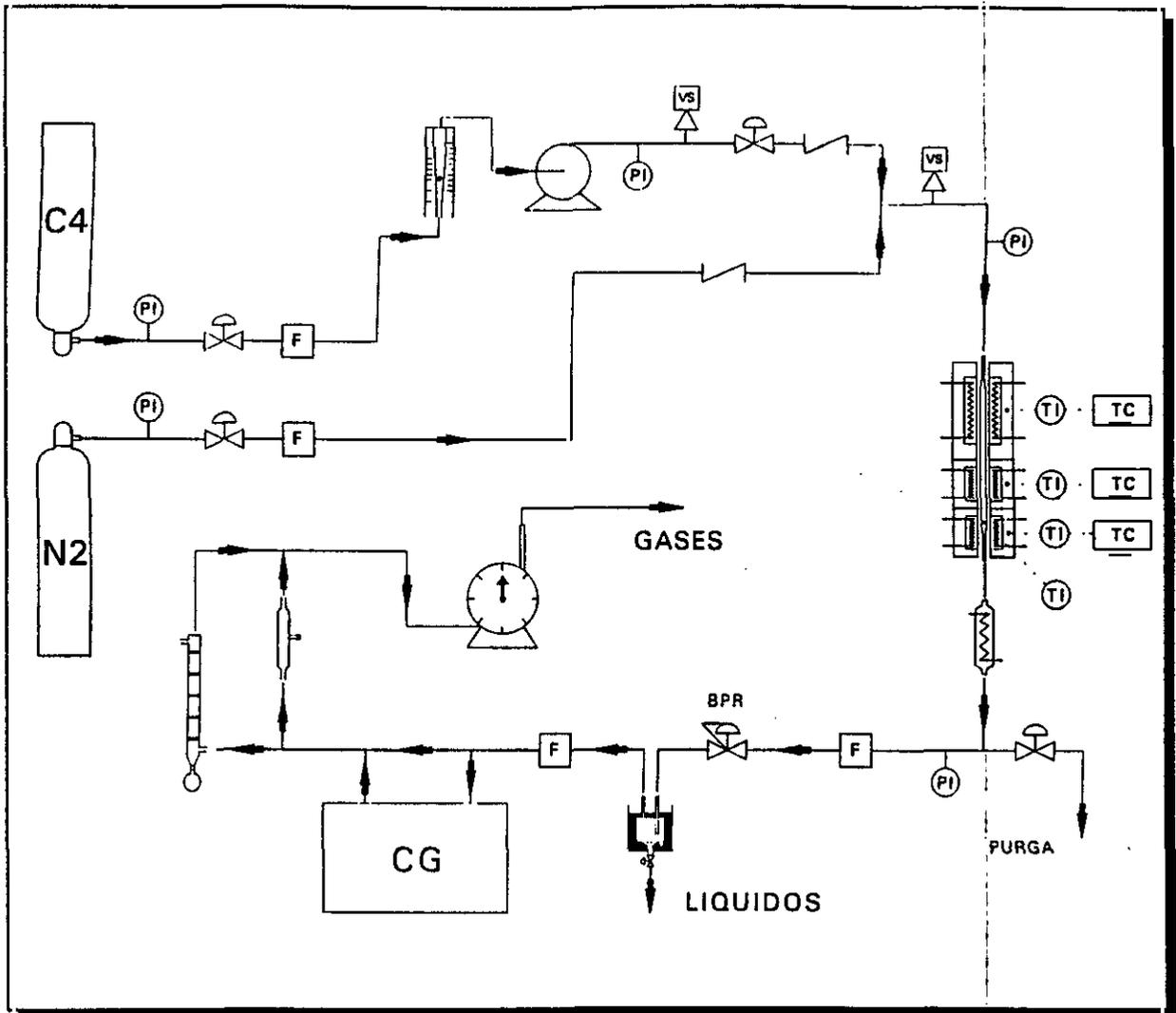


Figura 3.2. Instalación experimental de alta presión.

Asimismo, se dispone de un sistema de alimentación de nitrógeno al reactor, que permite alcanzar la presión necesaria en la instalación antes del bombeo, homogeneizar la temperatura del lecho durante la puesta en marcha y eliminar los posibles hidrocarburos adsorbidos en el catalizador al finalizar la operación. El nitrógeno se alimenta desde una botella a través de una conducción en la que se intercalan un manómetro, filtro y válvulas de regulación, todo-nada y de retención.

3.2.2.- Reactor.

Consiste en un lecho fijo de flujo descendente constituido por un tubo de acero inoxidable de 18 mm de diámetro interno, 25.4 mm de diámetro externo y 280 mm de longitud. En su parte superior se inserta lateralmente la conducción de entrada de los reaccionantes y verticalmente la vaina para el termopar de medida de la temperatura del lecho catalítico. En su parte inferior dispone de una conducción vertical para la salida de los productos (fig. 3.3).

El catalizador se aloja en la parte inferior del reactor sobre un pequeño lecho de carburo de silicio para evitar efectos térmicos terminales en el reactor. Para separar el lecho catalítico y el de inerte, así como para soportar éste último, se utiliza lana de vidrio.

3.2.3.- Sistema de control de la temperatura.

La calefacción del reactor se consigue mediante un horno eléctrico cilíndrico de acero refractario con tres zonas de calefacción y control automático e independiente de la temperatura (fig. 3.4). Las tres zonas independientes permiten una mayor flexibilidad a la hora de estabilizar la temperatura del reactor. La zona de calefacción superior, que se utiliza para la precalefacción de los reaccionantes hasta la temperatura de reacción, tiene una longitud de 150 mm y un espesor de 44 mm, y está formada por una corona circular de acero inoxidable (Inox 420) de 18 mm de espesor, en la cual se insertan cuatro resistencias de cartucho de 315 w cada una, de 9.5 mm de diámetro y 133 mm de longitud. Las otras dos zonas de calefacción que coinciden con la zona de reacción del reactor, tienen 62 mm de longitud cada una y un espesor de 44 mm, y están formadas por coronas circulares de acero inoxidable (Inox 420) de 18 mm de espesor, en las que se insertan cuatro resistencias de cartucho de 125 w cada una, de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud. Las tres zonas de calefacción están provistas de una capa aislante, de 60 mm de espesor, situada en el interior de una carcasa de chapa de acero de 0.5 mm de espesor. En la parte superior e inferior del horno existen dos zonas de aislamiento, que están constituidas por dos carcasas metálicas de 90 mm de longitud y 44 mm de espesor, rellenas de material aislante.

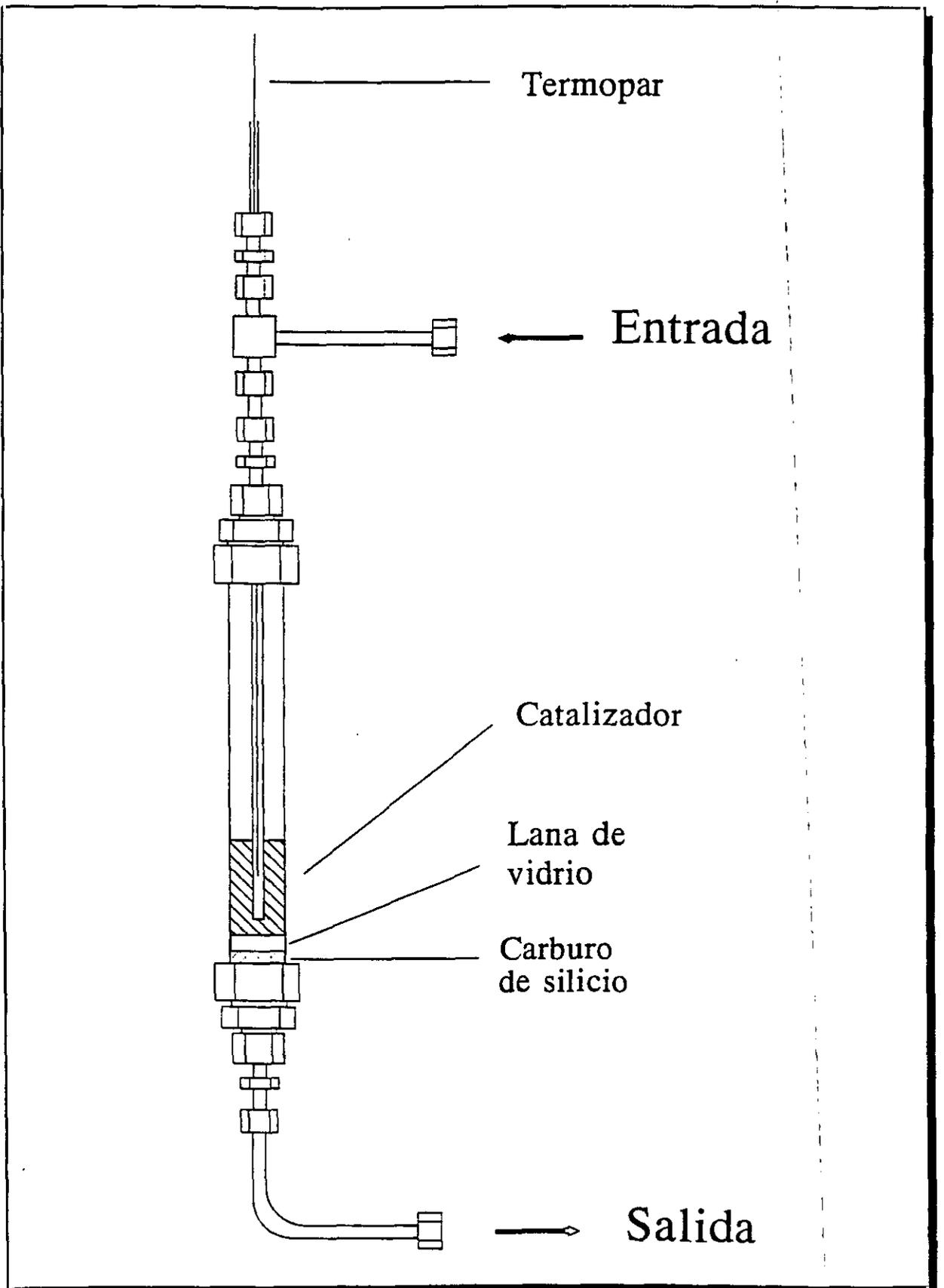


Figura 3.3. Detalle del reactor de presión.

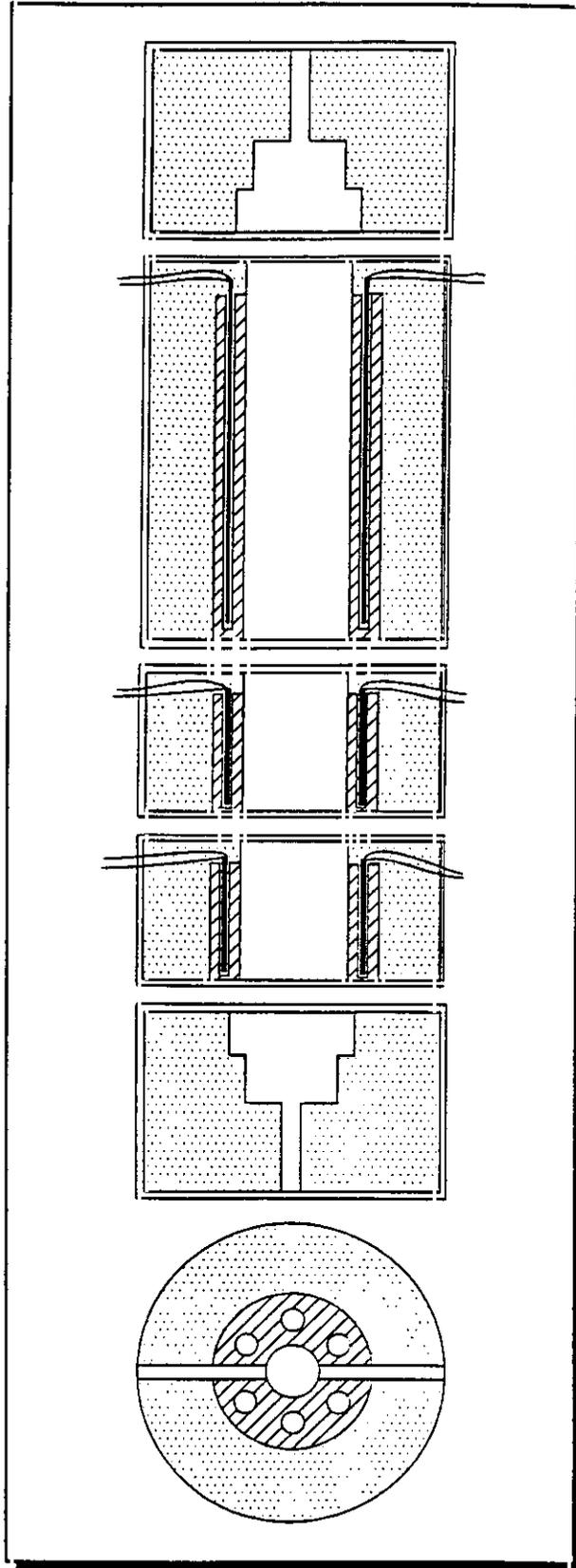


Figura 3.4. Detalle de las zonas de calefacción de la instalación de presión.

La potencia global del horno es de 2500 w, correspondiendo a cada una de las tres zonas 600, 600 y 1300 w respectivamente.

La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar de Chromel-Alumel, y para el control de la misma se dispone de otros tres termopares de las mismas características en el interior de cada una de las tres zonas de calefacción del horno, conectados a tres controladores de temperatura (dos PHILIPS WITROMAT y un HONEYWELL SERVOPACK), y éstos a su vez a las resistencias de cada zona. Los termopares están a su vez conectados a un registro gráfico de doce puntos (PHILIPS DIGITAL 378-144). Así se consiguen oscilaciones de las temperaturas de las zonas de calefacción inferiores a ± 3 °C, y diferencias longitudinales de temperatura en el eje central del reactor inferiores a 10 °C entre las temperaturas correspondientes a las zonas de precalefacción y de reacción.

3.2.4.- Sistema de recogida y análisis de productos.

Los productos que abandonan el reactor atraviesan un cambiador de calor, refrigerado por agua, proveniente de un depósito dotado de una unidad de frío (KOWELL). Los productos que abandonan el cambiador se expansionan en la válvula reguladora de presión (BPR) hasta presión atmosférica, y a continuación entran en un separador, donde se recogen los líquidos a la espera de su posterior análisis. Los gases que abandonan el separador, se analizan continuamente por cromatografía de gases y su caudal se determina mediante un contador de gases (S.I.M. BRUNT TIPO AB1).

3.2.5.- Sistema de medida y control de la presión.

La medida de la presión interior del sistema se efectúa por medio de cuatro manómetros (BOURDON CLASE 1), el primero conectado a la conducción de descarga de la bombona de alimentación, el segundo a la conducción de descarga de la bomba, el tercero situado a la entrada del reactor y el cuarto en la conducción de salida del cambiador de calor situado después del reactor. El control de la presión se realiza mediante una válvula reguladora (BACK PRESSURE REGULATOR, TESCOM CORPORATION) situada a la salida del cambiador.

4.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

4.1.- PRODUCTOS EMPLEADOS.

4.1.1.- Gases.

- Nitrógeno: riqueza superior al 99.99 %. Suministrado por Sociedad Española del Oxígeno (SEO).
- Aire: riqueza superior al 99.95 % con un 21 ± 1 % de oxígeno. Suministrado por SEO.
- Hidrógeno: riqueza superior al 99.998 %. Suministrado por SEO.
- Helio: riqueza superior al 99.995 %. Suministrado por SEO.

Todos los gases estaban envasados en botellas de acero a 200 atmósferas de presión inicial.

4.1.2.- Gases licuados.

- Etileno: riqueza superior al 99.5 %. Suministrado por SEO.
- Propileno: riqueza superior al 99.5%. Suministrado por SEO.
- Propano: riqueza superior al 99.95 %. Suministrado por SEO.

- i-Buteno: riqueza superior al 99.5 %. Suministrado por SEO.
- n-Butano: riqueza superior al 99.5 %. Suministrado por SEO.
- Fracción C₄: Se utilizó una fracción C₄ (procedente de la refinería de Repsol Petróleo en Tarragona) cuya composición se detalla en la tabla 4.1. El análisis de esta fracción se llevó a cabo por cromatografía de gases según se indica en el apartado 9.1 del Apéndice.
- Amoniaco: riqueza superior al 99.98 %. Suministrado por Liquid Carbonic de España, S.A.

Tabla 4.1. Composición de la fracción C₄ utilizada.

Compuesto	% peso
Propileno	0.19
Propano	0.02
i-Butano	3.97
1-Butenos ¹	70.36
n-Butano	21.35
2-Butenos ¹	4.05
C ₅	0.06

4.1.3.- Zeolitas.

- La base de los catalizadores utilizados fueron zeolitas ZSM-5 en su forma sódica, sintetizadas en el Laboratorio de Operaciones Básicas, con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$ y 54 .

¹ En 1-butenos están comprendidos tanto el 1-buteno como el i-buteno. En 2-butenos están comprendidos los dos isómeros (cis y trans).

4.1.4.- Productos químicos.

- Oxido de cinc, ZnO : Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Nitrato de cinc, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$: Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Cloruro de cinc, $ZnCl_2$: Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Acido clorhídrico, HCl : Panreac, con 36 % de pureza mínima.
- Acido fluorhídrico, HF : Prolabo, con 40 % de pureza mínima.
- Nitrato de hierro, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$: Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Nitrato de cobalto, $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$: Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Nitrato de manganeso, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$: Rhône-Poulenc, de pureza superior al 99 %.
- Nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$: Panreac, de pureza superior al 98 %.
- Nitrato de cromo, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$: Merck, para análisis.
- Nitrato de níquel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$: Panreac, de pureza superior al 99 %.
- Nitrato de plata, $AgNO_3$: Merck, para análisis.
- Nitrato de cerio y amonio, $(NH_4)_2 [Ce(NO_3)_6]$: Merck, para análisis.
- Nitrato de torio, $Th(NO_3)_4 \cdot 5 H_2O$: Merck, para análisis.
- Cloruro de rutenio, $RuCl_3$: Merck, para análisis.

- Cloruro de paladio, PdCl_2 : Merck, para análisis.
- Cloruro de lantano, $\text{LaCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$: Merck, para análisis.
- Acetato de cadmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: May & Baker LTD., de pureza superior al 98 %.
- Cloruro de tetraaminplatino (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Heraeus, para análisis.
- Nitrato de galio (III), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$: Fluka, para análisis.
- Acetonitrilo, CH_3CN : Scharlau, de grado HPLC (99.7 % de pureza).
- n-Butilamina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: Prolabo, para análisis.

4.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores utilizados están constituidos por zeolita ZSM-5 (de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 29 y 54) en su forma ácida, y metales (Zn, Pt, Ga, etc.), en diferentes proporciones, que actúan como elementos activos o promotores en la reacción de deshidrociclodimerización de hidrocarburos.

La incorporación de los metales se ha llevado a cabo mediante mezcla física, intercambio iónico e impregnación a humedad incipiente. En cualquiera de los tres casos se utilizó zeolita ZSM-5 en su forma ácida. El primer paso por tanto es el intercambio iónico de la zeolita en su forma sódica original para obtener la forma ácida. Para ello se lava primeramente para eliminar posibles agentes de síntesis que permanezcan retenidos en los poros de ésta, secándola posteriormente a 120 °C. Para protonar la zeolita se suspende su forma sódica (NaZSM-5) en una disolución HCl 1N, con una relación volumen de disolución a masa de zeolita de 35 ml/g, durante un periodo de 5 horas. A continuación se lava la zeolita hasta ausencia de iones cloruro en las aguas madres, y se seca a 120 °C durante el mismo periodo de tiempo.

En la preparación de los catalizadores por mezcla física basta con mezclar la zeolita con el compuesto requerido (óxido de cinc, etc.), en las proporciones necesarias para conseguir el contenido en metal deseado, y tamizar para que el producto sea homogéneo. La mezcla se calcina posteriormente durante 5 horas a 550 °C.

La incorporación de los metales por intercambio iónico se lleva a cabo suspendiendo la zeolita en una disolución de una sal del metal que hay que incorporar (nitrato de cinc en nuestro caso), con una concentración y una relación masa de zeolita/volumen de disolución variables en función del contenido en metal que se desee, manteniéndola con agitación durante un periodo de 5 horas. Posteriormente se filtra y se lava repetidas veces hasta que las aguas madres no contengan iones Zn^{2+} . A continuación se seca en estufa a 120 °C durante 5 horas y se calcina a 550 °C durante el mismo periodo de tiempo.

La preparación de catalizadores por impregnación a humedad incipiente se realiza mezclando íntimamente la zeolita con una disolución acuosa de una sal del metal correspondiente. La mezcla se realiza añadiendo la disolución, con una concentración adecuada para conseguir un contenido en metal deseado (pues la zeolita adsorbe 0.8 ml de disolución/g aproximadamente), hasta alcanzar el punto de humedad incipiente, gota a gota y agitando hasta comprobar que la pasta formada endurece bruscamente indicando dicho punto de humedad. A continuación, se seca la mezcla durante 5 horas a 120 °C y se calcina a 550 °C durante el mismo periodo de tiempo.

4.3.- PROCEDIMIENTO.

4.3.1.- Planteamiento de un experimento.

Los parámetros característicos de un experimento son:

- Naturaleza de la alimentación.
- Tipo de catalizador.
- Presión.
- Temperatura.
- Tiempo espacial definido como razón (M/A), gramos de catalizador a gramos de alimentación por hora.

Fijada la razón M/A y el caudal de alimentación (A), se calcula la cantidad de catalizador (M) necesaria para desarrollar el experimento. La temperatura y la presión se fijan y controlan mediante los sistemas instalados a tal efecto y descritos en el capítulo 3.

4.3.2.- Desarrollo de un experimento.

4.3.2.1.- Experimentos a presión atmosférica.

Se pesa la cantidad deseada de catalizador libre de humedad y se carga el reactor. Se introduce el reactor en el horno y se comienza la calefacción hasta alcanzar la temperatura de trabajo, pasando simultáneamente una corriente de nitrógeno con el fin de arrastrar la posible agua adsorbida durante la operación de pesada y carga y, a la vez, crear una atmósfera inerte para evitar posibles reacciones de oxidación.

A continuación se comienza a introducir al reactor la corriente de alimentación con el caudal deseado.

Durante el periodo de estabilización se mide el caudal de los gases producidos y se analiza su composición. Cuando se alcanza la constancia de ambos, lo que habitualmente se consigue en unos 60 minutos, se retiran los productos líquidos recogidos en el decantador y se inicia el experimento propiamente dicho.

A lo largo del experimento, el gas producido se analiza y mide de modo continuo. El experimento se prolonga durante dos periodos de una hora cada uno, al final de los cuales se retiran los líquidos en sendos frascos previamente tarados y se procede a su análisis.

Por último, se eliminan los posibles líquidos condensados durante el enfriamiento del reactor, pasando una corriente de nitrógeno.

En cada experimento se miden las siguientes variables:

- M , peso del catalizador.
- T , temperatura de reacción.

- T_A , temperatura ambiente.
- Π , presión atmosférica.
- A , caudal másico de alimentación.
- Q , caudal de gases producido durante el experimento.
- P_L , peso de los hidrocarburos líquidos obtenidos.

Los cálculos realizados en un experimento se presentan a modo de ejemplo en el apartado 9.4 del Apéndice.

4.3.2.2.- Experimentos a presión superior a la atmosférica.

Cargado el reactor con la cantidad de catalizador adecuada, se comprueba su estanqueidad, se eleva la presión del sistema con N_2 hasta el valor fijado y se ajusta la válvula reguladora de presión (BPR).

A continuación se inicia la calefacción del reactor, hasta alcanzar la temperatura deseada para el experimento, momento en el que se inicia la alimentación utilizando el caudal fijado para el experimento, hasta que se detecta la presencia de hidrocarburos líquidos en el separador. En ese momento comienza el periodo de estabilización, en el que se miden y analizan los gases purgados por el regulador de presión, hasta que se alcanza un valor constante tanto del caudal como de la composición de los mismos. Al finalizar este periodo se retiran los líquidos acumulados en el separador y se da comienzo al experimento propiamente dicho, a lo largo del cual se continúa analizando los gases purgados por el regulador de presión midiendo su caudal.

Al término del experimento, los productos líquidos acumulados en el separador se recogen en un frasco previamente tarado, y se procede a su análisis.

Por último, se lleva a cabo la eliminación de los posibles hidrocarburos adsorbidos en el catalizador, mediante el paso de una corriente de nitrógeno. En cada experimento se miden, además de las variables citadas para los desarrollados a presión atmosférica, la presión del sistema (P_S).

5.- RESULTADOS

En las tablas que se presentan a continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos. En ellas se indica el tipo y composición del catalizador, las condiciones de operación y la composición del producto de reacción en % en peso.

5.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS CON ZEOLITAS HZSM-5.

5.1.1.- Reproducibilidad de resultados.

Se realizaron dos experimentos a 20 atm. y dos a presión atmosférica con los mismos catalizadores en cada caso y en las mismas condiciones de operación (los experimentos a presión atmosférica se realizaron con i-buteno como alimentación) con objeto de comprobar el correcto funcionamiento de las instalaciones experimentales y la reproducibilidad de los experimentos.

En las tablas 5.1 y 5.2 se resumen los resultados alcanzados.

5.1.2.- Influencia de la temperatura y del tiempo espacial.

Se han realizado un total de 10 experimentos con zeolita HZSM-5 (de dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 29 y 54) para determinar la influencia que las variables de operación (temperatura y tiempo espacial) tienen en el proceso. Los resultados se resumen en las tablas 5.3 a 5.6.

5.2.- CATALIZADORES ZnO/HZSM-5 PREPARADOS POR MEZCLA FISICA.

5.2.1.- Experimentos a una presión de 20 atm.

5.2.1.1.- Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura.

Se realizaron 8 experimentos con catalizadores preparados por mezcla física, en los que se varió tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita como el contenido en ZnO, y la temperatura. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.7 a 5.9.

5.2.1.2.- Influencia de la procedencia y tratamiento del óxido de cinc.

Se llevaron a cabo 2 experimentos con catalizadores ZnO/HZSM-5 con un contenido en óxido de cinc de 2 %, preparados por mezcla física con una zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$; en uno de ellos se varió la procedencia del óxido de cinc (síntesis por calcinación de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) y en el otro el tratamiento posterior del catalizador (reducción del cinc por tratamiento con hidrógeno) para observar la influencia que tenían estos factores sobre la distribución de productos de reacción. Los resultados se recogen en la tabla 5.10.

5.2.2.- Experimentos a presión atmosférica.

5.2.2.1.- Diseño factorial.

Para determinar la influencia que en el producto de reacción presentan tanto el contenido en ZnO de los catalizadores como las diferentes variables de operación se realizaron un total de 11 experimentos correspondientes a un diseño factorial (8 del diseño factorial puro, y tres de replicación del punto central), cuyos resultados se recogen en las tablas 5.11 a 5.14.

5.2.2.2.- Diseño factorial ampliado.

Se realizaron seis experimentos adicionales al diseño factorial anterior con el fin de determinar adecuadamente las superficies de respuesta de las funciones objetivo. Los resultados aparecen en las tablas 5.15 y 5.16.

5.2.3.- Influencia del tipo de alimento.

Se realizaron un total de 6 experimentos adicionales en los que se varió el tipo de alimentación: dos de ellos se llevaron a cabo a una presión de 20 atm. y utilizando un catalizador ZnO/HZSM-5 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$, con 5 % de ZnO) preparado por mezcla física, y los otros cuatro a presión atmosférica con un catalizador ZnO/HZSM-5 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, con 5 % de ZnO), preparado también por mezcla física. Los resultados se recogen en las tablas 5.1, 5.2 y 5.17 a 5.19.

5.3.- CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACION.

Se llevaron a cabo 10 experimentos con catalizadores preparados por impregnación con nitrato de cinc (6 experimentos) y con cloruro de cinc (4 experimentos), en los que se varió, además del precursor del óxido de cinc, tanto la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 como el contenido en cinc de los catalizadores, con el fin de determinar la influencia que sobre la distribución de productos presentan estos factores. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 5.20 a 5.23.

5.4.- CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IONICO.

Se realizaron 3 experimentos con catalizadores preparados por intercambio iónico con disoluciones de nitrato de cinc, en los que se varió la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita y el contenido en Zn^{2+} de los catalizadores. Los resultados aparecen en la tabla 5.24.

5.5.- CATALIZADORES DE ZEOLITA MODIFICADA.

5.5.1.- Catalizadores modificados con silicio.

Se llevaron a cabo 3 experimentos con catalizadores preparados por modificación de la zeolita HZSM-5 con silicio, con distintos tratamientos, con el fin de determinar la influencia que esta modificación tiene sobre la eliminación de centros ácidos de la superficie externa de los catalizadores. Los resultados se muestran en las tablas 5.25 y 5.26.

5.5.2.- Catalizadores modificados por desaluminización.

Se realizaron 7 experimentos con catalizadores modificados por desaluminización de la zeolita HZSM-5, en los que se varió el agente modificante y la proporción de éste con respecto a la zeolita. Los resultados se recogen en las tablas 5.27 a 5.29.

5.6.- CATALIZADORES CON OTROS METALES DIFERENTES DE Zn.

5.6.1.- Catalizadores Ga_2O_3 /HZSM-5.

Se realizaron 5 experimentos con catalizadores preparados con nitrato de galio, variando el contenido de galio en los mismos, cuyos resultados aparecen en las tablas 5.30 y 5.31.

5.6.2.- Catalizadores Pt/HZSM-5.

Se llevaron a cabo 4 experimentos con catalizadores Pt/HZSM-5, con diferentes contenidos en platino. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.32 y 5.33.

5.7.- CATALIZADORES BIMETALICOS.

Se llevaron a cabo 14 experimentos con catalizadores Metal/ZnO/HZSM-5, en los que se varió el metal introducido, con el propósito de encontrar un "copromotor" de la reacción de deshidrociclodimerización de n-butano. Los resultados alcanzados se resumen en las tablas 5.34 a 5.38.

5.8.- CATALIZADORES Pt/ZnO/HZSM-5.

5.8.1.- Diseño factorial.

Se llevó a cabo una serie de experimentos con catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5, para optimar el contenido en Pt y ZnO de los catalizadores. Se realizaron 8 experimentos correspondientes a un diseño factorial (cuatro del diseño factorial puro y cuatro de replicación del punto central), cuyos resultados aparecen en las tablas 5.39 a 5.42.

5.8.2.- Diseño factorial ampliado.

Con el fin de establecer de forma adecuada las superficies de respuesta de las diferentes funciones objetivo se realizaron 5 experimentos (cuatro correspondientes al diseño factorial ampliado, y uno adicional fuera del intervalo estudiado), cuyos resultados se muestran en las tablas 5.43 y 5.44.

5.9.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION.

Una vez seleccionado el catalizador, se estudió la influencia de las variables de operación más importantes, para lo que se llevaron a cabo dos diseños factoriales.

5.9.1.- Primer diseño factorial.

Se realizaron 11 experimentos correspondientes a un diseño factorial (ocho del diseño puro más tres replicaciones del punto central) para estudiar la influencia de la

temperatura, presión y tiempo espacial sobre la distribución de los productos de reacción. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 5.45 a 5.48.

5.9.2.- Segundo diseño factorial.

Se llevaron a cabo 10 experimentos correspondientes a un segundo diseño factorial (cuatro correspondientes al diseño puro, dos replicaciones del punto central y cuatro del diseño ampliado). Los resultados alcanzados aparecen en las tablas 5.49 a 5.52.

5.10.- ESTUDIO CINETICO.

Con el fin de completar los datos experimentales obtenidos hasta el momento, de forma que fuera posible establecer un modelo cinético simplificado para el proceso, se realizaron siete experimentos adicionales variando temperatura y tiempo espacial. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.53 a 5.55.

Tabla 5.1. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Reproducibilidad de resultados.

EXPERIMENTO	E1	E2
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	29	29
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	10.39	10.20
Etano	10.71	10.50
Propano	13.26	12.30
i-Butano	3.41	3.45
n-Butano	40.47	42.74
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>78.24</u>	<u>79.19</u>
Etileno	0.64	0.81
Propileno	0.55	0.82
1/i-Butenos	0.32	0.42
2-Butenos	0.00	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>1.51</u>	<u>2.05</u>
Hidrógeno	0.42	0.45
TOTAL GASES	80.17	81.69
<u>No aromáticos</u>	<u>7.26</u>	<u>7.39</u>
Benceno	0.89	0.77
Tolueno	5.14	4.45
Xilenos	5.37	4.59
Etilbenceno	0.68	0.64
Aromáticos C ₉ ⁺	0.49	0.47
<u>Aromáticos</u>	<u>12.57</u>	<u>10.92</u>
TOTAL LIQUIDOS	19.83	18.31

Tabla 5.2. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Reproducibilidad de resultados.

EXPERIMENTO	E3	E4
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	i-Buteno	i-Buteno
Distribución de productos (% peso)		
Metano	3.53	3.26
Etano	2.58	2.38
Propano	3.75	2.95
i-Butano	10.89	9.23
n-Butano	4.56	5.64
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>25.31</u>	<u>23.46</u>
Etileno	5.77	5.01
Propileno	12.24	11.54
1/i-Butenos	4.57	7.33
2-Butenos	1.22	1.82
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>23.80</u>	<u>25.70</u>
Hidrógeno	2.00	2.02
TOTAL GASES	51.11	51.18
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>7.25</u>	<u>6.45</u>
Benceno	5.92	7.12
Tolueno	19.68	19.35
Xilenos	12.95	13.00
Etilbenceno	2.20	2.06
Aromáticos C ₉ ⁺	0.89	0.84
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>41.64</u>	<u>42.37</u>
TOTAL LIQUIDOS	48.89	48.82

Tabla 5.3. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Influencia de la temperatura y tiempo espacial.

EXPERIMENTO	E5	E6	E7
Catalizador	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0	0.0
Precursor	-	-	-
Técnica	-	-	-
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.5	1.0
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	6.45	14.91	17.38
Etano	8.90	15.59	20.77
Propano	33.10	26.25	23.04
i-Butano	4.46	3.99	3.08
n-Butano	26.09	12.95	6.03
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>79.00</u>	<u>73.69</u>	<u>70.30</u>
Etileno	0.62	0.86	0.73
Propileno	0.74	0.83	0.59
1/i-Butenos	0.57	0.43	0.27
2-Butenos	0.00	0.00	0.00
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>1.93</u>	<u>2.12</u>	<u>1.59</u>
Hidrógeno	0.19	0.27	0.33
TOTAL GASES	81.12	76.08	72.22
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>6.15</u>	<u>6.95</u>	<u>12.59</u>
Benceno	0.73	1.59	1.63
Tolueno	4.48	6.94	6.20
Xilenos	6.23	6.60	5.62
Etilbenceno	0.92	1.09	0.96
Aromáticos C ₉ ⁺	0.37	0.75	0.78
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>12.73</u>	<u>16.97</u>	<u>15.19</u>
TOTAL LIQUIDOS	18.88	23.92	27.78

Tabla 5.4. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Influencia de la temperatura y tiempo espacial.

EXPERIMENTO	E8	E9	E10
Catalizador	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	29
Contenido en metal (%)	0.0	0.0	0.0
Precursor	-	-	-
Técnica	-	-	-
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	450	450	525
Tiempo espacial (h)	0.5	1.0	0.2
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	1.33	6.85	9.86
Etano	4.51	13.37	11.20
Propano	52.14	45.26	27.00
i-Butano	7.42	5.43	4.29
n-Butano	22.92	9.59	29.69
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>88.32</u>	<u>80.50</u>	<u>82.04</u>
Etileno	0.36	0.43	0.61
Propileno	0.00	0.20	0.43
1/i-Butenos	0.11	0.12	0.30
2-Butenos	0.00	0.00	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>0.47</u>	<u>0.75</u>	<u>1.34</u>
Hidrógeno	0.08	0.16	0.22
TOTAL GASES	88.87	81.41	83.60
<u>No aromáticos</u>	<u>6.10</u>	<u>9.54</u>	<u>6.32</u>
Benceno	0.21	0.56	0.64
Tolueno	1.59	3.18	3.65
Xilenos	2.59	4.30	4.28
Etilbenceno	0.30	0.50	0.80
Aromáticos C ₉ ⁺	0.34	0.51	0.71
<u>Aromáticos</u>	<u>5.03</u>	<u>9.05</u>	<u>10.08</u>
TOTAL LIQUIDOS	11.13	18.59	16.40

Tabla 5.5. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Influencia de la temperatura y tiempo espacial.

EXPERIMENTO	E11	E12
Catalizador	HZSM-5	HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	29	29
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	-	-
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.5	1.0
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	12.65	21.17
Etano	15.82	22.77
Propano	32.60	20.07
i-Butano	4.69	3.11
n-Butano	11.30	4.55
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>77.06</u>	<u>71.67</u>
Etileno	0.74	0.73
Propileno	0.63	0.43
1/i-Butenos	0.41	0.19
2-Butenos	0.00	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>1.78</u>	<u>1.35</u>
Hidrógeno	0.25	0.33
TOTAL GASES	79.09	73.35
<u>No aromáticos</u>	<u>7.13</u>	<u>12.12</u>
Benceno	1.08	1.43
Tolueno	5.18	5.84
Xilenos	5.77	5.56
Etilbenceno	0.91	0.91
Aromáticos C ₉ ⁺	0.84	0.79
<u>Aromáticos</u>	<u>13.78</u>	<u>14.53</u>
TOTAL LIQUIDOS	20.91	26.65

Tabla 5.6. Experimentos previos con zeolitas HZSM-5.
Influencia de la temperatura y tiempo espacial.

EXPERIMENTO	E13	E14
Catalizador	HZSM-5	HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	29	29
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	-	-
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	450	450
Tiempo espacial (h)	0.5	1.0
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	2.65	8.99
Etano	4.78	15.72
Propano	46.71	44.30
i-Butano	7.01	5.21
n-Butano	25.20	9.06
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>86.35</u>	<u>83.28</u>
Etileno	0.42	0.48
Propileno	0.10	0.18
1/i-Butenos	0.17	0.10
2-Butenos	0.00	0.00
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>0.69</u>	<u>0.76</u>
Hidrógeno	0.12	0.19
TOTAL GASES	<u>87.16</u>	<u>84.23</u>
<i>No aromáticos</i>	7.98	8.39
Benceno	0.18	0.41
Tolueno	1.53	2.64
Xilenos	2.56	3.52
Etilbenceno	0.28	0.40
Aromáticos C ₉ ⁺	0.31	0.41
<i>Aromáticos</i>	<u>4.86</u>	<u>7.38</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>12.84</u>	<u>15.77</u>

Tabla 5.7. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a P=20 atm. Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura.

EXPERIMENTO	E15	E16	E17
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	5.0	10.0	2.0
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.5
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	7.69	8.47	15.44
Etano	9.62	9.89	15.06
Propano	20.10	13.56	17.35
i-Butano	4.13	3.73	3.88
n-Butano	36.00	42.51	21.12
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>77.54</u>	<u>78.16</u>	<u>72.85</u>
Etileno	0.52	0.63	0.78
Propileno	0.41	0.66	0.69
1/i-Butenos	0.25	0.33	0.34
2-Butenos	0.06	0.07	0.05
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>1.24</u>	<u>1.69</u>	<u>1.86</u>
Hidrógeno	0.42	0.42	0.54
TOTAL GASES	79.20	80.27	75.25
<u>No aromáticos</u>	<u>5.13</u>	<u>4.73</u>	<u>5.36</u>
Benceno	1.01	0.98	2.15
Tolueno	6.24	6.03	8.70
Xilenos	7.12	6.88	6.87
Etilbenceno	1.00	0.85	1.04
Aromáticos C ₉ ⁺	0.30	0.26	0.63
<u>Aromáticos</u>	<u>15.67</u>	<u>15.00</u>	<u>19.39</u>
TOTAL LIQUIDOS	20.80	19.73	24.75

Tabla 5.8. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a P=20 atm. Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura.

EXPERIMENTO	E18	E19	E20
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	29	29
Contenido en metal (%)	2.0	2.0	10.0
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	450	525	525
Tiempo espacial (h)	0.5	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	2.20	7.88	7.52
Etano	1.68	7.80	10.12
Propano	24.71	20.19	12.65
i-Butano	5.79	4.30	3.54
n-Butano	56.05	38.46	40.89
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>90.43</u>	<u>78.63</u>	<u>74.72</u>
Etileno	0.45	0.66	0.50
Propileno	0.16	0.61	0.48
1/i-Butenos	0.14	0.36	0.33
2-Butenos	0.09	0.01	0.04
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>0.84</u>	<u>1.64</u>	<u>1.35</u>
Hidrógeno	0.26	0.47	0.33
TOTAL GASES	91.53	80.74	76.40
<u>No aromáticos</u>	<u>5.09</u>	<u>7.21</u>	<u>5.16</u>
Benceno	0.10	0.71	1.15
Tolueno	1.11	4.72	7.39
Xilenos	1.74	5.30	8.38
Etilbenceno	0.20	0.77	1.19
Aromáticos C ₉ ⁺	0.23	0.55	0.33
<u>Aromáticos</u>	<u>3.38</u>	<u>12.05</u>	<u>18.44</u>
TOTAL LIQUIDOS	8.47	19.26	23.60

Tabla 5.9. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a P=20 atm. Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura.

EXPERIMENTO	E21	E22
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	29	29
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	400	450
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	0.08	1.57
Etano	0.63	0.89
Propano	19.12	27.23
i-Butano	5.09	5.43
n-Butano	67.58	52.03
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>92.50</u>	<u>87.15</u>
Etileno	0.32	0.41
Propileno	0.08	0.17
1/i-Butenos	0.00	0.14
2-Butenos	0.00	0.03
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>0.40</u>	<u>0.75</u>
Hidrógeno	0.07	0.21
TOTAL GASES	92.97	88.11
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>5.11</u>	<u>6.83</u>
Benceno	0.02	0.18
Tolueno	0.44	1.73
Xilenos	1.18	2.60
Etilbenceno	0.12	0.29
Aromáticos C₉⁺	0.16	0.26
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>1.92</u>	<u>5.06</u>
TOTAL LIQUIDOS	7.03	11.89

Tabla 5.10. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física. Experimentos a P=20 atm. Influencia de la procedencia y tratamiento del óxido de cinc.

EXPERIMENTO	E23	E24
Catalizador	ZnO ¹ /HZSM-5	ZnO/HZSM-5 ²
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	2.0	2.0
Precursor	ZnO ¹	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.5	0.5
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	19.53	14.00
Etano	21.06	17.06
Propano	16.41	15.32
i-Butano	3.20	3.74
n-Butano	13.24	24.58
<u>Parafinas gaseosas</u>	73.44	74.70
Etileno	0.81	0.66
Propileno	0.68	0.46
1/i-Butenos	0.33	0.25
2-Butenos	0.00	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	1.82	1.37
Hidrógeno	0.59	0.49
TOTAL GASES	75.85	76.56
<u>No aromáticos</u>	7.40	5.15
Benceno	1.85	1.82
Tolueno	7.25	7.82
Xilenos	6.02	7.05
Etilbenceno	0.94	0.85
Aromáticos C₉⁺	0.69	0.75
<u>Aromáticos</u>	16.75	18.29
TOTAL LIQUIDOS	24.15	23.44

¹ ZnO procedente de calcinación de Zn(NO₃)₂

² Catalizador reducido antes de reacción.

Tabla 5.11. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E25	E26	E27
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	2.0	2.0	2.0
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	450	500	450
Tiempo espacial (h)	0.4	0.4	1.0
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	0.65	2.73	0.85
Etano	0.90	3.10	1.26
Propano	1.42	1.85	3.33
i-Butano	0.69	1.34	0.94
n-Butano	92.76	78.26	90.04
<i>Parafinas gaseosas</i>	96.42	87.28	96.42
Etileno	0.69	1.79	0.79
Propileno	1.11	2.79	1.11
1/i-Butenos	0.43	1.07	0.41
2-Butenos	0.00	0.30	0.00
<i>Olefinas gaseosas</i>	2.23	5.95	2.31
Hidrógeno	0.01	1.06	0.54
TOTAL GASES	98.66	94.29	99.27
<i>No aromáticos</i>	0.27	0.42	0.34
Benceno	0.06	1.10	0.02
Tolueno	0.51	2.75	0.19
Xilenos	0.44	1.24	0.17
Etilbenceno	0.05	0.16	0.01
Aromáticos C₉⁺	0.01	0.04	0.00
<i>Aromáticos</i>	1.07	5.29	0.39
TOTAL LIQUIDOS	1.34	5.71	0.73

Tabla 5.12. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E28	E29	E30
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	2.0	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	500	450	500
Tiempo espacial (h)	1.0	0.4	0.4
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	4.85	2.41	7.35
Etano	5.69	5.49	13.21
Propano	3.93	12.25	8.70
i-Butano	2.12	3.23	2.56
n-Butano	69.10	59.02	37.84
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>85.69</u>	<u>82.40</u>	<u>69.66</u>
Etileno	2.07	0.77	0.94
Propileno	3.13	1.42	2.31
1/i-Butenos	1.14	0.59	1.19
2-Butenos	0.30	0.19	0.37
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>6.64</u>	<u>2.97</u>	<u>4.81</u>
Hidrógeno	2.67	2.13	1.85
TOTAL GASES	95.00	87.50	76.32
<u>No aromáticos</u>	<u>0.52</u>	<u>1.62</u>	<u>2.45</u>
Benceno	0.79	1.36	4.46
Tolueno	2.34	5.34	10.16
Xilenos	1.17	3.65	6.17
Etilbenceno	0.13	0.37	0.41
Aromáticos C ₉ ⁺	0.05	0.16	0.03
<u>Aromáticos</u>	<u>4.48</u>	<u>10.88</u>	<u>21.23</u>
TOTAL LIQUIDOS	5.00	12.50	23.68

Tabla 5.13. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E31	E32
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	450	500
Tiempo espacial (h)	1.0	1.0
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	6.65	15.05
Etano	14.15	25.43
Propano	13.95	9.50
i-Butano	2.99	0.96
n-Butano	39.62	13.75
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>77.36</u>	<u>64.69</u>
Etileno	0.55	0.84
Propileno	1.17	1.74
1/i-Butenos	0.45	0.62
2-Butenos	0.18	0.19
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>2.35</u>	<u>3.39</u>
Hidrógeno	1.95	1.55
TOTAL GASES	81.66	69.63
<i>No aromáticos</i>	2.25	3.24
Benceno	2.92	7.34
Tolueno	7.81	13.05
Xilenos	4.93	6.41
Etilbenceno	0.39	0.30
Aromáticos C ₉ ⁺	0.04	0.03
<i>Aromáticos</i>	<u>16.09</u>	<u>27.13</u>
TOTAL LIQUIDOS	18.34	30.37

Tabla 5.14. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.

Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E33	E34	E35
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	3.5	3.5	3.5
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	475	475	475
Tiempo espacial (h)	0.7	0.7	0.7
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	7.91	9.97	7.33
Etano	14.98	18.35	15.18
Propano	10.63	11.07	12.51
i-Butano	2.71	2.14	2.70
n-Butano	39.80	30.42	34.06
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>76.03</u>	<u>71.95</u>	<u>71.78</u>
Etileno	0.92	0.81	0.79
Propileno	2.14	1.69	1.69
1/i-Butenos	0.94	0.59	0.60
2-Butenos	0.27	0.16	0.20
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>4.27</u>	<u>3.25</u>	<u>3.28</u>
Hidrógeno	0.93	1.82	1.66
TOTAL GASES	81.23	77.02	76.72
<u>No aromáticos</u>	<u>2.16</u>	<u>2.63</u>	<u>3.22</u>
Benceno	3.59	4.28	3.89
Tolueno	7.96	9.84	8.16
Xilenos	4.72	5.58	7.45
Etilbenceno	0.31	0.44	0.50
Aromáticos C ₉ ⁺	0.03	0.21	0.06
<u>Aromáticos</u>	<u>16.61</u>	<u>20.35</u>	<u>20.06</u>
TOTAL LIQUIDOS	18.77	22.98	23.28

Tabla 5.15. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial ampliado.

EXPERIMENTO	E36	E37	E38
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	3.5	3.5	3.5
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	433	517	475
Tiempo espacial (h)	0.7	0.7	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	0.97	7.18	2.13
Etano	2.41	11.62	3.62
Propano	5.94	9.12	4.14
i-Butano	3.24	3.79	2.21
n-Butano	82.80	41.52	74.08
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>95.36</u>	<u>73.23</u>	<u>86.18</u>
Etileno	0.30	0.33	0.86
Propileno	0.67	0.61	1.75
1/i-Butenos	0.25	0.27	0.59
2-Butenos	0.04	0.11	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>1.26</u>	<u>1.32</u>	<u>3.20</u>
Hidrógeno	0.83	1.64	0.81
TOTAL GASES	97.45	76.19	90.19
<u>No aromáticos</u>	<u>0.92</u>	<u>4.07</u>	<u>1.57</u>
Benceno	0.15	3.92	1.23
Tolueno	0.70	7.73	3.10
Xilenos	0.69	6.92	3.43
Etilbenceno	0.08	1.04	0.44
Aromáticos C ₉ ⁺	0.01	0.13	0.04
<u>Aromáticos</u>	<u>1.63</u>	<u>19.74</u>	<u>8.24</u>
TOTAL LIQUIDOS	2.55	23.81	9.81

Tabla 5.16. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Experimentos a presión atmosférica. Diseño factorial ampliado.

EXPERIMENTO	E39	E40	E41
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	3.5	1.1	5.9
Precursor	ZnO	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	475	475	475
Tiempo espacial (h)	1.2	0.7	0.7
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	9.71	11.12	7.60
Etano	16.69	15.64	16.43
Propano	12.32	13.90	13.28
i-Butano	2.88	1.79	3.17
n-Butano	36.31	22.65	34.73
<i>Parafinas gaseosas</i>	77.91	65.10	75.21
Etileno	0.89	1.57	0.37
Propileno	2.18	2.10	0.76
1/i-Butenos	0.92	0.56	0.28
2-Butenos	0.28	0.16	0.08
<i>Olefinas gaseosas</i>	4.27	4.39	1.49
Hidrógeno	1.97	2.06	1.45
TOTAL GASES	84.15	71.55	78.15
<i>No aromáticos</i>	1.89	4.22	3.71
Benceno	2.86	5.39	3.26
Tolueno	5.74	10.15	6.96
Xilenos	5.02	7.80	7.07
Etilbenceno	0.31	0.79	0.75
Aromáticos C₉⁺	0.03	0.10	0.10
<i>Aromáticos</i>	13.96	24.23	18.14
TOTAL LIQUIDOS	15.85	28.45	21.85

Tabla 5.17. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Influencia del tipo de alimento.

EXPERIMENTO	E42	E43
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	29	29
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20
Alimento	Mezcla C ₄	i-Buteno
Distribución de productos (% peso)		
Metano	8.47	7.39
Etano	7.26	6.83
Propano	15.65	12.97
i-Butano	6.05	5.81
n-Butano	8.04	5.36
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>45.47</u>	<u>38.36</u>
Etileno	0.90	0.53
Propileno	0.94	0.83
1/i-Butenos	1.18	0.94
2-Butenos	0.41	0.31
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>3.43</u>	<u>2.61</u>
Hidrógeno	0.68	0.65
TOTAL GASES	49.58	41.62
<u>No aromáticos</u>	<u>13.88</u>	<u>15.46</u>
Benceno	3.82	4.31
Tolueno	16.70	19.62
Xilenos	13.04	15.60
Etilbenceno	2.41	2.72
Aromáticos C ₉ ⁺	0.57	0.67
<u>Aromáticos</u>	<u>36.54</u>	<u>42.92</u>
TOTAL LIQUIDOS	50.42	58.38

Tabla 5.18. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Influencia del tipo de alimento.

EXPERIMENTO	E44	E45
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	Etileno	Propileno
Distribución de productos (% peso)		
Metano	1.28	2.71
Etano	5.81	2.44
Propano	0.52	4.98
i-Butano	0.58	2.16
n-Butano	1.22	2.03
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>9.41</u>	<u>14.32</u>
Etileno	54.93	6.24
Propileno	7.40	31.67
1/i-Butenos	2.34	3.67
2-Butenos	0.74	1.02
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>65.41</u>	<u>42.60</u>
Hidrógeno	1.24	1.91
TOTAL GASES	76.06	58.83
<u>No aromáticos</u>	<u>4.34</u>	<u>5.57</u>
Benceno	2.12	6.10
Tolueno	7.92	16.31
Xilenos	6.11	10.45
Etilbenceno	1.90	1.85
Aromáticos C ₉ ⁺	1.55	0.89
<u>Aromáticos</u>	<u>19.60</u>	<u>35.60</u>
TOTAL LIQUIDOS	23.94	41.17

Tabla 5.19. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física.
Influencia del tipo de alimento.

EXPERIMENTO	E46	E47
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	5.0	5.0
Precursor	ZnO	ZnO
Técnica	Mezcla física	Mezcla física
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	Propano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	1.24	3.47
Etano	0.96	3.97
Propano	91.18	1.64
i-Butano	0.13	1.30
n-Butano	0.20	74.46
<i>Parafinas gaseosas</i>	93.72	84.84
Etileno	1.28	2.56
Propileno	3.01	3.99
1/i-Butenos	0.25	1.72
2-Butenos	0.14	0.51
<i>Olefinas gaseosas</i>	4.68	8.78
Hidrógeno	0.68	1.05
TOTAL GASES	99.07	94.67
<i>No aromáticos</i>	0.11	0.55
Benceno	0.06	0.79
Tolueno	0.33	2.38
Xilenos	0.37	1.40
Etilbenceno	0.04	0.17
Aromáticos C ₉ ⁺	0.02	0.04
<i>Aromáticos</i>	0.82	4.78
TOTAL LIQUIDOS	0.93	5.33

Tabla 5.20. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación.

EXPERIMENTO	E48	E49	E50
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	29	29	29
Contenido en metal (%)	3.59	6.34	9.68
Precursor	Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.5
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	17.15	11.82	12.21
Etano	29.16	17.22	16.73
Propano	13.03	11.64	9.59
i-Butano	1.49	3.13	3.47
n-Butano	15.22	28.46	33.43
<i>Parafinas gaseosas</i>	76.05	72.27	75.43
Etileno	0.11	0.55	0.60
Propileno	0.34	0.49	0.58
1/i-Butenos	0.15	0.46	0.63
2-Butenos	0.05	0.00	0.00
<i>Olefinas gaseosas</i>	0.65	1.50	1.81
Hidrógeno	0.87	0.32	0.34
TOTAL GASES	77.57	74.09	77.58
<i>No aromáticos</i>	5.85	5.85	5.11
Benceno	1.54	1.89	1.56
Tolueno	7.17	9.07	7.56
Xilenos	7.09	8.30	7.41
Etilbenceno	0.55	0.63	0.52
Aromáticos C₉⁺	0.23	0.17	0.26
<i>Aromáticos</i>	16.58	20.06	17.31
TOTAL LIQUIDOS	22.43	25.91	22.42

Tabla 5.21. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación.

EXPERIMENTO	E51	E52	E53
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	3.07	3.91	6.56
Precursor	Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.5
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	13.78	13.68	7.47
Etano	21.19	20.38	10.28
Propano	9.28	8.57	13.17
i-Butano	2.79	2.93	3.55
n-Butano	25.24	27.00	43.18
<i>Parafinas gaseosas</i>	72.28	72.56	77.65
Etileno	0.47	0.50	0.54
Propileno	0.31	0.36	0.53
1/i-Butenos	0.40	0.28	0.31
2-Butenos	0.00	0.00	0.00
<i>Olefinas gaseosas</i>	1.18	1.14	1.38
Hidrógeno	0.20	0.22	0.34
TOTAL GASES	73.66	73.92	79.37
<i>No aromáticos</i>	5.37	5.62	3.76
Benceno	1.73	1.71	1.16
Tolueno	8.85	8.84	7.14
Xilenos	9.46	8.96	7.26
Etilbenceno	0.53	0.56	0.73
Aromáticos C ₉ ⁺	0.40	0.39	0.58
<i>Aromáticos</i>	20.97	20.46	16.87
TOTAL LIQUIDOS	26.34	26.08	20.63

Tabla 5.22. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación.

EXPERIMENTO	E54	E55
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	29	29
Contenido en metal (%)	7.27	9.51
Precursor	ZnCl ₂	ZnCl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	9.57	6.59
Etano	14.52	10.14
Propano	17.15	17.53
i-Butano	3.79	4.89
n-Butano	31.41	40.74
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>76.44</u>	<u>79.89</u>
Etileno	0.48	0.49
Propileno	0.66	0.49
1/i-Butenos	0.53	0.83
2-Butenos	0.00	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>1.67</u>	<u>1.81</u>
Hidrógeno	0.26	0.28
TOTAL GASES	78.37	81.98
<u>No aromáticos</u>	<u>3.64</u>	<u>3.80</u>
Benceno	1.76	1.18
Tolueno	7.55	5.75
Xilenos	7.84	6.36
Etilbenceno	0.69	0.55
Aromáticos C ₉ ⁺	0.15	0.38
<u>Aromáticos</u>	<u>17.99</u>	<u>14.22</u>
TOTAL LIQUIDOS	21.63	18.02

Tabla 5.23. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación.

EXPERIMENTO	E56	E57
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	5.92	9.40
Precursor	ZnCl ₂	ZnCl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	10.86	11.14
Etano	15.20	16.62
Propano	15.77	10.20
i-Butano	4.19	4.78
n-Butano	30.18	36.75
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>76.20</u>	<u>79.49</u>
Etileno	0.46	0.32
Propileno	0.30	0.84
1/i-Butenos	0.56	0.63
2-Butenos	0.00	0.00
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>1.32</u>	<u>1.79</u>
Hidrógeno	0.38	0.30
TOTAL GASES	<u>77.90</u>	<u>81.58</u>
<i>No aromáticos</i>	<u>4.27</u>	<u>4.19</u>
Benceno	1.60	1.46
Tolueno	7.55	6.24
Xilenos	7.72	5.84
Etilbenceno	0.61	0.47
Aromáticos C ₉ ⁺	0.35	0.22
<i>Aromáticos</i>	<u>17.83</u>	<u>14.23</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>22.10</u>	<u>18.42</u>

Tabla 5.24. Catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por intercambio iónico.

EXPERIMENTO	E58	E59	E60
Catalizador	Zn ²⁺ /HZSM-5	Zn ²⁺ /HZSM-5	Zn ²⁺ /HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	29	29	54
Contenido en metal (%)	0.20	0.29	0.05
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ ¹	Zn(NO ₃) ₂ ¹	Zn(NO ₃) ₂ ¹
Técnica	Inter. iónico	Inter. iónico	Inter. iónico
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.5
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	7.31	11.36	8.39
Etano	9.12	12.94	11.28
Propano	21.21	28.48	26.80
i-Butano	3.49	4.02	3.51
n-Butano	37.61	15.19	27.67
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>78.74</u>	<u>71.99</u>	<u>77.65</u>
Etileno	0.61	0.72	0.80
Propileno	0.73	0.58	1.04
1/i-Butenos	0.54	0.44	0.62
2-Butenos	0.00	0.00	0.00
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>1.88</u>	<u>1.74</u>	<u>2.46</u>
Hidrógeno	0.18	0.44	0.21
TOTAL GASES	80.80	74.17	80.32
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>6.15</u>	<u>7.13</u>	<u>6.90</u>
Benceno	1.21	1.56	1.14
Tolueno	5.41	7.79	5.32
Xilenos	5.18	7.65	5.19
Etilbenceno	0.93	1.24	0.84
Aromáticos C₉⁺	0.32	0.46	0.29
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>13.05</u>	<u>18.70</u>	<u>12.78</u>
TOTAL LIQUIDOS	19.20	25.83	19.68

¹ Disolución acuosa (Apartado 4, Materiales y Procedimiento)

**Tabla 5.25. Catalizadores de zeolita modificada.
Catalizadores preparados por modificación con Silicio.**

EXPERIMENTO	E61	E62
Catalizador	HZSM-5	SiO ₂ /HZSM-5 (1)
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	-	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	6.94	6.41
Etano	10.48	11.24
Propano	25.78	29.74
i-Butano	2.08	2.56
n-Butano	27.37	24.61
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>72.65</u>	<u>74.56</u>
Etileno	3.97	3.79
Propileno	4.73	4.93
1/i-Butenos	1.29	1.40
2-Butenos	0.37	0.40
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>10.36</u>	<u>10.52</u>
Hidrógeno	1.08	0.68
TOTAL GASES	84.09	85.76
<i>No aromáticos</i>	<u>2.04</u>	<u>2.50</u>
Benceno	2.12	1.56
Tolueno	7.04	5.88
Xilenos	3.96	3.67
Etilbenceno	0.44	0.38
Aromáticos C ₉ ⁺	0.31	0.25
<i>Aromáticos</i>	<u>13.87</u>	<u>11.74</u>
TOTAL LIQUIDOS	15.91	14.24

Tabla 5.26. Catalizadores de zeolita modificada.
Catalizadores preparados por modificación con Silicio.

EXPERIMENTO	E63	E64
Catalizador	SiO ₂ /HZSM-5 (2)	SiO ₂ /HZSM-5 (3)
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	6.43	6.13
Etano	11.38	10.38
Propano	30.43	26.25
i-Butano	2.73	2.32
n-Butano	23.32	30.25
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>74.29</u>	<u>75.33</u>
Etileno	4.11	4.05
Propileno	5.37	5.31
1/i-Butenos	1.44	1.85
2-Butenos	0.44	0.43
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>11.36</u>	<u>11.64</u>
Hidrógeno	0.64	0.59
TOTAL GASES	86.29	87.56
<i>No aromáticos</i>	2.23	2.38
Benceno	1.36	1.20
Tolueno	5.65	4.88
Xilenos	3.87	3.45
Etilbenceno	0.36	0.31
Aromáticos C ₉ ⁺	0.24	0.22
<i>Aromáticos</i>	<u>11.48</u>	<u>10.06</u>
TOTAL LIQUIDOS	13.71	12.44

Tabla 5.27. Catalizadores de zeolita modificada.
Catalizadores preparados por desaluminización.

EXPERIMENTO	E65	E66	E67
Catalizador	D-1	D-2	D-3
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0	0.0
Precursor	-	-	-
Técnica	-	-	-
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	4.40	5.21	5.97
Etano	7.34	10.17	10.13
Propano	22.58	22.36	18.91
i-Butano	2.29	2.07	1.64
n-Butano	43.56	36.18	39.48
<u>Parafinas gaseosas</u>	80.17	75.99	76.13
Etileno	3.87	4.17	4.44
Propileno	5.74	5.41	5.39
1/i-Butenos	1.73	1.58	1.49
2-Butenos	0.50	0.46	0.42
<u>Olefinas gaseosas</u>	11.84	11.62	11.74
Hidrógeno	0.74	0.89	1.40
TOTAL GASES	92.75	88.50	89.27
<u>No aromáticos</u>	1.71	2.35	1.52
Benceno	0.51	1.07	1.33
Tolueno	2.82	4.31	4.27
Xilenos	1.94	3.25	3.16
Etilbenceno	0.18	0.35	0.30
Aromáticos C₉⁺	0.09	0.17	0.15
<u>Aromáticos</u>	5.54	9.15	9.21
TOTAL LIQUIDOS	7.25	11.50	10.73

Tabla 5.28. Catalizadores de zeolita modificada.
Catalizadores preparados por desaluminización.

EXPERIMENTO	E68	E69
Catalizador	D-4	D-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	-	-
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	5.31	6.27
Etano	9.66	10.38
Propano	22.52	32.59
i-Butano	2.02	2.97
n-Butano	38.02	22.18
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>77.53</u>	<u>74.39</u>
Etileno	3.75	4.02
Propileno	4.84	5.16
1/i-Butenos	1.36	1.42
2-Butenos	0.40	0.41
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>10.35</u>	<u>11.01</u>
Hidrógeno	1.32	1.38
TOTAL GASES	<u>89.20</u>	<u>86.78</u>
<i>No aromáticos</i>	1.74	2.28
Benceno	0.95	1.20
Tolueno	4.24	5.02
Xilenos	3.41	4.09
Etilbenceno	0.26	0.35
Aromáticos C ₉ ⁺	0.20	0.28
<i>Aromáticos</i>	<u>9.06</u>	<u>10.94</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>10.80</u>	<u>13.22</u>

Tabla 5.29. Catalizadores de zeolita modificada.
Catalizadores preparados por desaluminización.

EXPERIMENTO	E70	E71
Catalizador	D-6	D-7
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	0.0	0.0
Precursor	-	-
Técnica	-	-
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	4.75	5.07
Etano	8.12	9.22
Propano	26.80	31.81
i-Butano	2.66	3.10
n-Butano	35.47	25.49
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>77.80</u>	<u>74.69</u>
Etileno	3.64	3.68
Propileno	5.08	5.61
1/i-Butenos	1.56	1.66
2-Butenos	0.45	0.48
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>10.73</u>	<u>11.43</u>
Hidrógeno	1.10	1.08
TOTAL GASES	<u>89.63</u>	<u>87.20</u>
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>2.13</u>	<u>2.29</u>
Benceno	0.76	1.10
Tolueno	3.77	4.89
Xilenos	3.20	3.94
Etilbenceno	0.29	0.32
Aromáticos C₉⁺	0.22	0.26
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>8.24</u>	<u>10.51</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>10.37</u>	<u>12.80</u>

Tabla 5.30. Catalizadores con otros metales diferentes de Zn.

Catalizadores Ga₂O₃/HZSM-5.

EXPERIMENTO	E72	E73	E74
Catalizador	Ga ₂ O ₃ /HZSM-5	Ga ₂ O ₃ /HZSM-5	Ga ₂ O ₃ /HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	0.5	1.0	2.0
Precursor	Ga(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	5.65	5.70	4.67
Etano	8.03	7.92	6.92
Propano	16.33	14.40	11.75
i-Butano	1.84	2.02	1.96
n-Butano	42.84	43.55	49.78
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>74.69</u>	<u>73.59</u>	<u>75.08</u>
Etileno	3.55	3.32	2.81
Propileno	4.48	4.22	3.79
1/i-Butenos	1.24	1.20	1.07
2-Butenos	0.37	0.35	0.35
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>9.64</u>	<u>9.09</u>	<u>8.02</u>
Hidrógeno	1.05	1.20	1.26
TOTAL GASES	<u>85.38</u>	<u>83.88</u>	<u>84.36</u>
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>1.73</u>	<u>1.97</u>	<u>1.66</u>
Benceno	2.02	2.21	2.17
Tolueno	6.33	6.99	7.04
Xilenos	3.85	4.22	4.21
Etilbenceno	0.38	0.40	0.33
Aromáticos C₉⁺	0.31	0.33	0.23
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>12.89</u>	<u>14.15</u>	<u>13.98</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>14.62</u>	<u>16.12</u>	<u>15.64</u>

Tabla 5.31. Catalizadores con otros metales diferentes a Zn.

Catalizadores Ga₂O₃/HZSM-5.

EXPERIMENTO	E75	E76
Catalizador	Ga ₂ O ₃ /HZSM-5	Ga ₂ O ₃ /HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	4.0	8.0
Precursor	Ga(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	3.34	4.54
Etano	5.65	7.33
Propano	13.65	9.83
i-Butano	2.28	1.88
n-Butano	48.92	51.82
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>73.84</u>	<u>75.40</u>
Etileno	1.95	2.46
Propileno	3.80	3.46
1/i-Butenos	1.18	1.06
2-Butenos	0.35	0.32
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>7.28</u>	<u>7.30</u>
Hidrógeno	1.73	1.44
TOTAL GASES	82.85	84.14
<i>No aromáticos</i>	<u>1.78</u>	<u>1.78</u>
Benceno	2.37	2.17
Tolueno	7.88	7.31
Xilenos	4.58	4.07
Etilbenceno	0.34	0.34
Aromáticos C ₉ ⁺	0.20	0.19
<i>Aromáticos</i>	<u>15.37</u>	<u>14.08</u>
TOTAL LIQUIDOS	17.15	15.86

Tabla 5.32. Catalizadores con otros metales diferentes a Zn.
Catalizadores Pt/HZSM-5.

EXPERIMENTO	E77	E78
Catalizador	Pt/HZSM-5	Pt/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	0.37	1.49
Precursor	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	5.99	6.43
Etano	9.20	10.17
Propano	26.76	28.49
i-Butano	2.72	2.69
n-Butano	32.42	28.56
<u>Parafinas gaseosas</u>	77.09	76.34
Etileno	4.00	4.53
Propileno	5.63	5.92
1/i-Butenos	1.70	1.71
2-Butenos	0.49	0.50
<u>Olefinas gaseosas</u>	11.82	12.66
Hidrógeno	0.53	0.45
TOTAL GASES	89.44	89.45
<u>No aromáticos</u>	2.68	2.54
Benceno	0.88	0.96
Tolueno	3.61	3.78
Xilenos	2.87	2.80
Etilbenceno	0.28	0.26
Aromáticos C₉⁺	0.24	0.21
<u>Aromáticos</u>	7.88	8.01
TOTAL LIQUIDOS	10.56	10.55

Tabla 5.33. Catalizadores con otros metales diferentes a Zn.

Catalizadores Pt/HZSM-5.

EXPERIMENTO	E79	E80
Catalizador	Pt/HZSM-5	Pt/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	2.98	5.95
Precursor	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	5.37	4.45
Etano	9.39	14.63
Propano	27.74	14.03
i-Butano	2.64	1.81
n-Butano	31.96	42.85
<u>Parafinas gaseosas</u>	77.10	77.77
Etileno	4.39	3.20
Propileno	5.86	6.22
1/i-Butenos	1.72	1.98
2-Butenos	0.50	0.58
<u>Olefinas gaseosas</u>	12.47	11.98
Hidrógeno	0.63	0.68
TOTAL GASES	90.20	90.43
<u>No aromáticos</u>	2.09	2.20
Benceno	0.82	0.73
Tolueno	3.63	3.45
Xilenos	2.82	2.79
Etilbenceno	0.24	0.18
Aromáticos C₉⁺	0.20	0.22
<u>Aromáticos</u>	7.71	7.37
TOTAL LIQUIDOS	9.80	9.57

Tabla 5.34. Catalizadores bimetálicos.

EXPERIMENTO	E81	E82	E83
Catalizador	ZnO/HZSM-5	ZnO/Ru/HZSM-5	ZnO/Pd/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	3.92	4.0/2.0	4.0/2.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂	*/RuCl ₃	*/PdCl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	5.46	4.27	5.54
Etano	9.93	7.90	9.94
Propano	4.51	3.29	4.95
i-Butano	1.81	1.57	1.42
n-Butano	52.78	60.65	54.32
<u>Parafinas gaseosas</u>	74.49	77.68	76.17
Etileno	1.50	1.65	1.68
Propileno	3.34	3.60	3.63
1/i-Butenos	1.67	2.12	1.72
2-Butenos	0.57	0.74	0.58
<u>Olefinas gaseosas</u>	7.08	8.11	7.61
Hidrógeno	1.39	1.20	1.41
TOTAL GASES	82.96	86.99	85.19
<u>No aromáticos</u>	1.83	1.33	1.77
Benceno	2.94	2.19	2.90
Tolueno	7.29	5.43	5.84
Xilenos	4.29	3.44	3.73
Etilbenceno	0.48	0.46	0.40
Aromáticos C₉⁺	0.21	0.16	0.17
<u>Aromáticos</u>	15.21	11.68	13.04
TOTAL LIQUIDOS	17.04	13.01	14.81

* El precursor del ZnO es Zn(NO₃)₂

Tabla 5.35. Catalizadores bimetálicos.

EXPERIMENTO	E84	E85	E86
Catalizador	ZnO/La/HZSM-5	ZnO/Ag/HZSM-5	ZnO/Ce/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0
Precursor	*/LaCl ₃	*/AgNO ₃	*/(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	3.28	3.66	5.08
Etano	5.35	5.67	9.37
Propano	3.28	2.30	3.73
i-Butano	1.35	1.05	1.27
n-Butano	67.49	71.11	58.24
<u>Parafinas gaseosas</u>	80.75	83.79	77.69
Etileno	1.71	1.87	1.98
Propileno	4.00	4.02	4.21
1/i-Butenos	2.58	1.48	2.12
2-Butenos	0.89	0.15	0.73
<u>Olefinas gaseosas</u>	9.18	7.52	9.04
Hidrógeno	1.13	0.97	1.27
TOTAL GASES	91.06	92.28	88.00
<u>No aromáticos</u>	0.78	0.90	1.28
Benceno	1.29	1.07	2.17
Tolueno	3.84	3.31	5.03
Xilenos	2.53	1.99	2.87
Etilbenceno	0.37	0.32	0.51
Aromáticos C₉⁺	0.13	0.13	0.14
<u>Aromáticos</u>	8.16	6.82	10.72
TOTAL LIQUIDOS	8.94	7.72	12.00

* El precursor del ZnO es Zn(NO₃)₂

Tabla 5.36. Catalizadores bimetalicos.

EXPERIMENTO	E87	E88	E89
Catalizador	ZnO/Th/HZSM-5	ZnO/Fe/HZSM-5	ZnO/Co/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0
Precursor	*/Th(NO ₃) ₄	*/Fe(NO ₃) ₃	*/Co(NO ₃) ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	3.45	7.33	3.96
Etano	5.34	12.12	5.57
Propano	2.02	4.60	1.97
i-Butano	0.89	1.36	0.82
n-Butano	72.21	51.85	68.31
<u>Parafinas gaseosas</u>	83.91	77.26	80.63
Etileno	1.96	1.43	1.92
Propileno	4.38	3.26	4.00
1/i-Butenos	1.86	1.77	1.61
2-Butenos	0.49	0.67	0.41
<u>Olefinas gaseosas</u>	8.69	7.13	7.94
Hidrógeno	0.87	1.93	1.03
TOTAL GASES	93.47	86.32	89.60
<u>No aromáticos</u>	0.74	1.06	1.03
Benceno	0.89	2.66	1.58
Tolueno	2.75	6.30	4.64
Xilenos	1.78	3.31	2.68
Etilbenceno	0.34	0.27	0.38
Aromáticos C₉⁺	0.03	0.08	0.09
<u>Aromáticos</u>	5.79	12.62	9.37
TOTAL LIQUIDOS	6.53	13.68	10.40

* El precursor del ZnO es Zn(NO₃)₂

Tabla 5.37. Catalizadores bimetálicos.

EXPERIMENTO	E90	E91	E92
Catalizador	ZnO/Cu/HZSM-5	ZnO/Mn/HZSM-5	ZnO/Cr/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0
Precursor	*/Cu(NO ₃) ₂	*/Mn(NO ₃) ₂	*/Cr(NO ₃) ₃
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	5.32	4.29	5.68
Etano	8.97	7.44	9.23
Propano	3.60	2.99	4.24
i-Butano	1.48	1.28	1.47
n-Butano	56.68	62.04	52.83
<i>Parafinas gaseosas</i>	76.05	78.04	73.45
Etileno	1.63	1.88	1.99
Propileno	3.43	3.66	3.82
1/i-Butenos	1.83	1.83	1.73
2-Butenos	0.65	0.41	0.58
<i>Olefinas gaseosas</i>	7.54	7.78	8.12
Hidrógeno	1.31	1.20	1.52
TOTAL GASES	84.90	87.02	83.09
<i>No aromáticos</i>	1.61	1.20	1.72
Benceno	2.86	2.59	3.51
Tolueno	6.29	5.55	7.26
Xilenos	3.67	3.09	3.83
Etilbenceno	0.46	0.40	0.39
Aromáticos C₉⁺	0.21	0.15	0.20
<i>Aromáticos</i>	13.49	11.78	15.19
TOTAL LIQUIDOS	15.10	12.98	16.91

* El precursor del ZnO es Zn(NO₃)₂

Tabla 5.38. Catalizadores bimetálicos.

EXPERIMENTO	E93	E94	E95
Catalizador	ZnO/Ni/HZSM-5	ZnO/Cd/HZSM-5	ZnO/Pt/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0
Precursor	*/Ni(NO ₃) ₂	*/Cd(CH ₃ COO) ₂	*/Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	5.88	4.10	5.29
Etano	9.34	6.87	10.36
Propano	3.33	2.66	5.69
i-Butano	1.22	1.25	1.79
n-Butano	56.98	65.04	48.03
<i>Parafinas gaseosas</i>	76.75	79.92	71.16
Etileno	2.26	2.21	1.17
Propileno	3.96	4.16	3.41
1/i-Butenos	1.85	2.03	2.03
2-Butenos	0.61	0.50	0.68
<i>Olefinas gaseosas</i>	8.68	8.90	7.29
Hidrógeno	1.20	1.09	2.44
TOTAL GASES	86.63	89.91	80.89
<i>No aromáticos</i>	1.39	0.97	1.96
Benceno	2.65	1.70	3.40
Tolueno	5.75	4.48	8.00
Xilenos	2.99	2.48	5.07
Etilbenceno	0.44	0.35	0.58
Aromáticos C₉⁺	0.15	0.11	0.10
<i>Aromáticos</i>	11.98	9.12	17.15
TOTAL LIQUIDOS	13.37	10.09	19.11

* El precursor del ZnO es Zn(NO₃)₂

Tabla 5.39. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E96	E97
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.5, 1.5	1.5, 6.5
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	5.21	4.59
Etano	7.77	8.73
Propano	5.96	3.94
i-Butano	1.82	1.48
n-Butano	44.86	57.97
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>65.62</u>	<u>76.71</u>
Etileno	2.20	1.19
Propileno	3.71	3.23
1/i-Butenos	1.40	1.89
2-Butenos	0.42	0.67
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>7.73</u>	<u>6.98</u>
Hidrógeno	2.95	2.33
TOTAL GASES	76.30	86.02
<i>No aromáticos</i>	2.14	1.60
Benceno	4.67	2.29
Tolueno	10.75	5.88
Xilenos	5.50	3.69
Etilbenceno	0.46	0.48
Aromáticos C ₉ ⁺	0.18	0.04
<i>Aromáticos</i>	<u>21.56</u>	<u>12.38</u>
TOTAL LIQUIDOS	23.70	13.98

Tabla 5.40. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E98	E99
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	6.5, 1.5	6.5, 6.5
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	4.27	3.85
Etano	11.01	5.92
Propano	6.50	2.70
i-Butano	1.41	1.27
n-Butano	50.92	66.44
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>74.11</u>	<u>80.18</u>
Etileno	2.06	1.49
Propileno	3.95	3.95
1/i-Butenos	1.44	1.97
2-Butenos	0.42	0.70
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>7.87</u>	<u>8.11</u>
Hidrógeno	2.04	2.01
TOTAL GASES	84.02	90.30
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>1.31</u>	<u>1.00</u>
Benceno	2.76	1.58
Tolueno	7.67	4.12
Xilenos	3.82	2.65
Etilbenceno	0.29	0.31
Aromáticos C₉⁺	0.13	0.04
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>14.67</u>	<u>8.70</u>
TOTAL LIQUIDOS	15.98	9.70

Tabla 5.41. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E100	E101
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	4.0, 4.0	4.0, 4.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	3.94	4.02
Etano	5.89	5.80
Propano	3.47	3.16
i-Butano	1.44	1.21
n-Butano	59.64	61.51
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>74.38</u>	<u>75.70</u>
Etileno	1.83	1.75
Propileno	3.76	3.74
1/i-Butenos	1.58	1.53
2-Butenos	0.49	0.49
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>7.66</u>	<u>7.51</u>
Hidrógeno	2.29	2.27
TOTAL GASES	84.33	85.48
<u>No aromáticos</u>	<u>1.35</u>	<u>1.40</u>
Benceno	2.64	2.45
Tolueno	7.15	6.57
Xilenos	4.11	3.74
Etilbenceno	0.34	0.29
Aromáticos C ₉ ⁺	0.08	0.07
<u>Aromáticos</u>	<u>14.32</u>	<u>13.12</u>
TOTAL LIQUIDOS	15.67	14.52

Tabla 5.42. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial.

EXPERIMENTO	E102	E103
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	4.0, 4.0	4.0, 4.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	4.10	4.32
Etano	6.29	6.49
Propano	3.56	3.55
i-Butano	1.46	1.27
n-Butano	57.10	57.04
<u>Parafinas gaseosas</u>	<u>72.51</u>	<u>72.67</u>
Etileno	1.75	1.76
Propileno	3.79	3.94
1/i-Butenos	1.75	1.73
2-Butenos	0.55	0.57
<u>Olefinas gaseosas</u>	<u>7.84</u>	<u>8.00</u>
Hidrógeno	2.38	2.48
TOTAL GASES	82.73	83.15
<u>No aromáticos</u>	<u>1.68</u>	<u>1.85</u>
Benceno	2.96	2.85
Tolueno	7.75	7.37
Xilenos	4.42	4.35
Etilbenceno	0.38	0.37
Aromáticos C ₉ ⁺	0.08	0.06
<u>Aromáticos</u>	<u>15.59</u>	<u>15.00</u>
TOTAL LIQUIDOS	17.27	16.85

Tabla 5.43. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial ampliado.

EXPERIMENTO	E104	E105
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	4.0, 0.97	4.0, 7.04
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	4.72	3.48
Etano	10.78	5.70
Propano	7.83	2.59
i-Butano	1.73	1.08
n-Butano	43.15	65.26
<u>Parafinas gaseosas</u>	68.21	78.11
Etileno	2.03	1.47
Propileno	5.47	3.98
1/i-Butenos	1.37	2.14
2-Butenos	0.39	0.75
<u>Olefinas gaseosas</u>	9.26	8.34
Hidrógeno	2.49	1.91
TOTAL GASES	79.96	88.36
<u>No aromáticos</u>	1.56	1.38
Benceno	3.84	1.70
Tolueno	9.45	4.79
Xilenos	4.65	3.32
Etilbenceno	0.38	0.40
Aromáticos C₉⁺	0.16	0.05
<u>Aromáticos</u>	18.48	10.26
TOTAL LIQUIDOS	20.04	11.64

Tabla 5.44. Catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5. Diseño factorial ampliado.

EXPERIMENTO	E106	E107	E108
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	0.97, 4.0	7.04, 4.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	525	525	525
Tiempo espacial (h)	0.2	0.2	0.2
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	4.45	4.60	6.08
Etano	9.68	6.18	8.35
Propano	4.46	3.99	6.86
i-Butano	1.99	1.30	1.85
n-Butano	51.92	54.06	40.10
<i>Parafinas gaseosas</i>	72.50	70.13	63.24
Etileno	1.12	2.27	2.50
Propileno	3.32	4.14	3.80
1/i-Butenos	2.36	1.60	1.33
2-Butenos	0.80	0.50	0.40
<i>Olefinas gaseosas</i>	7.60	8.51	8.03
Hidrógeno	2.34	2.60	3.09
TOTAL GASES	82.44	81.24	74.36
<i>No aromáticos</i>	1.89	2.12	2.05
Benceno	3.00	3.45	5.43
Tolueno	7.23	8.37	11.77
Xilenos	4.77	4.33	5.67
Etilbenceno	0.62	0.38	0.52
Aromáticos C₉⁺	0.05	0.11	0.20
<i>Aromáticos</i>	15.67	16.64	23.59
TOTAL LIQUIDOS	17.56	18.76	25.64

Tabla 5.45. Influencia de las variables de operación. Primer diseño factorial.

EXPERIMENTO	E109	E110	E111
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	500	600	500
Tiempo espacial (h)	0.05	0.05	0.05
Presión (atm)	1	1	39
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	1.82	10.96	8.75
Etano	2.27	6.66	9.17
Propano	2.83	1.11	10.99
i-Butano	1.47	0.18	1.86
n-Butano	80.19	46.37	51.96
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>88.58</u>	<u>65.28</u>	<u>82.73</u>
Etileno	1.59	11.51	0.99
Propileno	2.77	16.18	3.56
1/i-Butenos	0.97	1.41	1.13
2-Butenos	0.02	0.50	0.46
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>5.35</u>	<u>29.60</u>	<u>6.14</u>
Hidrógeno	1.32	0.02	0.02
TOTAL GASES	<u>95.25</u>	<u>94.90</u>	<u>88.87</u>
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>0.57</u>	<u>0.98</u>	<u>6.18</u>
Benceno	0.58	1.04	0.19
Tolueno	2.22	2.18	1.71
Xilenos	1.22	0.70	2.15
Etilbenceno	0.13	0.18	0.46
Aromáticos C₉⁺	0.03	0.02	0.44
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>4.18</u>	<u>4.12</u>	<u>4.95</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>4.75</u>	<u>5.10</u>	<u>11.13</u>

Tabla 5.46. Influencia de las variables de operación. Primer diseño factorial.

EXPERIMENTO	E112	E113	E114
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	600	500	600
Tiempo espacial (h)	0.05	0.5	0.5
Presión (atm)	39	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	46.70	1.37	12.39
Etano	22.70	1.82	10.29
Propano	4.23	1.20	10.07
i-Butano	0.15	0.32	4.13
n-Butano	2.30	87.14	17.04
<i>Parafinas gaseosas</i>	76.08	91.85	53.92
Etileno	1.25	1.62	5.24
Propileno	2.72	2.72	3.13
1/i-Butenos	0.47	0.93	1.95
2-Butenos	0.17	0.06	0.22
<i>Olefinas gaseosas</i>	4.61	5.33	10.54
Hidrógeno	0.87	1.02	2.18
TOTAL GASES	81.56	98.20	66.64
<i>No aromáticos</i>	6.53	0.31	4.43
Benceno	3.91	0.34	5.76
Tolueno	5.00	0.75	13.25
Xilenos	1.55	0.36	9.35
Etilbenceno	1.13	0.03	0.41
Aromáticos C₉⁺	0.32	0.01	0.16
<i>Aromáticos</i>	11.91	1.49	28.93
TOTAL LIQUIDOS	18.44	1.80	33.36

Tabla 5.47. Influencia de las variables de operación. Primer diseño factorial.

EXPERIMENTO	E115	E116
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	500	600
Tiempo espacial (h)	0.5	0.5
Presión (atm)	39	39
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	10.51	52.64
Etano	12.17	24.38
Propano	29.90	2.26
i-Butano	3.77	0.10
n-Butano	23.95	0.44
<u>Parafinas gaseosas</u>	80.30	79.82
Etileno	0.28	0.42
Propileno	1.08	0.35
1/i-Butenos	0.34	0.06
2-Butenos	0.12	0.00
<u>Olefinas gaseosas</u>	1.82	0.83
Hidrógeno	1.38	0.00
TOTAL GASES	83.50	80.65
<u>No aromáticos</u>	5.83	7.30
Benceno	0.55	3.09
Tolueno	4.13	5.65
Xilenos	4.61	2.18
Etilbenceno	0.80	0.82
Aromáticos C₉⁺	0.58	0.31
<u>Aromáticos</u>	10.67	12.05
TOTAL LIQUIDOS	16.50	19.35

Tabla 5.48. Influencia de las variables de operación. Primer diseño factorial.

EXPERIMENTO	E117	E118	E119
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	550	550	550
Tiempo espacial (h)	0.275	0.275	0.275
Presión (atm)	20	20	20
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	12.32	12.97	12.76
Etano	14.51	13.25	13.25
Propano	14.39	15.15	15.30
i-Butano	1.80	1.95	2.25
n-Butano	32.19	33.26	36.41
<u>Parafinas gaseosas</u>	75.21	76.58	79.97
Etileno	0.71	0.55	0.66
Propileno	1.32	0.90	1.54
1/i-Butenos	0.54	0.32	0.65
2-Butenos	0.18	0.10	0.20
<u>Olefinas gaseosas</u>	2.75	1.87	3.05
Hidrógeno	1.47	1.50	0.94
TOTAL GASES	79.43	79.95	83.96
<u>No aromáticos</u>	5.13	5.98	3.23
Benceno	2.05	2.22	2.13
Tolueno	7.27	6.95	6.99
Xilenos	4.66	4.78	3.60
Etilbenceno	0.92	0.11	0.08
Aromáticos C₉⁺	0.54	0.01	0.01
<u>Aromáticos</u>	15.44	14.07	12.81
TOTAL LIQUIDOS	20.57	20.05	16.04

Tabla 5.49. Influencia de las variables de operación. Segundo diseño factorial.

EXPERIMENTO	E120	E121
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	575	625
Tiempo espacial (h)	0.25	0.25
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	7.79	10.74
Etano	6.20	8.61
Propano	1.39	1.26
i-Butano	0.29	0.15
n-Butano	54.84	39.12
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>70.51</u>	<u>59.88</u>
Etileno	7.82	11.85
Propileno	10.81	15.02
1/i-Butenos	2.07	2.55
2-Butenos	0.65	0.79
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>21.35</u>	<u>30.21</u>
Hidrógeno	1.56	2.18
TOTAL GASES	<u>93.42</u>	<u>92.27</u>
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>0.83</u>	<u>0.62</u>
Benceno	0.98	1.49
Tolueno	2.95	3.98
Xilenos	1.49	1.31
Etilbenceno	0.27	0.26
Aromáticos C₉⁺	0.06	0.07
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>5.75</u>	<u>7.11</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>6.58</u>	<u>7.73</u>

Tabla 5.50. Influencia de las variables de operación. Segundo diseño factorial.

EXPERIMENTO	E122	E123	E124
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	575	625	600
Tiempo espacial (h)	0.75	0.75	0.5
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	8.63	14.01	13.36
Etano	9.09	11.27	12.78
Propano	2.78	1.79	2.94
i-Butano	0.63	0.17	0.26
n-Butano	40.32	26.24	17.04
<i>Parafinas gaseosas</i>	<u>61.45</u>	<u>53.48</u>	<u>46.38</u>
Etileno	6.95	13.33	6.65
Propileno	8.41	15.28	6.58
1/i-Butenos	2.21	2.36	1.41
2-Butenos	0.67	0.71	0.42
<i>Olefinas gaseosas</i>	<u>18.24</u>	<u>31.68</u>	<u>15.06</u>
Hidrógeno	2.51	2.70	4.03
TOTAL GASES	<u>82.20</u>	<u>87.86</u>	<u>65.47</u>
<i>No aromáticos</i>	1.28	0.97	5.57
Benceno	3.78	2.53	9.74
Tolueno	8.59	6.11	14.37
Xilenos	3.52	2.03	4.25
Etilbenceno	0.52	0.42	0.51
Aromáticos C₉⁺	0.11	0.08	0.09
<i>Aromáticos</i>	<u>16.52</u>	<u>11.17</u>	<u>28.96</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>17.80</u>	<u>12.14</u>	<u>34.53</u>

Tabla 5.51. Influencia de las variables de operación. Segundo diseño factorial.

EXPERIMENTO	E125	E126
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	573	627
Tiempo espacial (h)	0.5	0.5
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	7.82	13.21
Etano	8.19	10.31
Propano	2.49	1.71
i-Butano	0.52	0.17
n-Butano	47.25	28.82
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>66.27</u>	<u>54.22</u>
Etileno	7.83	12.98
Propileno	9.42	15.23
1/i-Butenos	2.25	2.50
2-Butenos	0.78	0.75
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>20.28</u>	<u>31.46</u>
Hidrógeno	1.56	2.41
TOTAL GASES	88.11	88.09
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>1.88</u>	<u>0.97</u>
Benceno	2.30	2.55
Tolueno	5.20	6.20
Xilenos	2.14	1.76
Etilbenceno	0.32	0.36
Aromáticos C ₉ ⁺	0.05	0.07
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>10.01</u>	<u>10.94</u>
TOTAL LIQUIDOS	11.89	11.91

Tabla 5.52. Influencia de las variables de operación. Segundo diseño factorial.

EXPERIMENTO	E127	E128
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	600	600
Tiempo espacial (h)	0.231	0.769
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	11.50	13.30
Etano	11.17	14.75
Propano	3.41	3.64
i-Butano	0.35	0.35
n-Butano	26.26	14.28
<i><u>Parafinas gaseosas</u></i>	<u>52.69</u>	<u>46.32</u>
Etileno	8.50	8.47
Propileno	8.51	7.16
1/i-Butenos	1.72	1.50
2-Butenos	0.54	0.30
<i><u>Olefinas gaseosas</u></i>	<u>19.27</u>	<u>17.43</u>
Hidrógeno	2.97	3.89
TOTAL GASES	<u>74.93</u>	<u>67.64</u>
<i><u>No aromáticos</u></i>	<u>1.82</u>	<u>2.34</u>
Benceno	6.82	9.14
Tolueno	11.81	15.49
Xilenos	3.90	4.65
Etilbenceno	0.60	0.62
Aromáticos C₉⁺	0.12	0.12
<i><u>Aromáticos</u></i>	<u>23.25</u>	<u>30.02</u>
TOTAL LIQUIDOS	<u>25.07</u>	<u>32.36</u>

Tabla 5.53. Estudio cinético.

EXPERIMENTO	E129	E130	E131
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:			
Temperatura (°C)	625	600	575
Tiempo espacial (h)	0.125	0.125	0.125
Presión (atm)	1	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)			
Metano	7.40	10.47	5.63
Etano	5.85	8.94	5.28
Propano	1.32	2.79	1.44
i-Butano	0.25	0.44	0.25
n-Butano	52.90	32.36	60.66
<u>Parafinas gaseosas</u>	67.72	55.00	73.26
Etileno	9.29	8.74	6.85
Propileno	12.91	10.14	12.36
1/i-Butenos	2.48	2.12	1.66
2-Butenos	0.75	0.70	0.55
<u>Olefinas gaseosas</u>	25.43	21.70	21.42
Hidrógeno	2.25	2.76	1.26
TOTAL GASES	95.40	79.46	95.94
<u>No aromáticos</u>	0.67	1.86	0.59
Benceno	0.66	5.21	0.56
Tolueno	2.17	9.63	1.86
Xilenos	0.97	3.22	0.88
Etilbenceno	0.13	0.52	0.14
Aromáticos C₉⁺	0.00	0.10	0.03
<u>Aromáticos</u>	3.93	18.68	3.47
TOTAL LIQUIDOS	4.60	20.54	4.06

Tabla 5.54. Estudio cinético.

EXPERIMENTO	E132	E133
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.75	0.50
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	3.54	1.63
Etano	4.74	3.32
Propano	3.69	3.44
i-Butano	1.16	1.36
n-Butano	67.28	73.94
<u>Parafinas gaseosas</u>	80.41	83.69
Etileno	3.13	1.85
Propileno	4.50	4.90
1/i-Butenos	1.40	1.62
2-Butenos	0.43	0.40
<u>Olefinas gaseosas</u>	9.46	8.77
Hidrógeno	1.71	1.53
TOTAL GASES	91.58	93.99
<u>No aromáticos</u>	0.89	0.49
Benceno	1.33	0.82
Tolueno	3.74	2.88
Xilenos	2.10	1.61
Etilbenceno	0.29	0.18
Aromáticos C₉⁺	0.07	0.03
<u>Aromáticos</u>	7.53	5.52
TOTAL LIQUIDOS	8.42	6.01

Tabla 5.55. Estudio cinético.

EXPERIMENTO	E134	E135
Catalizador	Pt/ZnO/HZSM-5	Pt/ZnO/HZSM-5
Relación SiO₂/Al₂O₃	54	54
Contenido en metal (%)	1.0, 1.0	1.0, 1.0
Precursor	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Zn(NO ₃) ₂ , Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Técnica	Impregnación	Impregnación
Condiciones de operación:		
Temperatura (°C)	525	525
Tiempo espacial (h)	0.25	0.125
Presión (atm)	1	1
Alimento	n-Butano	n-Butano
Distribución de productos (% peso)		
Metano	0.88	0.65
Etano	1.74	1.30
Propano	1.81	1.37
i-Butano	0.71	0.51
n-Butano	82.98	86.00
<u>Parafinas gaseosas</u>	88.12	89.83
Etileno	1.62	1.35
Propileno	4.05	3.62
1/i-Butenos	1.38	1.05
2-Butenos	0.46	0.35
<u>Olefinas gaseosas</u>	7.51	6.37
Hidrógeno	1.11	1.61
TOTAL GASES	96.74	97.81
<u>No aromáticos</u>	0.31	0.50
Benceno	0.44	0.25
Tolueno	1.54	0.88
Xilenos	0.85	0.49
Etilbenceno	0.10	0.06
Aromáticos C₉⁺	0.02	0.01
<u>Aromáticos</u>	2.95	1.69
TOTAL LIQUIDOS	3.26	2.19

6.- DISCUSION DE RESULTADOS

6.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS CON ZEOLITAS HZSM-5.

Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando como catalizadores zeolitas HZSM-5 en polvo, con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 29 y 54, sintetizadas en nuestros laboratorios. La forma activa de la zeolita, forma ácida, se ha obtenido por intercambio iónico de la forma sódica con HCl y calcinación posterior, tal y como se especifica en el capítulo 4 (Materiales y Procedimiento).

6.1.1.- Influencia de la temperatura de calcinación en la acidez superficial.

El objeto de la calcinación a elevada temperatura es conseguir que el catalizador sea térmicamente estable durante la reacción, lo que obliga a realizarla a una temperatura que como mínimo sea igual a la de utilización del catalizador.

La actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 es función del número de átomos de aluminio tetraédrico de la red, cuyo exceso de carga negativa se compensa con un catión (un protón en la forma ácida de la zeolita, que actúa como centro ácido de Brønsted). La calcinación de la zeolita provoca una deshidroxilación de parte de estos centros ácidos, que da lugar a una estructura con átomos de aluminio tricoordinados que actúan como centros ácidos de Lewis, más débiles, lo que se traduce en una pérdida de actividad del catalizador.

Para determinar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la acidez superficial de la zeolita se llevaron a cabo tres ensayos de valoración de los centros ácidos

con n-butilamina (como se detalla en el capítulo 9, Apéndice). Para ello se utilizó una zeolita HZSM-5, de relación sílice/alúmina 54, calcinada a 550 °C y 650 °C durante 5 horas y sin calcinar, respectivamente. Las curvas de valoración y de distribución de fuerza ácida obtenidas se presentan en las figuras 6.1 y 6.2.

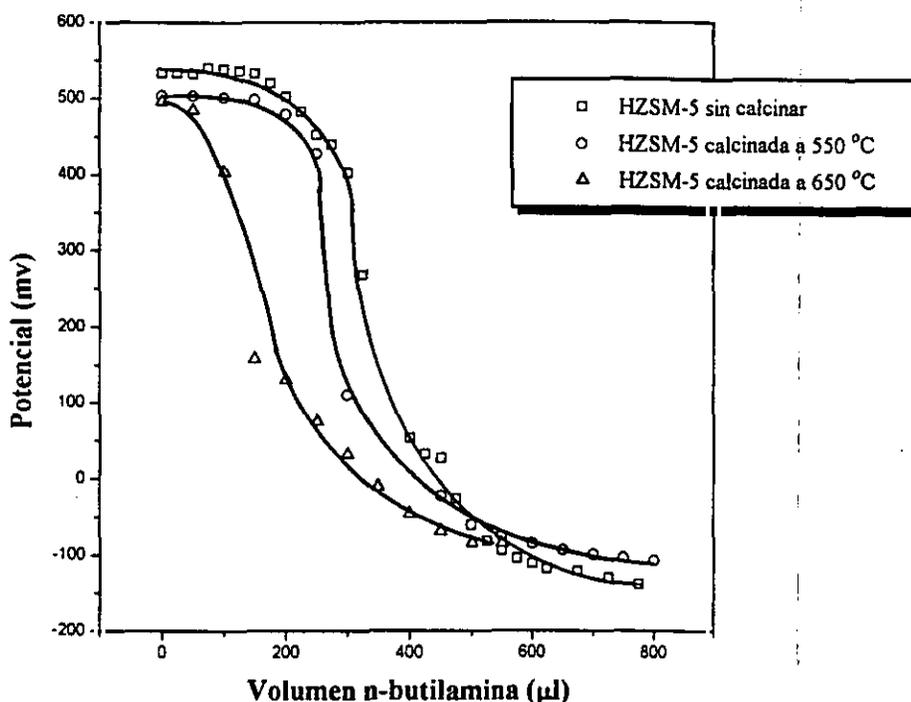


Figura 6.1. Influencia de la temperatura de calcinación en la acidez superficial. Curvas de valoración potenciométrica de zeolitas HZSM-5.

En ellas se aprecia que si bien el valor del potencial inicial para los tres tipos de zeolita estudiados es prácticamente similar, la calcinación a 650 °C implica una fuerte disminución de los centros ácidos fuertes. Sin embargo, en la muestra tratada a 550 °C la eliminación de estos centros ácidos es despreciable, coincidiendo prácticamente la curva de valoración con la de la zeolita sin calcinar. Por ello se seleccionó la temperatura de 550 °C para la calcinación de los catalizadores utilizados en este trabajo.

6.1.2.- Reproducibilidad de resultados.

Se realizaron por duplicado dos experimentos, uno a presión superior a la atmosférica ($P = 20 \text{ atm.}$) y otro a presión atmosférica para comprobar el error experimental en ambos tipos de instalaciones. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas 5.1 y 5.2.

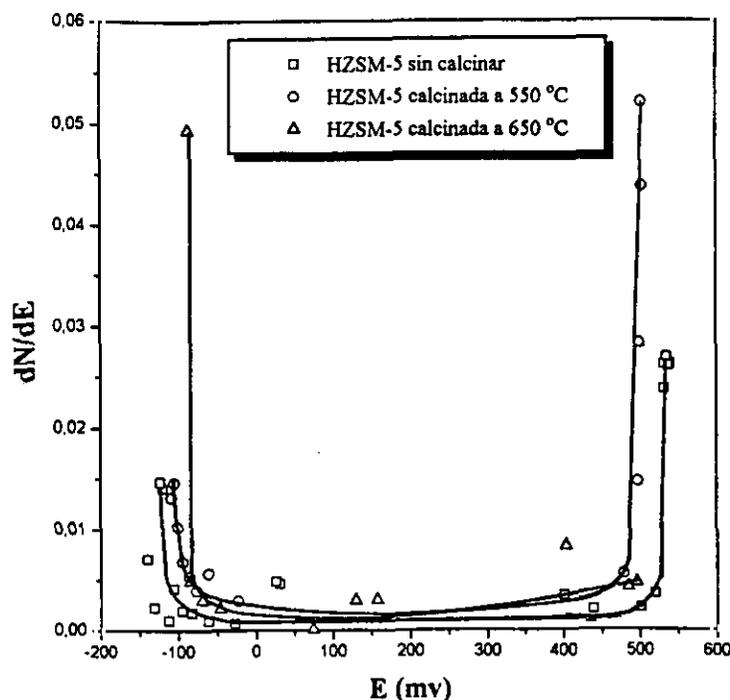


Figura 6.2. Influencia de la temperatura en la acidez superficial. Curvas de distribución de fuerza ácida.

En las tablas 6.1 y 6.2 se resumen los valores medios de cada pareja de experimentos y el error relativo medio tanto para los parámetros de reacción como para la distribución de hidrocarburos aromáticos. Puede observarse que las diferencias nunca exceden del 5 %, que puede considerarse dentro del margen de error experimental, lo que pone de manifiesto la buena reproducibilidad de los resultados conseguidos con ambas instalaciones.

6.1.3.- Influencia de la temperatura y del tiempo espacial.

Se realizaron experimentos de conversión de n-butano a una presión de 20 atm. con zeolita HZSM-5 (de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 54 y 29) con el fin de determinar la influencia de dichas variables sobre la distribución de productos de reacción. Los resultados alcanzados aparecen en las tablas 5.3 a 5.6.

En la figura 6.3 se muestran la conversión de n-butano y el contenido en hidrocarburos líquidos del producto de reacción en función del tiempo espacial, para dos temperaturas diferentes (525 y 450 °C), utilizando zeolitas HZSM-5 de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 29 y 54 (figuras a y b respectivamente). Puede observarse que el comportamiento es análogo

para las dos zeolitas, y que tanto la conversión como el contenido en líquidos aumentan con la temperatura, en el intervalo estudiado. Por otra parte, al aumentar el tiempo espacial lo hacen también la conversión y el contenido en líquidos del producto de reacción, como cabía esperar.

Tabla 6.1. Reproducibilidad de resultados. Valores medios y errores relativos de los parámetros de reacción. T = 525 °C; τ = 0.2 h.

Parámetro	Alta presión (P=20 atm)		Presión atmosférica	
	Valor medio (%)	Error (%)	Valor medio (%)	Error (%)
Conversión	58.41	1.97	94.06	1.47
Líquidos	19.06	4.04	48.82	1.48
Arom. en líq.	61.48	3.11	85.96	0.93
BTX en líq.	55.50	3.59	79.82	1.24
Rto. en BTX	10.59	4.32	38.97	1.09

Tabla 6.2. Reproducibilidad de resultados. Valores medios y errores relativos de la distribución de hidrocarburos aromáticos. T = 525 °C; τ = 0.2 h.

Hidrocarburo	Alta presión		Presión atmosférica	
	Valor medio (%)	Error (%)	Valor medio (%)	Error (%)
Tolueno	40.88	0.04	46.41	1.82
Xilenos	42.45	0.71	30.93	0.58
Benceno	6.94	2.02	15.51	8.48
Etilbenceno	5.65	4.16	5.09	4.08
C ₉ ar	4.11	4.99	2.06	4.05

En la figura 6.4 se muestran el contenido en aromáticos totales y en BTX de la fracción líquida del producto de reacción en función del tiempo espacial, para las dos temperaturas antes mencionadas. Puede observarse que a la temperatura de 525 °C existe un

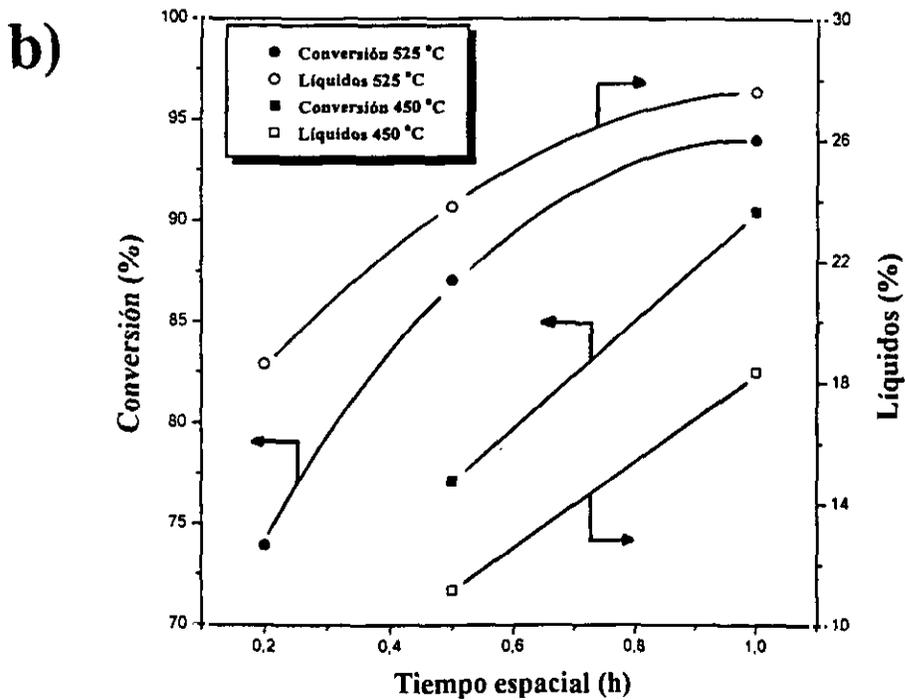
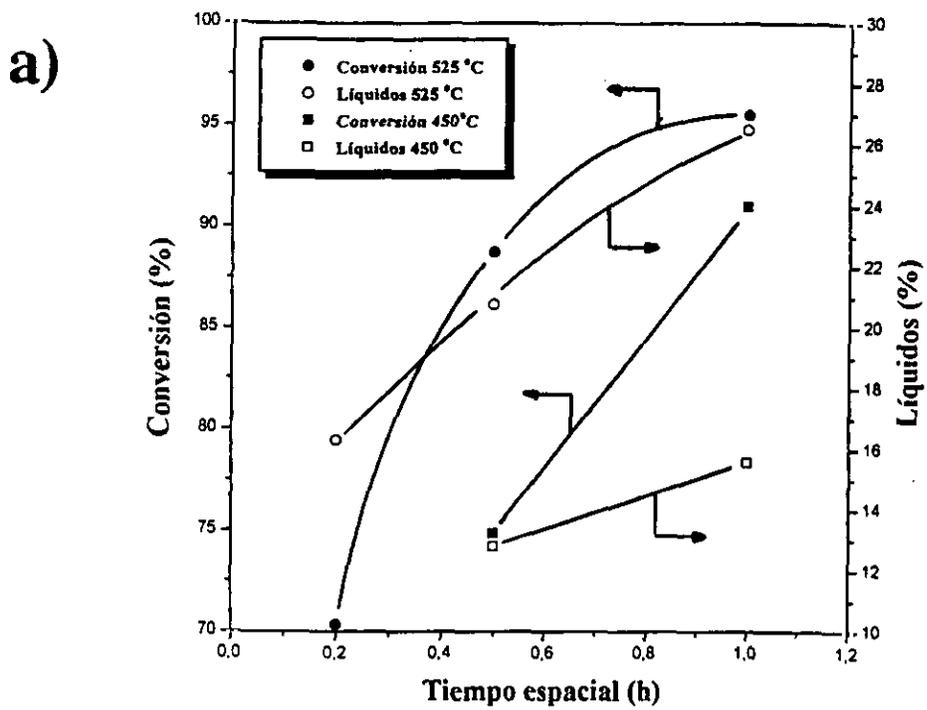


Figura 6.3. Variación de la conversión y del contenido en líquidos del producto de reacción en función del tiempo espacial a 450 y 525 °C. P=20 atm.

a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$.

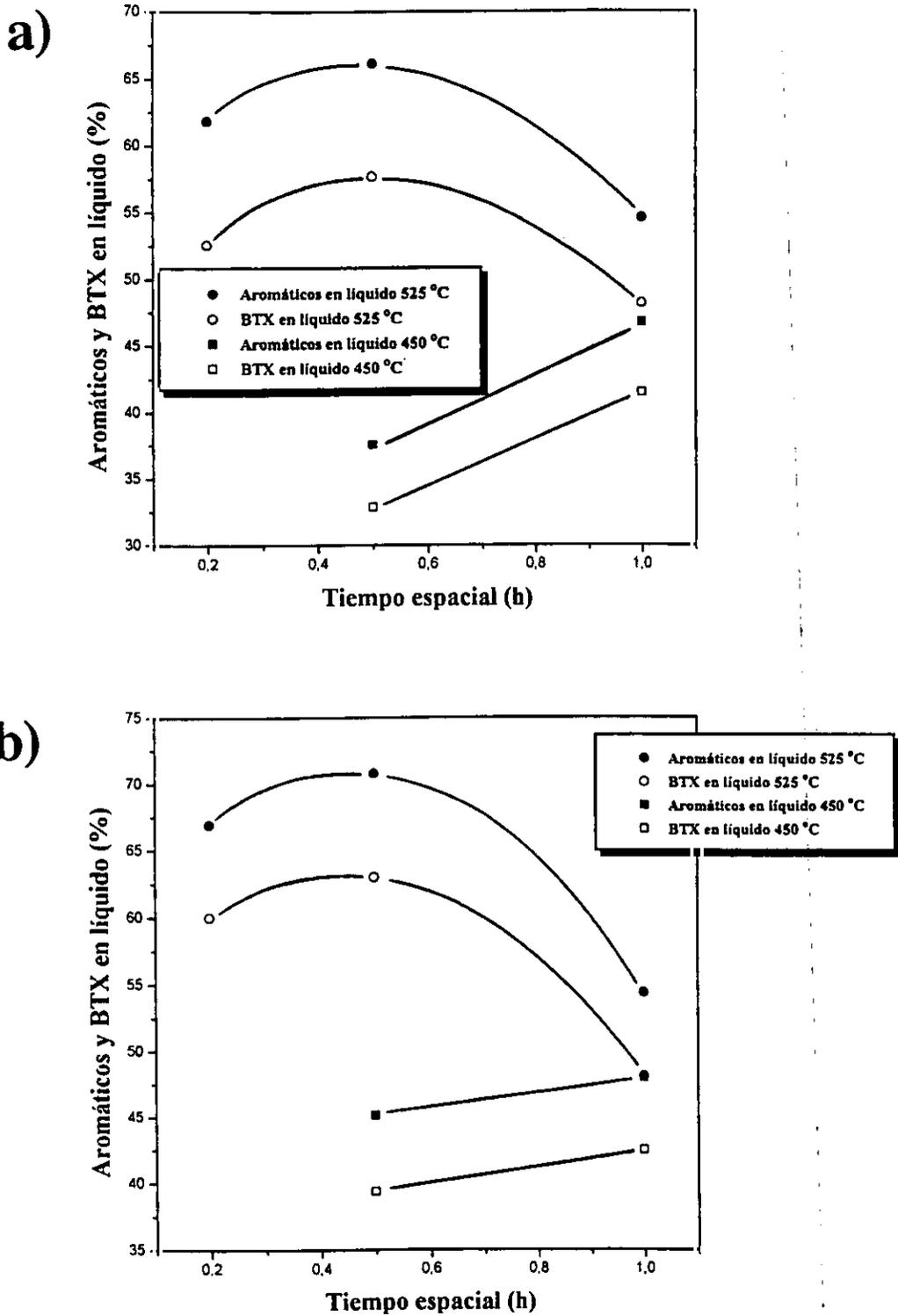


Figura 6.4. Variación del contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida en función del tiempo espacial para las temperaturas de 450 y 525 °C. P = 20 atm.

a) SiO₂/Al₂O₃ = 29. b) SiO₂/Al₂O₃ = 54.

máximo en ambos parámetros de reacción, señal evidente de que existen reacciones secundarias conducentes a la desaparición de aromáticos. Para la temperatura de 450 °C no se aprecia máximo en el intervalo de tiempos espaciales estudiado, si bien, es previsible que se alcance a tiempos superiores.

En la figura 6.5 se representa el rendimiento en BTX frente al tiempo espacial para las dos temperaturas antes mencionadas y las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Se observa un máximo para un tiempo espacial de 0.5 h, para la zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, a la temperatura de 525 °C. Para la otra zeolita, a la misma temperatura, no aparece este máximo, aunque se aprecia que podría darse a tiempos espaciales algo superiores (≈ 1.2 h). A la temperatura de 450 °C se observa una tendencia creciente del rendimiento en BTX en el intervalo de tiempos espaciales estudiado. Puede observarse también que la zeolita de mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporciona un rendimiento en aromáticos siempre superior, probablemente debido a que su acidez es menor y por tanto las reacciones de craqueo se ven más impedidas. Sin embargo, el máximo en BTX para la zeolita de mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pone de manifiesto la existencia de craqueo aún con la zeolita de menor acidez. En la figura 6.6 se presentan los resultados de dos experimentos de desorción térmica programada (TPD) de amoniaco para determinar la acidez de los catalizadores. Puede observarse que la forma del pico de desorción es análoga para las dos zeolitas utilizadas, y que el máximo aparece prácticamente a la misma temperatura; sin embargo, la zeolita de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbe más amoniaco debido a su mayor acidez superficial, tabla 6.3.

En la figura 6.7 se presenta la distribución de hidrocarburos aromáticos en función del tiempo espacial, a una temperatura de 525 °C y utilizando como catalizadores las zeolitas HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 29 y 54 (figuras a y b). Como se observa, los componentes mayoritarios son tolueno y xilenos. Asimismo, al aumentar el tiempo espacial lo hace el contenido en tolueno y benceno, mientras que disminuye el de xilenos, permaneciendo prácticamente constante el contenido tanto de etilbenceno como de C_9 ar.

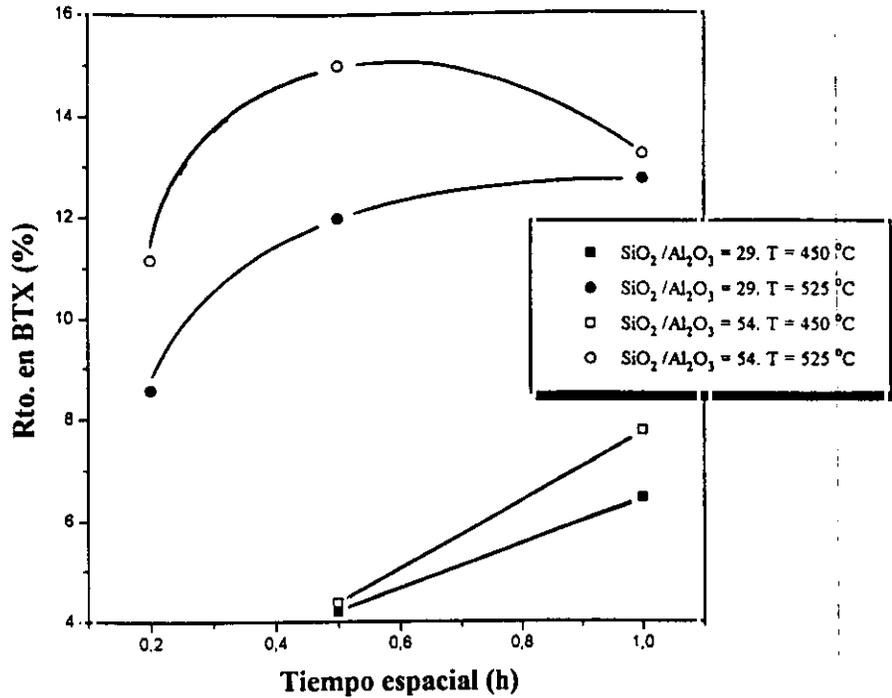


Figura 6.5. Variación del rendimiento en BTX en función del tiempo espacial para las temperaturas de 450 y 525 °C. P=20 atm.

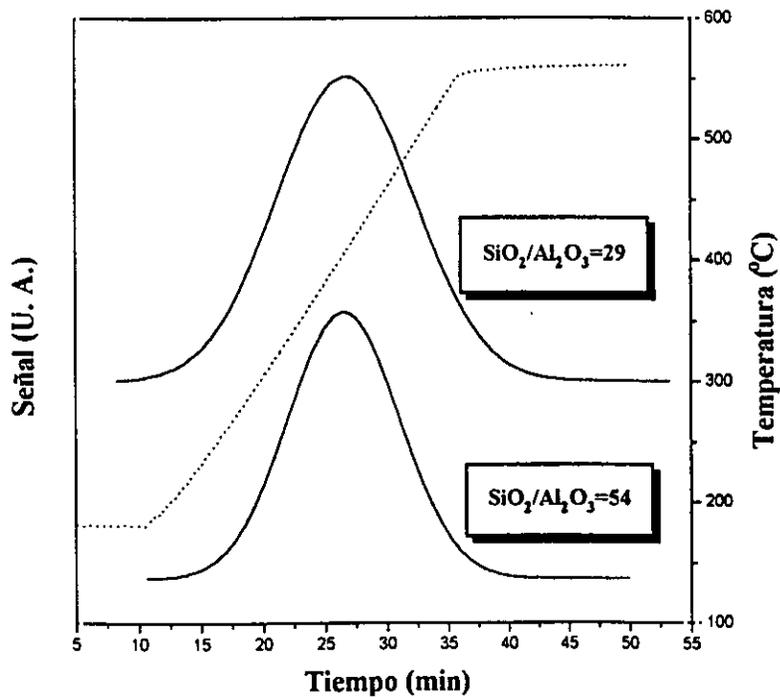


Figura 6.6. Curvas de desorcção térmica programada de NH_3 para duas zeólitas.

Tabla 6.3. Desorción térmica programada de zeolitas HZSM-5 de distinta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

	meq NH_3/g zeolita	T ^a del máximo
HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$	0.54	405
HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$	0.42	410

6.2.- CATALIZADORES $\text{ZnO}/\text{HZSM-5}$ PREPARADOS POR MEZCLA FISICA.

6.2.1.- Experimentos a una presión de 20 atm.

6.2.1.1.- Influencia del contenido en ZnO y de la temperatura.

Se prepararon tres catalizadores $\text{ZnO}/\text{HZSM-5}$ mediante mezcla física (Materiales y Procedimiento, capítulo 4) con un contenido en ZnO de 2, 5 y 10% para cada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de zeolita. El óxido de cinc utilizado era Panreac, de pureza superior al 98 %. Se preparó además otro catalizador con un contenido en ZnO de un 2 % y una zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, sintetizándose este óxido de cinc por calcinación de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 550 °C durante 5 horas. En la figura 6.8 se muestran los difractogramas de rayos X (Apéndice, capítulo 9) tanto del nitrato de cinc como del óxido sintetizado. Se observa que en el óxido de cinc sintetizado no aparece el pico característico del nitrato (12.98 °), poniendo de manifiesto que éste se ha convertido cuantitativamente en óxido. Por otra parte, el difractograma de rayos X de este óxido coincide con el del óxido de cinc comercial.

A modo de ejemplo, en la figura 6.9 aparecen los difractogramas de rayos X de la zeolita HZSM-5 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, del óxido de cinc comercial y de los catalizadores obtenidos por mezcla física de ambos. Se observa la presencia de picos de intensidad en los ángulos correspondientes al ZnO en los catalizadores que contienen esta fase, y que además, esta intensidad aumenta proporcionalmente con el contenido de ZnO .

En la figura 6.10 se muestra la variación de la conversión del n-butano y del contenido en líquidos del producto de reacción frente al contenido en ZnO de los

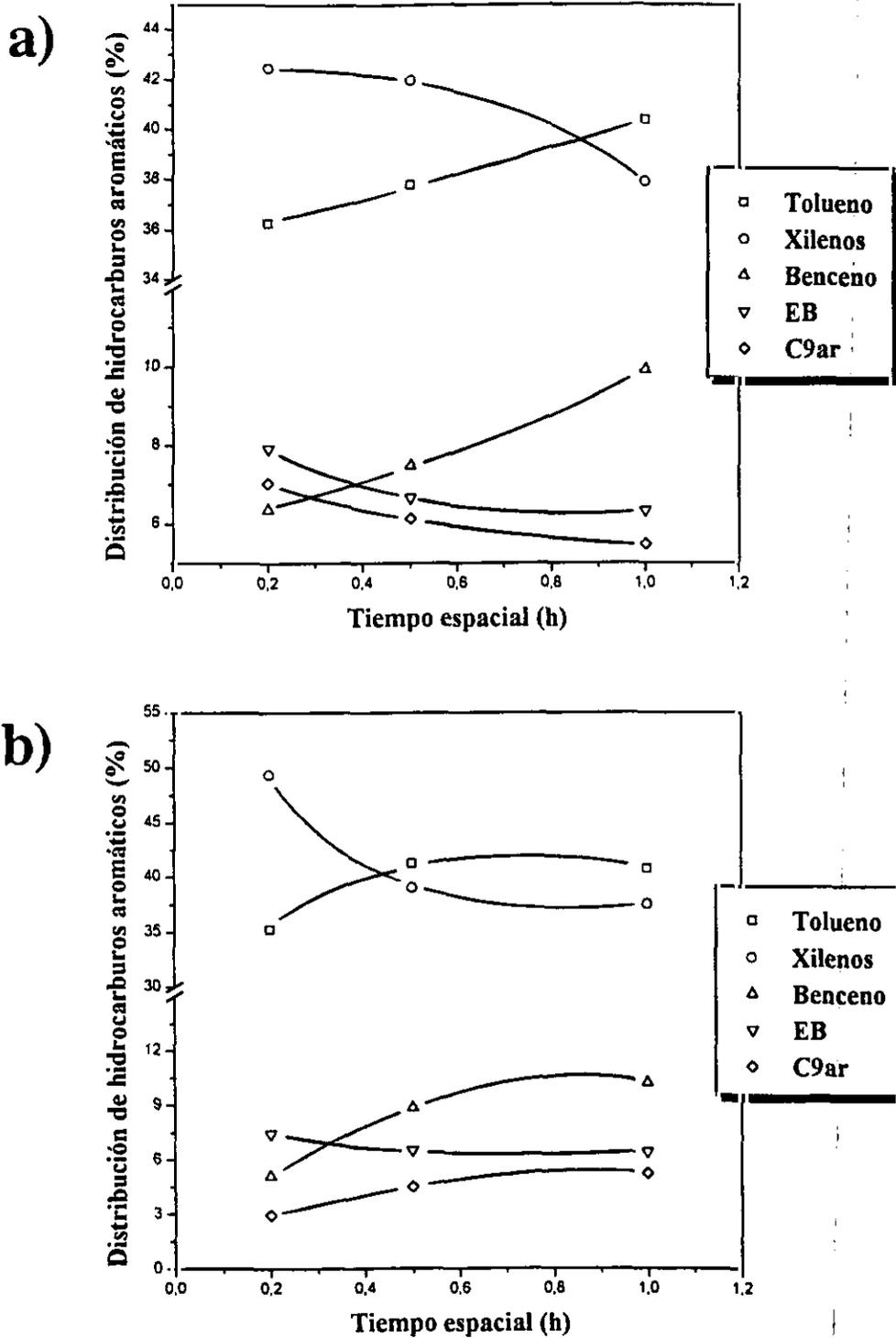


Figura 6.7. Distribución de hidrocarburos aromáticos en función del tiempo espacial. $T=525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $P=20\text{ atm}$. a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$. b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=54$.

catalizadores para una temperatura de reacción de $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo espacial de 0.2 h. Puede observarse que a medida que aumenta el contenido en ZnO disminuye la conversión, pasando de un 73.9 % para la zeolita pura a un 57.5 % para el catalizador con un 10 % de

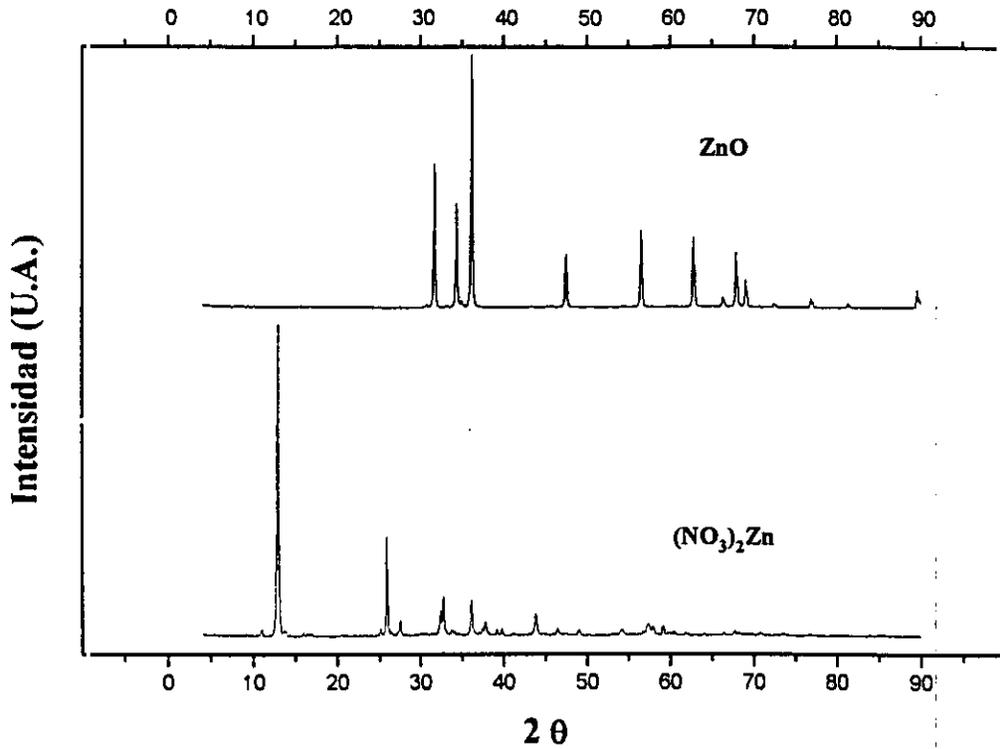


Figura 6.8. Difractogramas de rayos-X del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comercial y del ZnO sintetizado a partir de él.

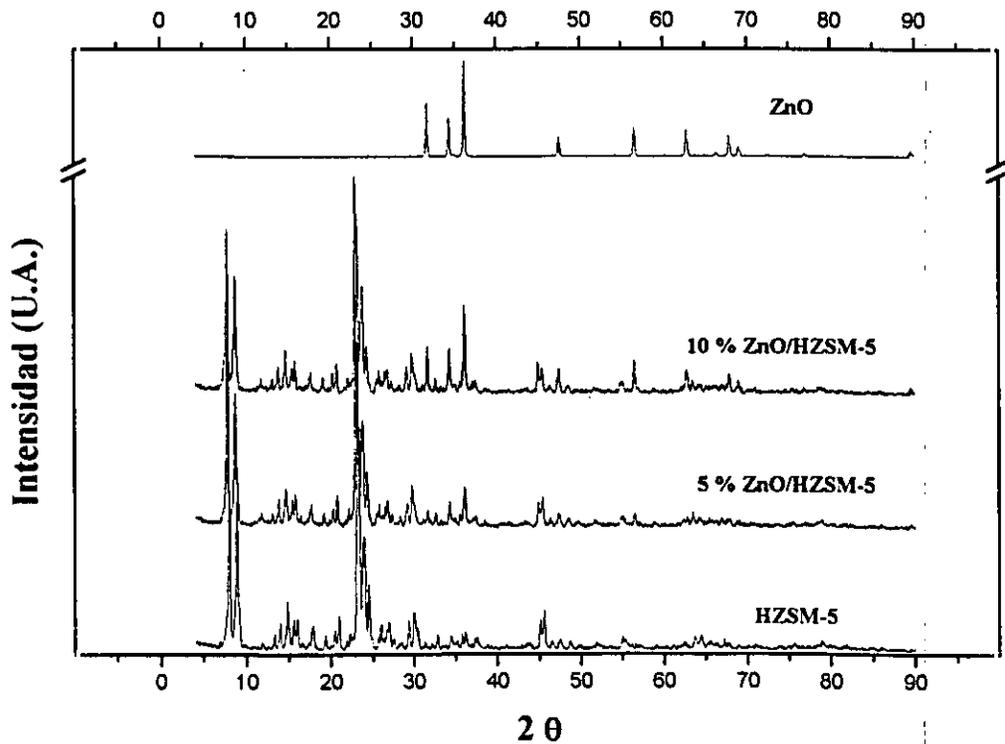


Figura 6.9. Difractogramas de rayos-X de catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por mezcla física. HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$.

óxido de cinc. Esto puede explicarse en base a la disminución de la acidez al introducir ZnO en el catalizador. En la figura 6.11 se muestran los resultados obtenidos en la desorción térmica programada de amoniaco para la zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ y el catalizador ZnO/HZSM-5 de la misma relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en ZnO del 5%, preparado mediante mezcla física. Se aprecia que el catalizador con óxido de cinc presenta dos picos, es decir, dos tipos de centros con diferentes fuerzas ácidas, predominando los débiles, ya que el pico mayor aparece a temperaturas más bajas. Asimismo, en la tabla 6.4 se observa que la mezcla física zeolita-óxido de cinc adsorbe menos amoniaco que la zeolita pura, es decir, que la incorporación del óxido de cinc neutraliza parte de los centros ácidos de la zeolita.

Tabla 6.4. Desorción térmica programada de HZSM-5 y 5% ZnO/HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$.

	meq NH_3/g zeolita	T ^a del máximo
HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$	0.42	410
5 % ZnO/HZSM-5	0.35	295

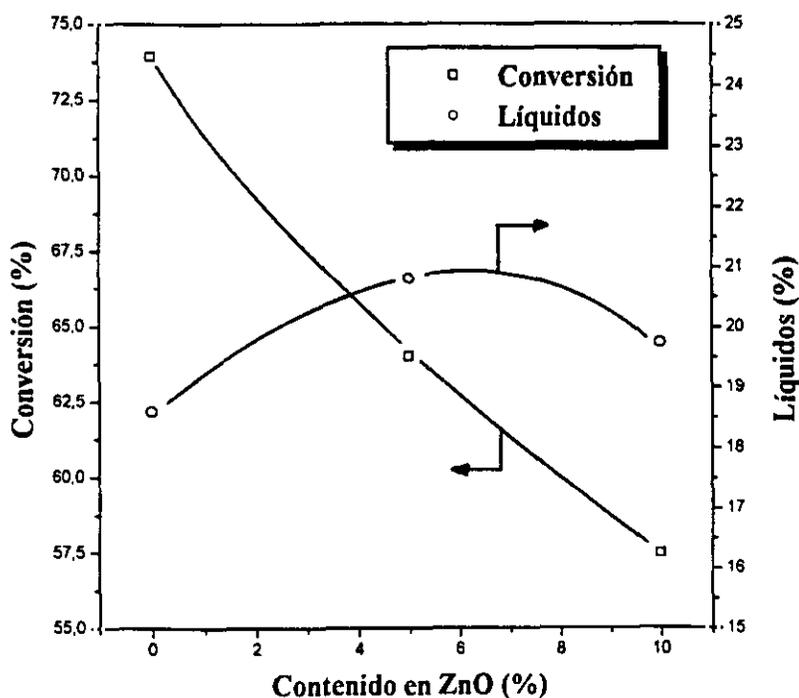


Figura 6.10. Variación de la conversión y del contenido en líquidos en función del contenido en ZnO de los catalizadores. T=525 °C. $\tau=0.2$ h. P=20 atm.

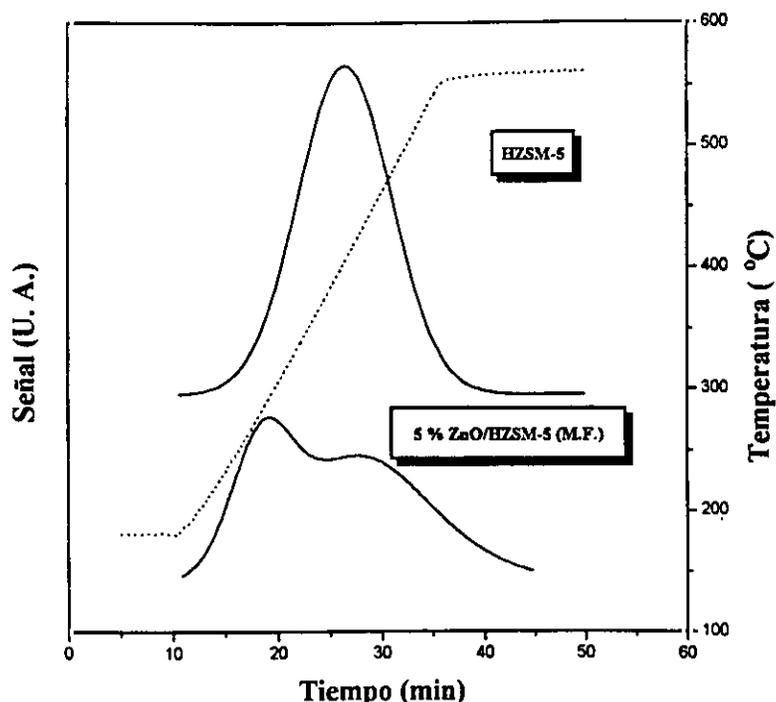


Figura 6.11. Curvas de desorción térmica programada de NH_3 de una zeolita HZSM-5 y un catalizador 5 % ZnO/HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$).

A la hora de explicar la disminución de la conversión con el contenido en cinc, ha de tenerse también en cuenta la influencia del grado de dispersión del metal en el catalizador, como se muestra en la figura 6.12, en la que aparecen fotografías de zeolita HZSM-5 (a) y del catalizador con un 5 % en ZnO (b) respectivamente, realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Puede observarse que la dispersión del óxido de cinc no es buena, formando grandes aglomerados, con un contacto poco íntimo con la zeolita.

Por otra parte, la introducción de óxido de cinc en el catalizador aumenta ligeramente el contenido en líquidos del producto de reacción, en el intervalo estudiado (0 a 10 % en ZnO). Esto puede explicarse por la disminución de la acidez de la zeolita, lo que dificulta las reacciones de craqueo de los hidrocarburos líquidos formados.

Cuando se introduce óxido de cinc en los catalizadores el mecanismo de reacción sufre importantes cambios (Introducción, capítulo 2). En el caso de la zeolita HZSM-5 el mecanismo transcurre vía iones carbenio (con formación de metano, etano e hidrógeno), según el esquema de reacciones que se presenta a continuación:

a)

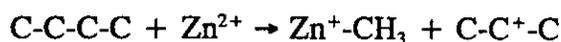
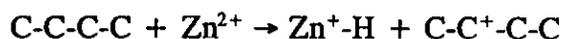


b)

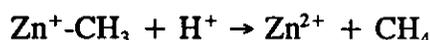
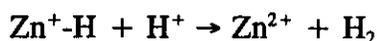


Figura 6.12. Fotografías de microscopía electrónica de barrido de catalizadores.
a) Zeolita HZSM-5. b) 5% ZnO/HZSM-5 preparado por mezcla física.

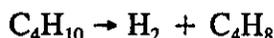
Cuando se introduce óxido de cinc en el catalizador, la reacción de deshidrogenación de n-butano sigue las mismas etapas que en el caso de la zeolita HZSM-5, diferenciándose únicamente en las etapas en las que se desprende hidrógeno (deshidrogenación de parafinas y aromatización). La activación del n-butano se inicia con la deshidrogenación de la parafina de partida por la acción del cinc, que da lugar a especies catiónicas de acuerdo con las reacciones:



Estas especies de cinc reaccionan en los centros ácidos de la zeolita para producir hidrógeno molecular y metano:



Las reacciones resultantes de las anteriores:



pone de manifiesto que el papel del óxido de cinc es la eliminación de las especies de hidrógeno (átomo o ion) a través del proceso llamado "back-spillover" de hidrógeno. A modo de ejemplo, en la figura 6.13 se muestran los contenidos en metano, etano y propano del producto de reacción en tres experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones de operación, y en los que se varió únicamente el contenido en ZnO del catalizador. Puede observarse que si bien los contenidos en metano y etano en el producto de reacción permanecen prácticamente constantes, el correspondiente a propano disminuye al introducir óxido de cinc, lo que pone de manifiesto el cambio de mecanismo de activación del n-butano, de transferencia de hidrógeno entre iones carbenio (que conduciría a la formación de elevadas cantidades de propano) a "back-spillover" de hidrógeno (con formación de olefinas e hidrógeno). Cabe mencionar que el cambio de mecanismo no es total, sino que cada uno de ellos participará en función del contenido en ZnO del catalizador y de la actividad de éste.

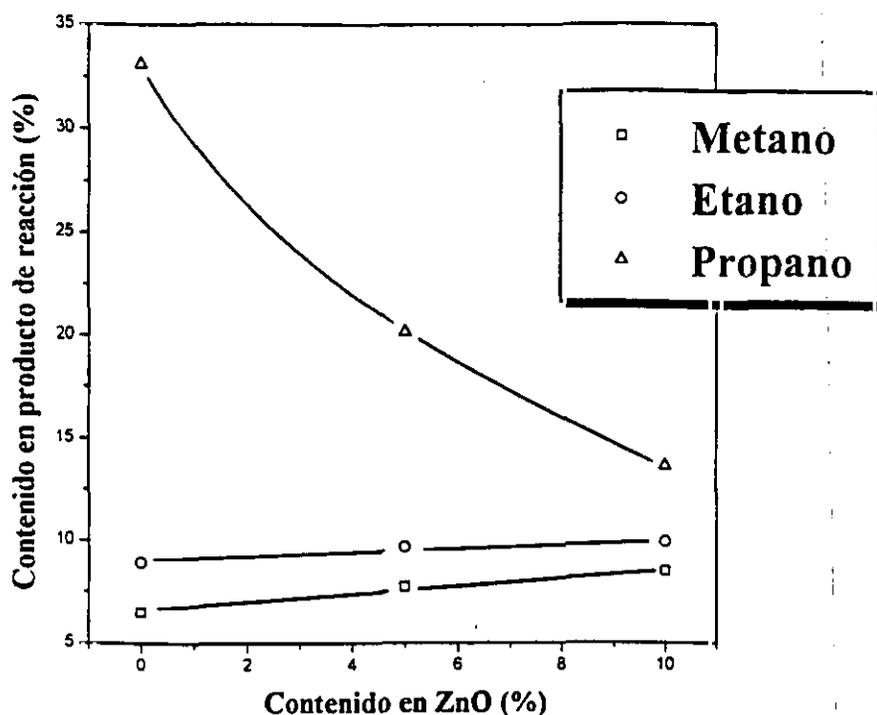


Figura 6.13. Variación del contenido en metano, etano y propano del producto de reacción en función del contenido en ZnO del catalizador. $T=525\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=0.2\text{ h}$.

En la figura 6.14 se muestra la variación del contenido en aromáticos y en BTX de la fase líquida frente al contenido en ZnO de los catalizadores. Puede observarse que al aumentar el contenido en ZnO lo hacen de igual forma los dos parámetros mencionados, debido al carácter "aromatizante" del ZnO, por el fenómeno comentado anteriormente. Sin embargo, la tendencia de las curvas indica la existencia de un máximo para contenidos de ZnO algo superiores al 10 %.

En la figura 6.15 se presenta la variación del rendimiento en BTX en el producto de reacción frente al contenido en ZnO de los catalizadores. Debido a la caída de la conversión, al máximo en el contenido en líquidos y al aumento en BTX de la fracción líquida al crecer la proporción de ZnO, se aprecia que el rendimiento en aromáticos alcanza un valor constante para contenidos en ZnO superiores al 5 %.

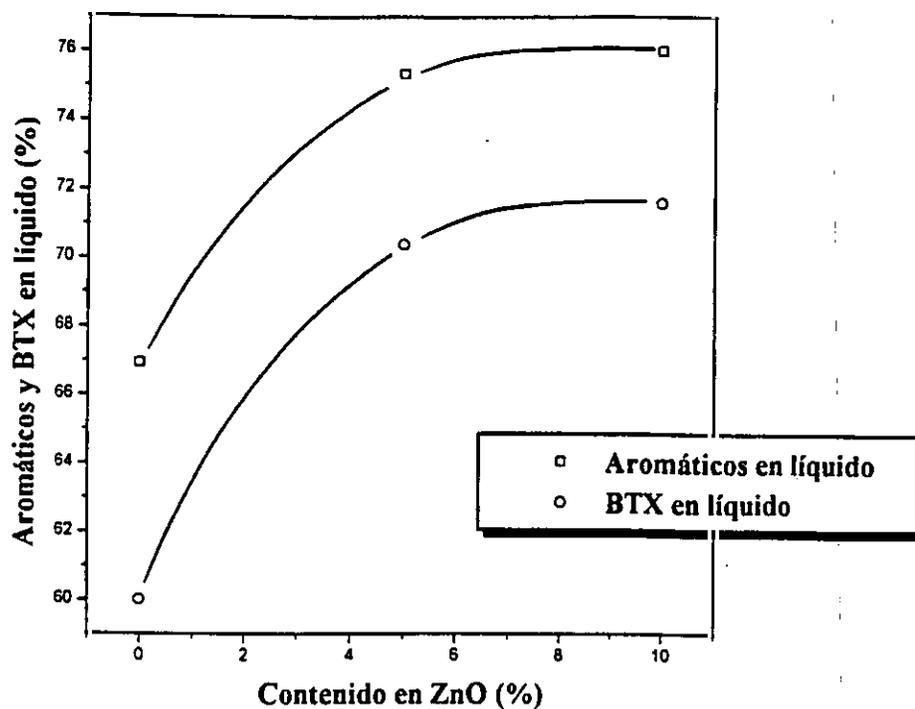


Figura 6.14. Variación del contenido en aromáticos y BTX de la fase líquida en función del contenido en ZnO de los catalizadores. $T=525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\tau=0.2\text{ h}$.

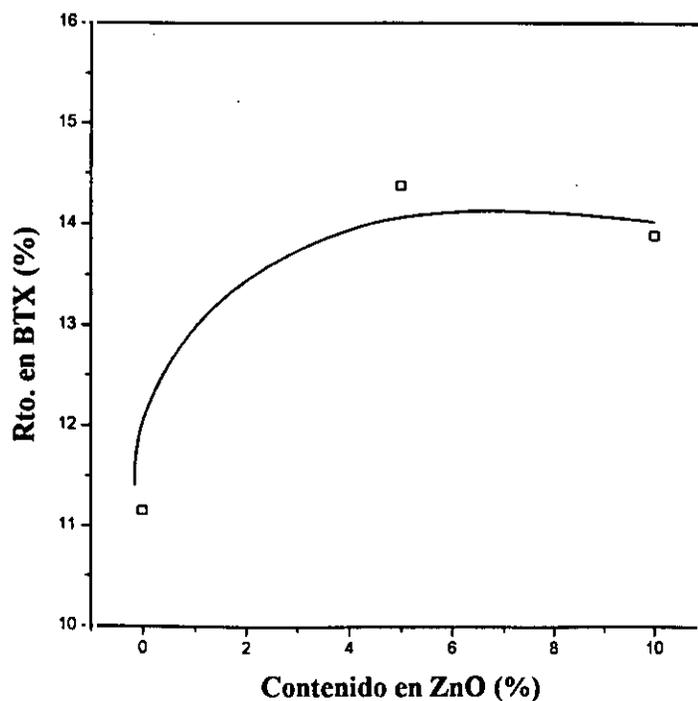


Figura 6.15. Variación del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO de los catalizadores. $T=525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\tau=0.2\text{ h}$.

Se realizó un experimento adicional con el catalizador ZnO/HZSM-5 que contenía un 2 % en ZnO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$) a 450 °C para observar la variación de los distintos parámetros de reacción con la temperatura. En la tabla 6.5 se presentan los resultados obtenidos. Como cabe esperar, todos los parámetros aumentan al hacerlo la temperatura. Cabe destacar la baja conversión obtenida con el catalizador con ZnO al disminuir la temperatura. Por otra parte, a temperaturas bajas no está favorecida la reacción de deshidrogenación de compuestos cíclicos para obtener aromáticos, por lo que el contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida cuando se lleva a cabo la reacción a estas temperaturas es bastante menor (45.12 frente a 70.79 % para la zeolita HZSM-5, y 39.94 frente a 69.23 % para el catalizador con óxido de cinc).

Tabla 6.5. Influencia de la temperatura en los parámetros de reacción para la zeolita HZSM-5 y un catalizador de mezcla física 2 % ZnO/HZSM-5. $\tau=0.5$ h. P=20 atm.

T (°C)	Zeolita HZSM-5		2 % ZnO/HZSM-5	
	450	525	450	525
Conversión (%)	77.08	87.05	44.65	78.88
Líquidos (%)	11.11	23.77	8.48	24.75
Arom. en líq. (%)	45.12	70.79	39.94	69.23
BTX en líq. (%)	39.36	63.02	34.85	62.49
Rto. en BTX (%)	4.37	14.98	2.96	15.02

Asimismo en la tabla 6.6 aparece la distribución de hidrocarburos aromáticos en función de la temperatura. Cabe destacar el fuerte aumento que sufre el contenido en tolueno y benceno al hacerlo la temperatura, a costa fundamentalmente de un brusco descenso tanto de los xilenos como de los C_9 ,ar lo que pone de manifiesto la mayor extensión de las reacciones de craqueo y desalquilación de aromáticos muy ramificados al aumentar la temperatura.

En la figura 6.16 aparece la variación de la conversión de n-butano y del contenido en líquidos del producto de reacción frente al contenido en ZnO de los

catalizadores, con zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. Puede observarse que la conversión disminuye de la misma forma que lo hacía con la zeolita de mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el contenido en líquidos presenta una tendencia ascendente, no existiendo máximo, debido probablemente a que, a pesar de la incorporación de ZnO , al tratarse de un catalizador con mayor acidez, existe todavía un elevado número de centros ácidos.

Tabla 6.6. Influencia de la temperatura en la distribución de aromáticos para la zeolita HZSM-5 y un catalizador de mezcla física 2 % $\text{ZnO}/\text{HZSM-5}$. $\tau=0.5$ h. $P=20$ atm.

T (°C)	Zeolita HZSM-5		2 % $\text{ZnO}/\text{HZSM-5}$	
	450	525	450	525
Benceno (%)	3.75	8.83	2.98	11.11
Tolueno (%)	31.77	41.21	32.77	44.87
Xilenos (%)	51.71	38.98	51.49	35.42
Etilbenceno (%)	5.99	6.50	5.96	5.36
C_9 arom. (%)	6.78	4.47	6.79	3.23

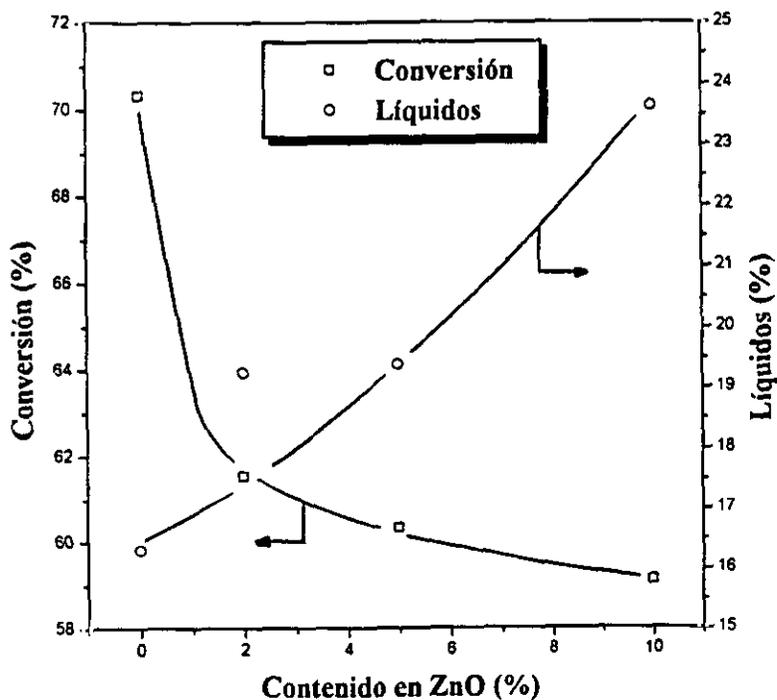


Figura 6.16. Variación de la conversión y del contenido en líquidos en función del contenido en ZnO . $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. $T = 525$ °C. $\tau = 0.2$ h. $P = 20$ atm.

En la figura 6.17 se muestra la variación del contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida en función del contenido en ZnO de los catalizadores, con zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. Al igual que en el caso de la otra zeolita, ambos aumentan al hacerlo el contenido en ZnO. Debido a estos hechos, el rendimiento en BTX crece constantemente al hacerlo el contenido en ZnO de los catalizadores (misma figura).

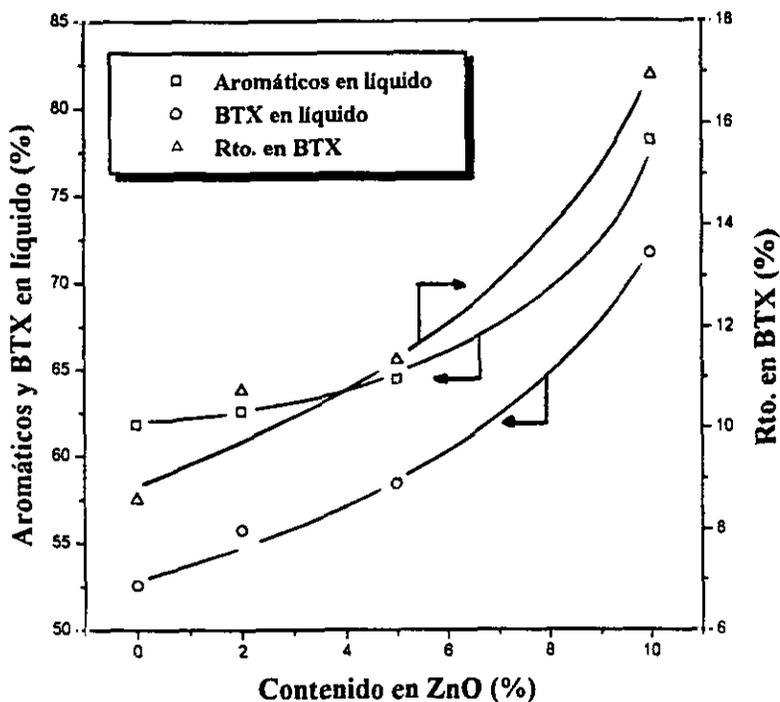


Figura 6.17. Variación del contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida, y del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO. $T=525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\tau=0.2\text{ h}$. $P=20\text{ atm}$.

Para establecer la influencia de la temperatura en los diferentes parámetros de reacción se llevaron a cabo dos experimentos, a 400 y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo constantes el resto de las variables (tiempo espacial y presión). En la tabla 6.7 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes parámetros de reacción. Como cabía esperar, al aumentar la temperatura, todos ellos (conversión de n-butano, contenido en líquidos del producto de reacción, contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida, y rendimiento en BTX) aumentan. Cabe destacar el bajo rendimiento en BTX que se obtiene a temperaturas menores de $450\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que es recomendable trabajar a temperaturas superiores.

Tabla 6.7. Influencia de la temperatura en los parámetros de reacción para un catalizador 5 % ZnO/HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$). $\tau=0.2$ h. $P=20$ atm.

	Temperatura (°C)		
	400	450	525
Conversión (%)	32.42	47.97	60.32
Líquidos (%)	7.03	11.91	19.37
Arom. en líq. (%)	27.30	42.63	64.43
BTX en líq. (%)	23.39	37.96	58.41
Rto. en BTX (%)	1.64	4.52	11.34

En la figura 6.18 se muestra la variación del rendimiento en BTX frente al contenido en ZnO de los catalizadores, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Como se observa, para la relación mayor el rendimiento en aromáticos permanece constante para contenidos superiores al 5 % de ZnO. Sin embargo, para los catalizadores con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$ no se alcanza esa constancia. Esto puede deberse a que exista una relación ZnO/centros ácidos óptima, que proporcione un máximo rendimiento en BTX, que en el caso de los catalizadores con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ se ha alcanzado puesto que son menos ácidos y necesitan menos contenido en ZnO, y no en los catalizadores de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$, por lo que sigue aumentando el rendimiento con el contenido en ZnO del catalizador.

6.2.1.2.- Influencia de la procedencia y tratamiento del óxido de cinc.

Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales con catalizadores ZnO/HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$) con contenidos en ZnO del 2 %. En uno de ellos, el ZnO utilizado en la posterior mezcla con la zeolita se preparó por calcinación de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 550 °C durante 5 horas. En otro de ellos se utilizó ZnO comercial, pero el catalizador se sometió a reducción haciendo pasar una corriente de hidrógeno de 30 Nml/min, variando la temperatura desde 100 °C a 500 °C en saltos de 100 °C, permaneciendo constante durante el periodo de 1 hora en cada etapa.

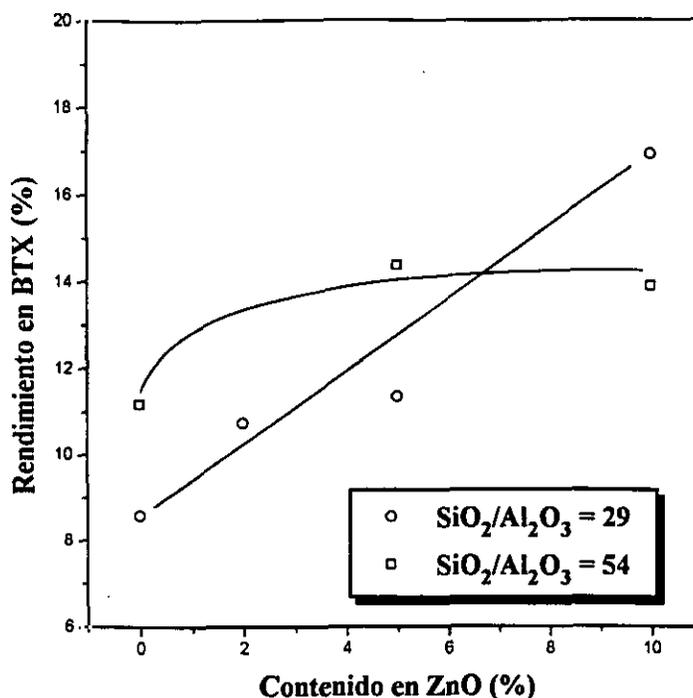


Figura 6.18. Variación del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO de los catalizadores. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$ y 54 . $T=525$ °C. $\tau=0.2$ h.

En la figura 6.19 se muestran los principales parámetros de reacción para estos tres catalizadores. Cabe destacar que el catalizador que contiene ZnO sintetizado a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ proporciona una mayor conversión y menor contenido en aromáticos y BTX en la fracción líquida. Esto puede deberse a la morfología de las partículas de ZnO sintetizado a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. En la figura 6.20 aparecen microfotografías de partículas de ZnO comercial, y sintetizado por calcinación de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente. Puede observarse que las primeras tienen forma esférica y un tamaño de 0.5 micras aproximadamente, aunque forman aglomerados de 3 ó 4 micras. Las segundas tienen forma de pirámide hexagonal y forman aglomerados de 20 ó 30 micras de diámetro. Por tanto, la dispersión metálica en los catalizadores preparados con ZnO sintetizado a partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ es bastante peor que en los preparados con ZnO comercial, y por eso se comportan de forma más parecida a la zeolita HZSM-5 aunque poseen el mismo contenido en ZnO. Por otra parte, el catalizador sometido a tratamiento con hidrógeno proporciona prácticamente los mismos resultados que el no tratado.

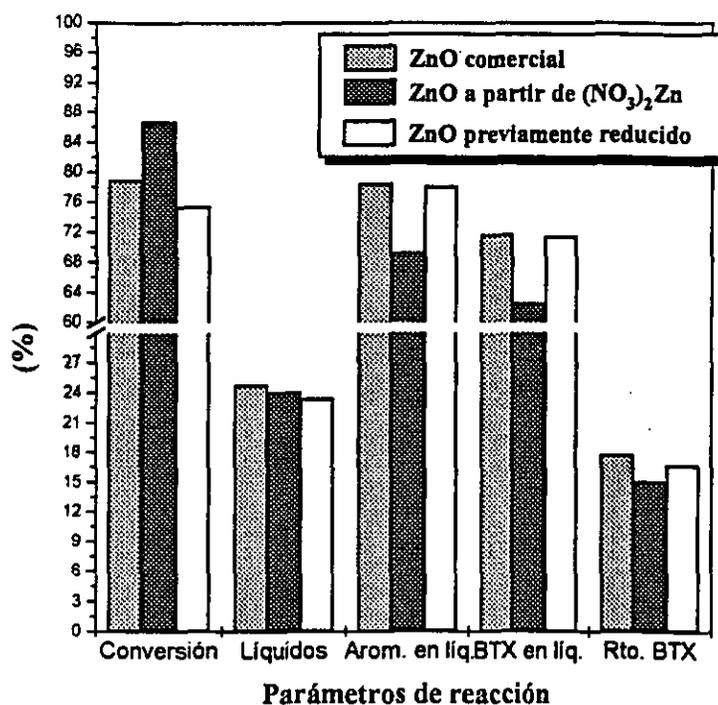


Figura 6.19. Parámetros de reacción para tres catalizadores ZnO/HZSM-5 con diferente tratamiento. $SiO_2/Al_2O_3=54$. $T=525$ °C. $\tau=0.5$ h. $P=20$ atm.

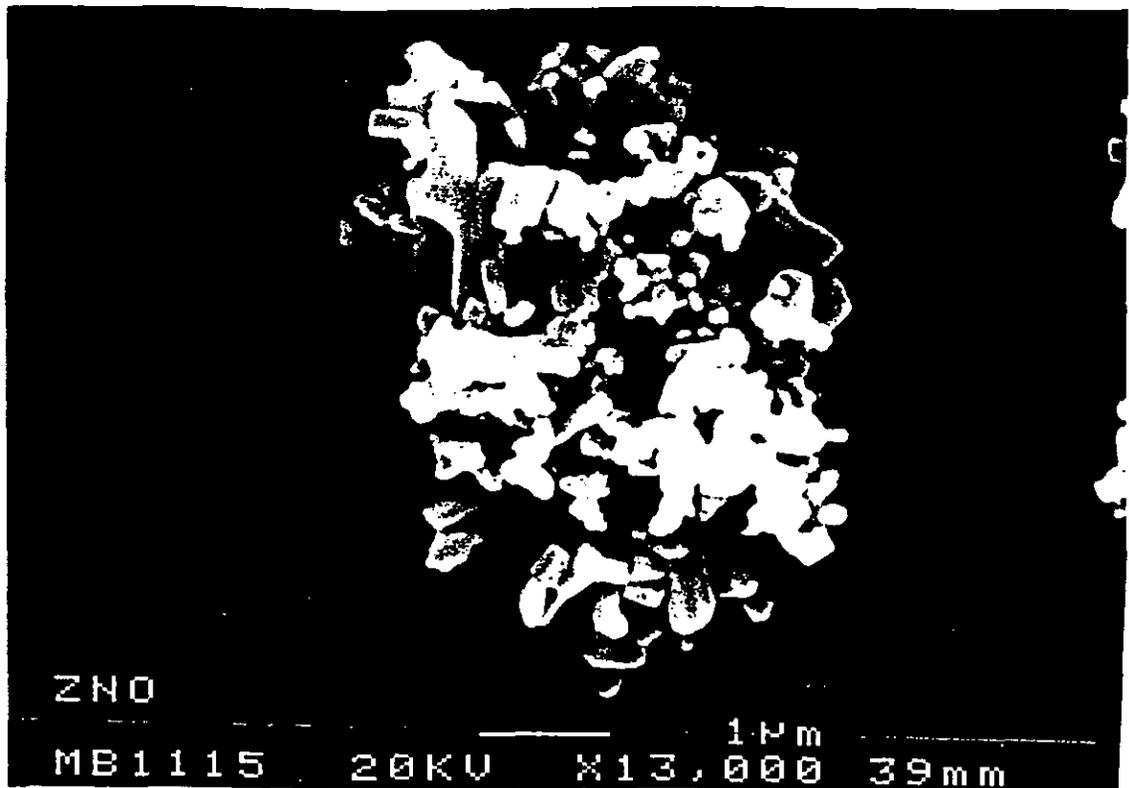
6.2.2.- Experimentos a presión atmosférica.

6.2.2.1.- Diseño factorial.

Para determinar la influencia del contenido en ZnO de los catalizadores y de las variables de operación (temperatura y tiempo espacial) se realizó un diseño factorial de experimentos, a dos niveles, eligiendo como funciones objetivo la conversión de n-butano (Y_C) y el rendimiento en BTX (Y_{BTX}). Se utilizaron catalizadores preparados por mezcla física de ZnO comercial y zeolita HZSM-5 de relación $SiO_2/Al_2O_3 = 54$.

Se realizaron 8 experimentos (2^3) correspondientes a un diseño factorial puro más tres experimentos de replicación del punto central, con objeto de cuantificar el error experimental.

a)



b)



Figura 6.20. Microfotografías SEM de partículas de ZnO: a) comercial;
b) sintetizado a partir de Zn(NO₃)₂.

Los niveles entre los que se han variado los tres factores se recogen en la tabla 6.8. Asimismo en la tabla 6.9 se han resumido la matriz de experimentación, así como los valores del rendimiento en BTX y de la conversión obtenidos en los experimentos realizados. A partir de ellos se han determinado las influencias de los diferentes factores e interacciones entre los mismos, tal y como se ha detallado en el capítulo 9 (Apéndice).

Tabla 6.8. Niveles de las variables del diseño factorial.

Variable	Nivel Inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
T (°C)	450	475	500
τ (h)	0.4	0.7	1.0
ZnO (%)	2.0	3.5	5.0

- Cálculo de las influencias de variables e interacciones.

Utilizando un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt se llegó a las siguientes ecuaciones para ambas funciones objetivo:

$$Y_C = 40.20 + 10.56 x + 7.17 y + 22.74 z + 1.64 xy + 1.70 xz + 4.20 yz + 0.028 xyz$$

$$Y_{BTX} = 10.55 + 3.69 x + 1.23 y + 7.85 z + 0.070 xy + 1.70 xz + 1.59 yz + 0.11 xyz$$

donde cada variable varía entre -1 y 1.

Se calcularon las diferentes influencias mediante el método de Yates, descrito en el apartado 9.4 del Apéndice. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.10. Como puede observarse, la variable que más influye en ambas funciones objetivo es el contenido en ZnO de los catalizadores, siendo su influencia el doble que la de la temperatura (en ambas funciones objetivo) y el triple que la del tiempo espacial en la conversión y siete veces superior en el caso del rendimiento en BTX.

**Tabla 6.9. Resultados experimentales del diseño. Catalizadores de mezcla física
ZnO/HZSM-5. SiO₂/Al₂O₃ = 54. P = 1 atm.**

Exp.	T		τ		% ZnO		Y _C (%)	Y _{BTX} (%)
	(°C)	x	(h)	y	(%)	z		
1	450	-1	0.4	-1	2.0	-1	7.24	1.02
2	500	+1	0.4	-1	2.0	-1	21.74	5.08
3	450	-1	1.0	+1	2.0	-1	9.96	0.38
4	500	+1	1.0	+1	2.0	-1	30.90	4.29
5	450	-1	0.4	-1	5.0	+1	40.98	10.36
6	500	+1	0.4	-1	5.0	+1	62.16	20.79
7	450	-1	1.0	+1	5.0	+1	60.38	15.66
8	500	+1	1.0	+1	5.0	+1	88.22	26.80
9	475	0	0.7	0	3.5	0	69.62	19.70
10	475	0	0.7	0	3.5	0	60.20	16.27
11	475	0	0.7	0	3.5	0	65.94	19.50

Tabla 6.10. Influencias de las variables del diseño.

Influencia	Función objetivo	
	Y _C	Y _{BTX}
I _x	21.11	7.39
I _y	14.33	2.47
I _z	45.48	15.71
I _{xy}	3.28	0.14
I _{xz}	3.39	3.40
I _{yz}	8.40	3.18
I _{xyz}	0.06	0.26

- Estimación del error en la respuesta.

A partir de los experimentos de replicación del punto central, y siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice (capítulo 9.4), se obtienen las desviaciones típicas (s) para ambas funciones objetivo, que se indican en la tabla 6.11.

- Pruebas de significación.

Utilizando el Test de Student se han obtenido los siguientes valores:

1) Conversión de n-butano.

$$g = r - 1 = 2; \alpha = 0.1 \text{ (90 \% de nivel de confianza, } \alpha = (100-90)/100)$$

El valor de la t de Student es $t = 1.89$ por lo que $ET = 2.74$

2) Rendimiento en BTX.

$$g = 2; \alpha = 0.1 \Rightarrow t = 1.89 \Rightarrow ET = 1.11$$

donde r es el número de replicaciones del punto central; g es el número de grados de libertad y ET es el error típico. Con estos parámetros se calcula el intervalo de confianza y las influencias significativas, que se presentan en la tabla 6.11.

El efecto de curvatura se calcula de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 9.4. En la tabla 6.12 se presentan los valores de la diferencia entre la media de las replicaciones del punto central y la media de todos los ensayos factoriales (C), el error típico de curvatura (ET_c) y el efecto de curvatura (E_c).

En ella se aprecia que el valor de C es mayor que el valor de E_c para ambas funciones objetivo, lo que pone de manifiesto la existencia de curvatura. A fin de conseguir una descripción adecuada de las dos funciones objetivo, la función correspondiente ha de incluir términos cuadráticos, siendo necesario la realización de un diseño factorial complementario para la estimación de los mismos (diseño factorial ampliado). Para ello se ha seleccionado, de acuerdo con los postulados de Box y Wilson (1951) un diseño en estrella, que queda dimensionado por el parámetro α con la condición de ortogonalidad del diseño.

Tabla 6.11. Test t de confianza. Influencias significativas.

Parámetros	Función objetivo	
	Y_C	Y_{BTX}
s	4.75	1.93
t	1.89	1.89
ET	2.74	1.11
Intervalo de confianza	5.18	2.11
Influencias significativas	I_x, I_y, I_z, I_{yz}	$I_x, I_y, I_z, I_{xz}, I_{yz}$

Tabla 6.12. Efecto de curvatura de los experimentos del diseño factorial. Catalizadores ZnO/HZSM-5 SiO₂/Al₂O₃ = 54. P = 1 atm.

Parámetro	Función objetivo	
	Y_C	Y_{BTX}
C	25.06	7.94
ET _c	3.22	1.31
E _c	± 6.08	± 2.47

6.2.2.2.- Diseño factorial ampliado.

Los experimentos realizados se detallan en la tabla 6.13. El valor de α viene fijado para un diseño ortogonal de tres variables en un valor de 1.628. Los resultados obtenidos para las dos funciones objetivo seleccionadas se detallan también en la tabla 6.13.

Tabla 6.13. Condiciones de reacción y valores de las funciones objetivo en los experimentos correspondientes al diseño factorial ampliado. Catalizadores ZnO/HZSM-5
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $P = 1$ atm.

Exp.	T		τ		% ZnO		Y_C (%)	Y_{BTX} (%)
	(°C)	x	(h)	y	(%)	z		
12	433	$-\alpha$	0.7	0	3.5	0	17.20	1.53
13	517	$+\alpha$	0.7	0	3.5	0	58.48	18.57
14	475	0	0.2	$-\alpha$	3.5	0	25.92	7.76
15	475	0	1.2	$+\alpha$	3.5	0	63.69	13.62
16	475	0	0.7	0	1.1	$-\alpha$	77.35	23.24
17	475	0	0.7	0	5.9	$+\alpha$	65.27	17.30

Los valores de ambas funciones de respuesta obtenidos tanto en los experimentos del diseño factorial puro, como del diseño en estrella, se han ajustado a funciones polinómicas de segundo grado mediante el método de regresión no lineal mencionado anteriormente. Las funciones obtenidas han sido las siguientes:

$$Y_C = 61.36 + 10.71 x + 9.80 y + 18.87 z + 3.15 xy + 0.40 xz + 5.67 yz + 0.578 xyz - 10.12 x^2 - 12.52 y^2 - 0.66 z^2$$

$$Y_{\text{BTX}} = 19.38 + 3.59 x + 1.17 y + 6.63 z + 0.23 xy + 1.37 xz + 1.55 yz + 0.29 xyz - 4.17 x^2 - 3.49 y^2 - 2.15 z^2$$

que permiten reproducir los resultados experimentales con errores medios menores del 15 %.

En la figura 6.21 se muestran las superficies de respuesta de la conversión en función del tiempo espacial y el contenido en ZnO de los catalizadores, para las tres temperaturas del diseño.

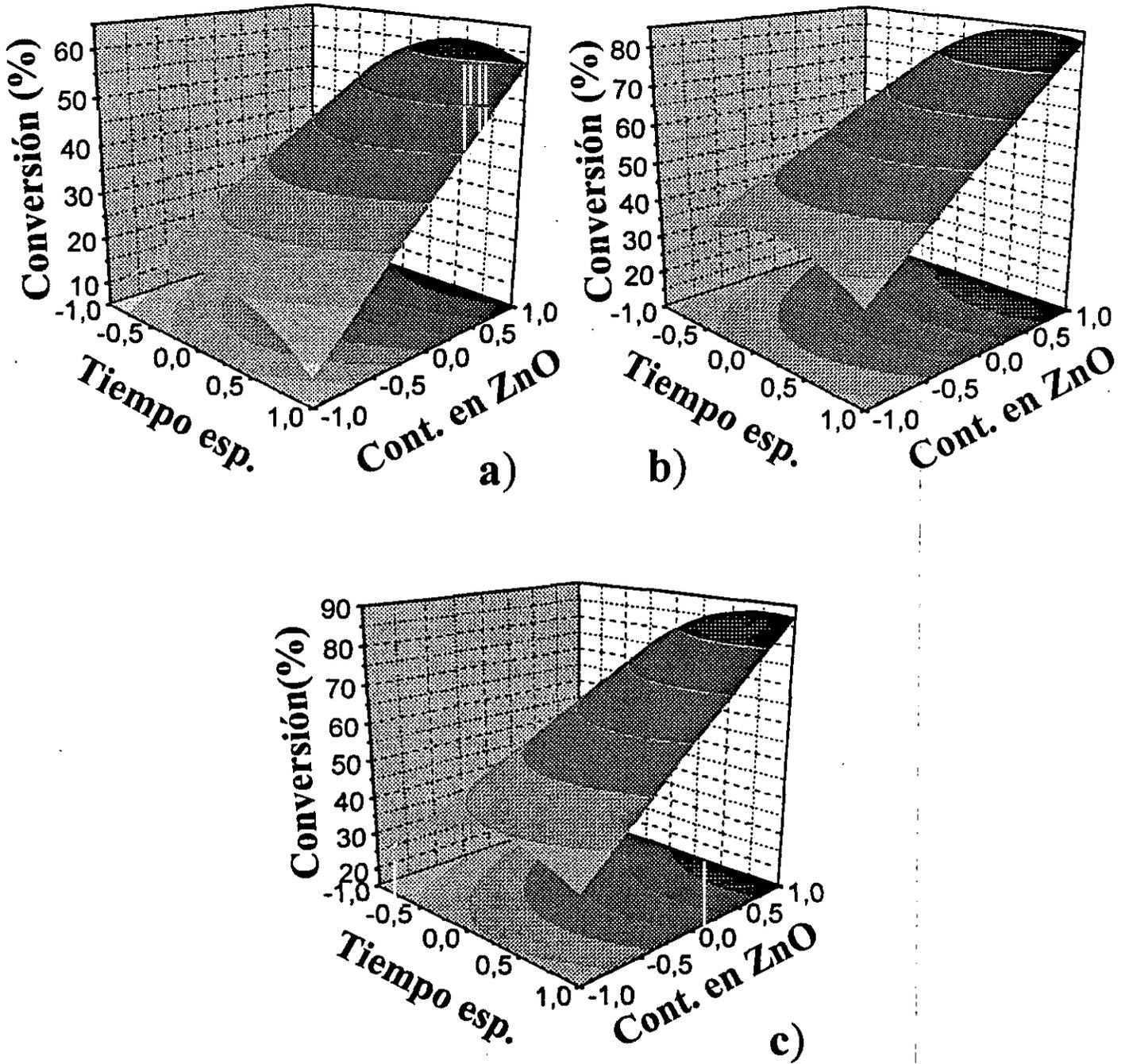


Figura 6.21. Superficies de respuesta de la conversión de n-butano en función del tiempo espacial y del contenido en ZnO. a) $T = 450^{\circ}\text{C}$; b) $T = 475^{\circ}\text{C}$; c) $T = 500^{\circ}\text{C}$.

Catalizadores ZnO/HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $P = 1 \text{ atm}$

Se observa que tienen forma de "teja", creciendo constantemente al hacerlo el contenido en ZnO de los catalizadores, y con un máximo relativo en el tiempo espacial. Además, este máximo se desplaza a valores mayores del tiempo espacial conforme

aumenta la temperatura. Si se fija el tiempo espacial, la forma de la superficie de respuesta es análoga. A modo de ejemplo, en la figura 6.22 se muestra la superficie de respuesta de la conversión para un tiempo espacial de 0.7 h (punto central).

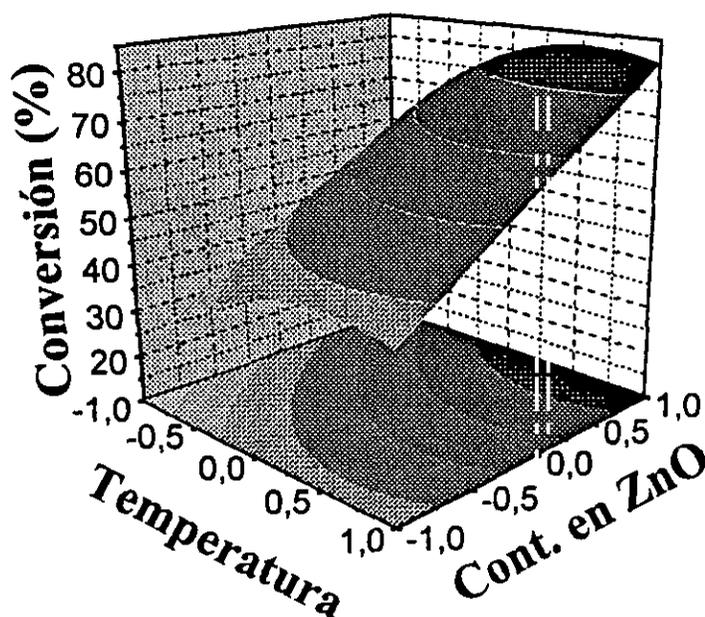


Figura 6.22. Superficie de respuesta de la conversión de n-butano en función de la temperatura y del contenido en ZnO. $\tau = 0.7$ h (punto central).

En la figura 6.23 se muestran las superficies de respuesta de la conversión de n-butano en función de la temperatura y del tiempo espacial, para contenidos en ZnO de los catalizadores de 2, 3.5 y 5 % respectivamente. Cabe destacar la presencia de un máximo en todas ellas, que se desplaza a valores mayores de la temperatura y del tiempo espacial conforme aumenta el contenido en ZnO, indicando que para cada catalizador existe una pareja temperatura-tiempo espacial óptima. En dicha figura se aprecia como el valor de la conversión máxima aumenta al hacerlo el contenido en ZnO de los catalizadores.

En cuanto al rendimiento en BTX la forma de las superficies de respuesta es análoga al caso de la conversión. A modo de ejemplo, en la figura 6.24 se muestran las superficies de respuesta del rendimiento en BTX habiendo fijado la temperatura, el tiempo espacial y el contenido en ZnO de los catalizadores, respectivamente, en sus valores centrales (475 °C, 0.7 h y 3.5 %).

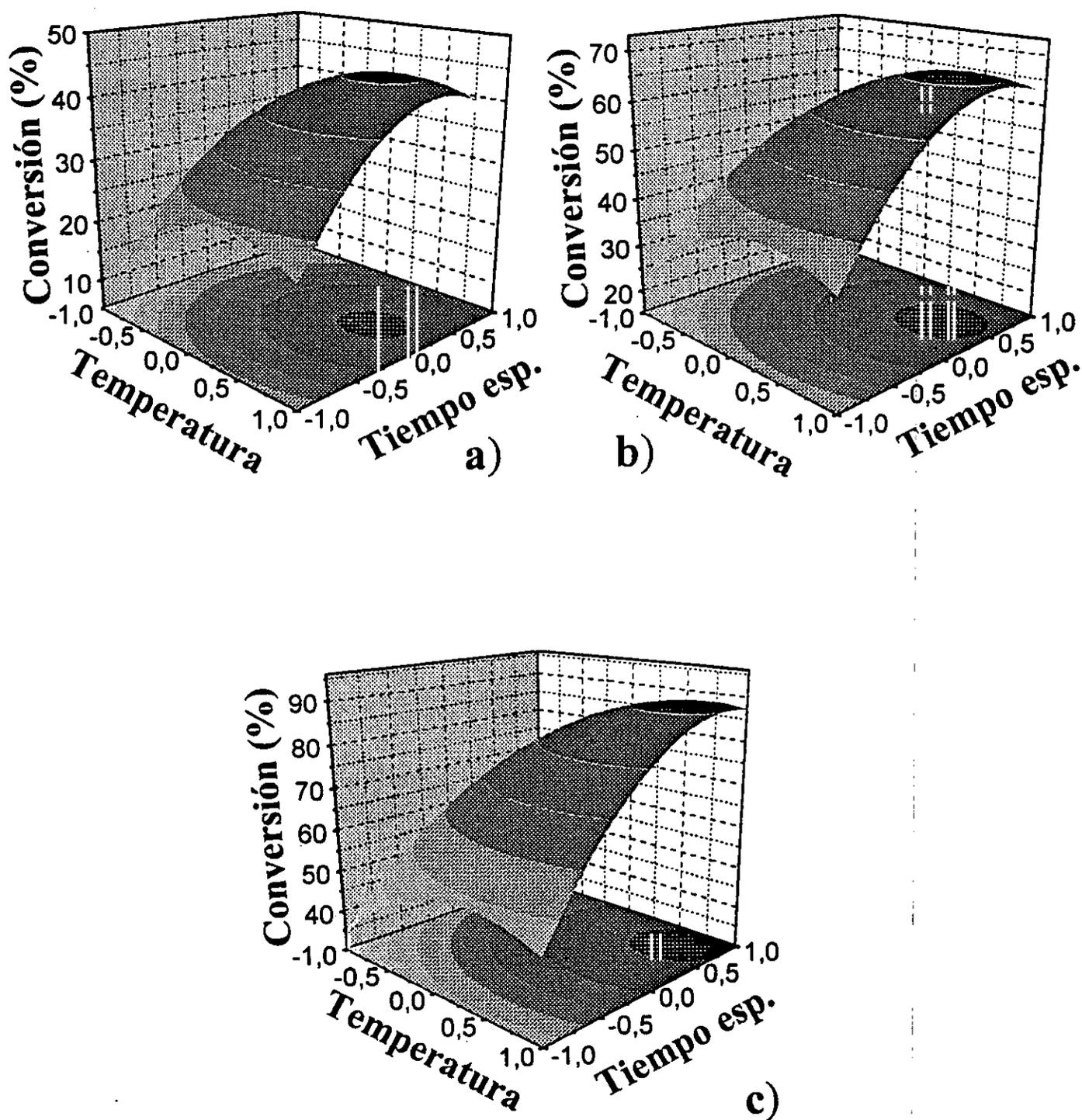


Figura 6.23. Superficies de respuesta de la conversión de n-butano en función de la temperatura y del tiempo espacial. a) ZnO = 2 %; b) ZnO = 3.5 %; c) ZnO = 5 %.

Catalizadores ZnO/HZSM-5 SiO₂/Al₂O₃ = 54. P = 1 atm.

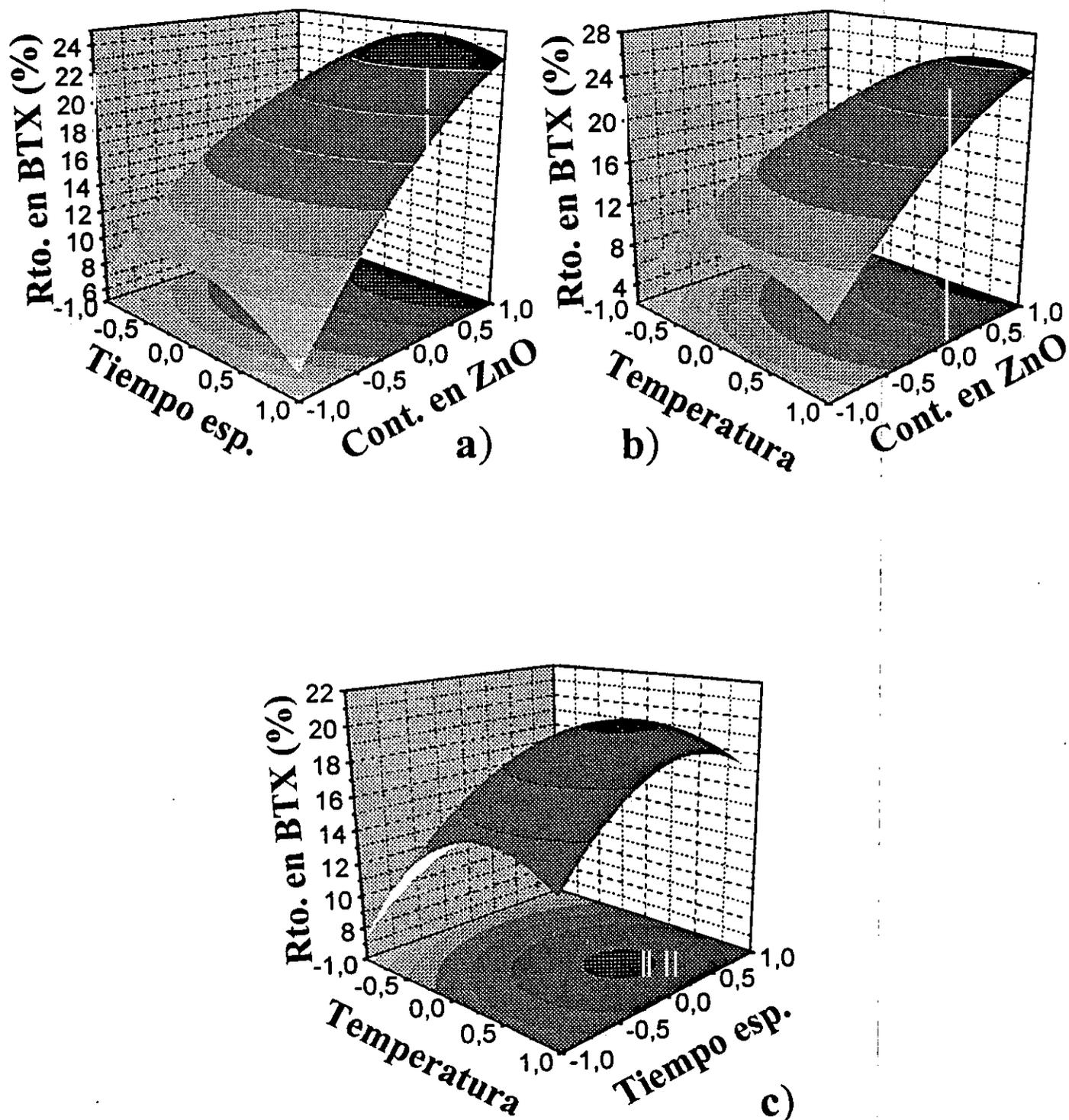


Figura 6.24. Superficies de respuesta del rendimiento en BTX en función del tiempo espacial, contenido en ZnO y temperatura, habiendo fijado una variable en su punto central: a) $T = 475 \text{ }^\circ\text{C}$; b) $\tau = 0.7 \text{ h}$; c) $\text{ZnO} = 3.5 \%$. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$.

6.2.3.- Influencia del tipo de alimento.

Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales a una presión de 20 atm. y cinco a presión atmosférica en los que se varió el tipo de alimento, con el fin de comprobar el comportamiento de los catalizadores preparados con otros componentes de las fracciones C₄. Los alimentos ensayados (a la presión de 20 atm.) fueron i-buteno y una fracción C₄, cuya composición se detalla en el capítulo 4 (Materiales y Procedimiento).

En la figura 6.25 se comparan los resultados alcanzados con los obtenidos anteriormente con n-butano. Como puede observarse, al aumentar el contenido en olefinas del alimento lo hacen todos ellos, por lo que cabe pensar que la etapa controlante de la reacción es la primera, de deshidrogenación de parafinas para formar olefinas.

En la figura 6.26 se muestran los diferentes parámetros de reacción en función del tipo de alimento para los experimentos llevados a cabo a presión atmosférica. Puede observarse que la conversión del alimento es muy superior cuando se utilizan olefinas que cuando se emplean parafinas (94.06 % en el caso de i-buteno frente al 25.53 % con n-butano). Esto pone de manifiesto que también a presión atmosférica la etapa controlante es la deshidrogenación de las parafinas. Asimismo, para un mismo carácter del alimento (olefínico o parafínico) la conversión aumenta con el peso molecular del alimento. Estos resultados son acordes con el estudio termodinámico realizado por Seddon (1990).

De la misma forma, la proporción de hidrocarburos líquidos en el producto de reacción es mayor si el alimento es de naturaleza olefínica, y aumenta con el peso molecular del reaccionante. Cabe destacar también el menor contenido en aromáticos y BTX de la fase líquida cuando el alimento es etileno, debido a la facilidad de este compuesto de formar "polímeros" ramificados de naturaleza no aromática (isoparafinas y naftenos). En cuanto al rendimiento en BTX, el comportamiento es similar al de la conversión.

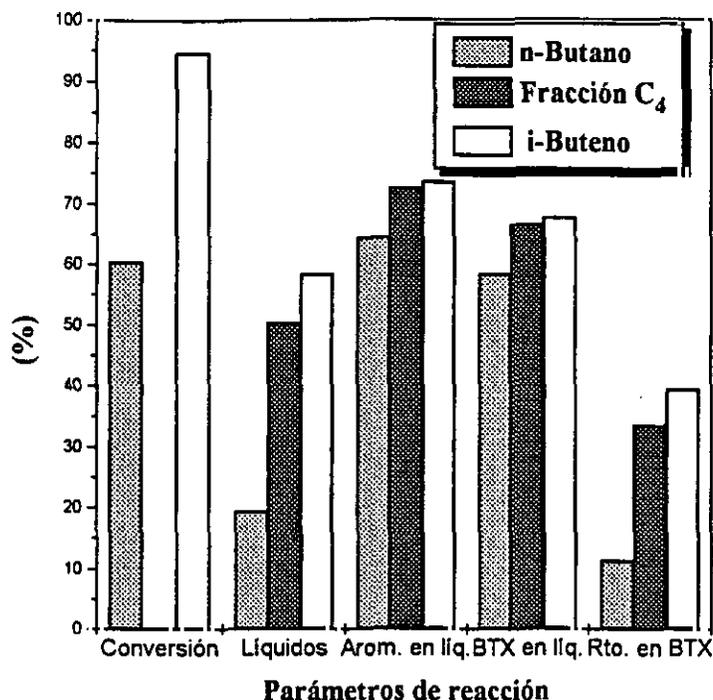


Figura 6.25. Parámetros de reacción para tres experimentos en los que se varió el tipo de alimentación. Catalizador: 5 % ZnO/HZSM-5 SiO₂/Al₂O₃ = 29.

T = 525 °C. τ = 0.2 h. P = 20 atm.

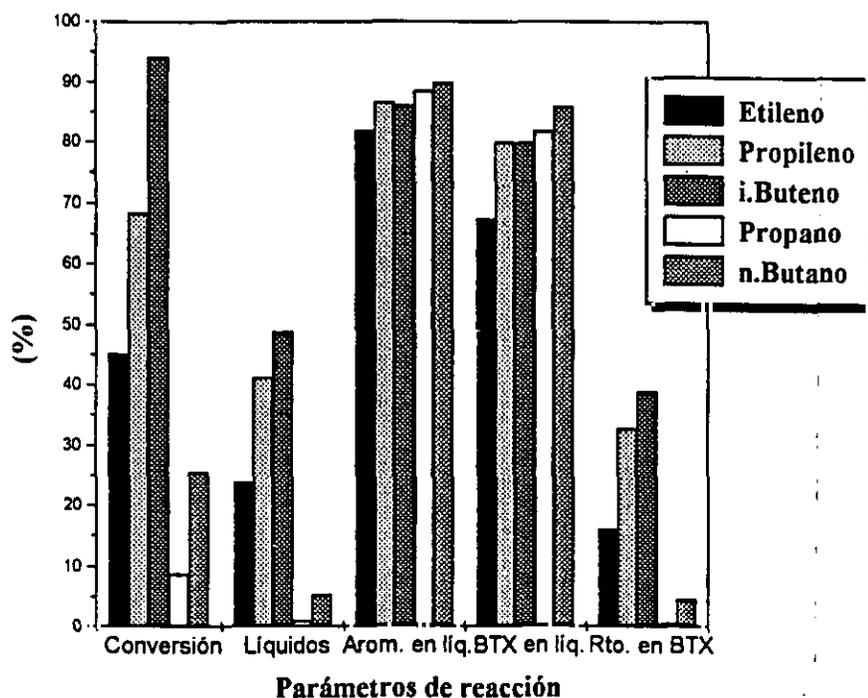


Figura 6.26. Parámetros de reacción para cinco experimentos en los que se varió el tipo de alimentación. Catalizador: 5 % ZnO/HZSM-5 SiO₂/Al₂O₃ = 54.

T = 525 °C. τ = 0.2 h. P = 1 atm.

6.3.- CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACION.

Se prepararon un total de 11 catalizadores ZnO/HZSM-5 utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente, variando tanto el contenido en ZnO como el precursor de éste. Así, utilizando como precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se sintetizaron 7 catalizadores (4 utilizando zeolita base de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 54 y 3 usando la zeolita de 29), y usando ZnCl_2 cuatro catalizadores (2 para cada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). El contenido de ZnO de los catalizadores se analizó mediante absorción atómica, difracción de rayos X y microanálisis de SEM (microscopía electrónica de barrido).

En la figura 6.27 se presenta la variación del contenido en líquidos del producto de reacción frente al contenido en ZnO de los catalizadores para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los dos precursores del óxido de cinc utilizados.

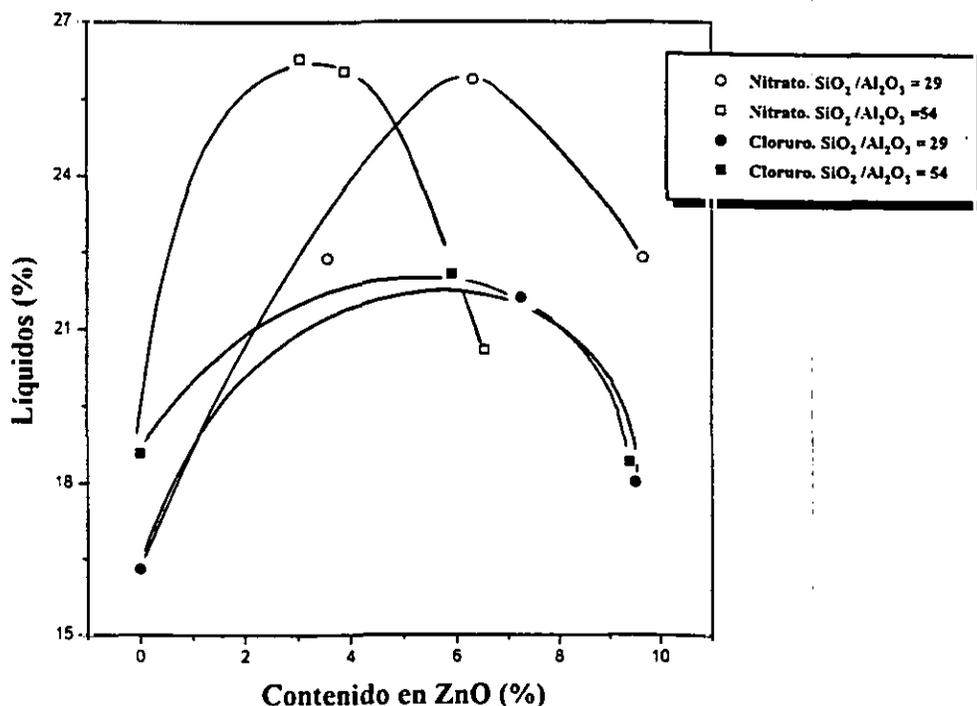


Figura 6.27. Variación del contenido en líquidos del producto de reacción en función del contenido en ZnO de los catalizadores, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los dos precursores de ZnO. $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2 \text{ h}$. $P = 20 \text{ atm}$.

Se observa cómo la forma de las curvas es independiente del tipo de precursor utilizado y de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, alcanzando en los cuatro casos un máximo en el contenido en líquidos del producto de reacción. Asimismo puede observarse que, para ambas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, con cada precursor, el máximo en el contenido de líquidos se desplaza hacia cantidades mayores de óxido de cinc al disminuir la relación sílice/alúmina, es decir, al aumentar la acidez de la zeolita base. Este comportamiento pone de manifiesto que debe existir una relación óptima entre el número de centros ácidos del catalizador y el de átomos de cinc incorporados. Por ello al aumentar la acidez de la zeolita es necesario un mayor contenido de óxido de cinc. También puede apreciarse en la figura que los máximos correspondientes a los catalizadores impregnados con nitrato de cinc como precursor del óxido de cinc son mayores que los alcanzados cuando se impregna con cloruro de cinc, para las dos relaciones sílice/alúmina estudiadas.

En la figura 6.28 se presenta el rendimiento total en BTX frente al contenido en ZnO, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los dos precursores utilizados, observándose el mismo efecto que el anteriormente comentado al analizar el contenido en líquidos del producto de reacción.

En la figura 6.29 se muestra el contenido total en parafinas gaseosas y propano del producto de reacción frente al contenido en ZnO de los catalizadores, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los dos precursores utilizados. Se puede observar como el contenido de parafinas gaseosas desciende a medida que aumenta el contenido en ZnO hasta alcanzar un mínimo, con distinto porcentaje de óxido de cinc para cada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a partir del cual vuelve a aumentar el contenido de parafinas. Igualmente se observa que dicho mínimo se alcanza para valores más elevados del contenido en cinc al aumentar la acidez de la zeolita base de los catalizadores. Asimismo puede apreciarse que cuando se impregna con nitrato de cinc la disminución en el contenido en parafinas y propano es más acusada que al impregnar con cloruro de cinc.

La aparición de este mínimo se puede explicar en base a la disminución de la acidez al impregnar con ZnO, lo que origina una disminución de las reacciones de craqueo de los hidrocarburos líquidos para formar parafinas y olefinas gaseosas.

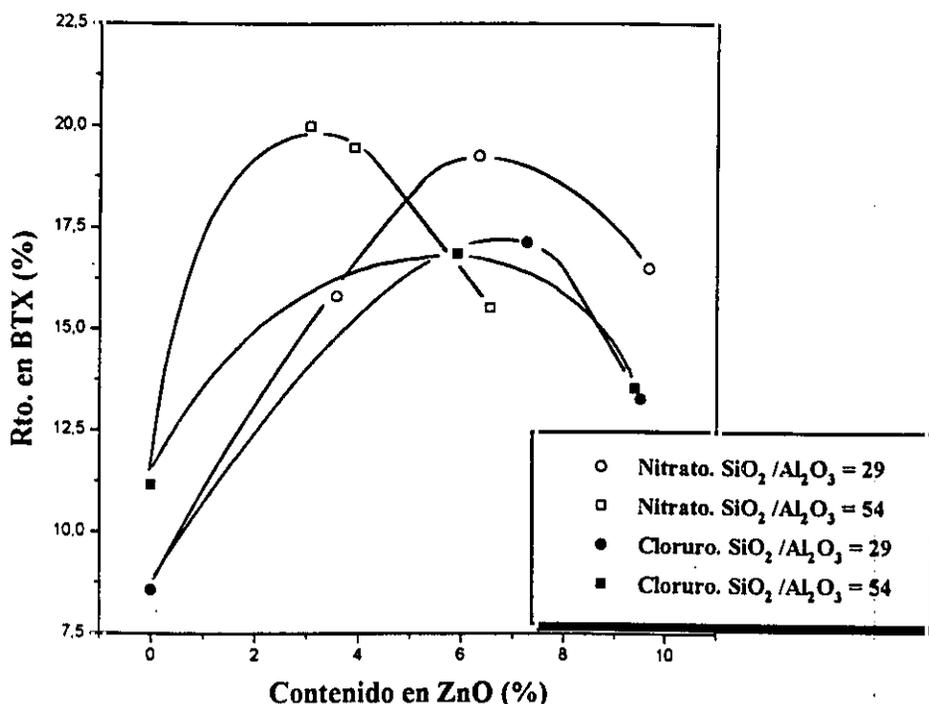


Figura 6.28. Variación del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO de los catalizadores, para las dos relaciones SiO₂/Al₂O₃ y los dos precursores utilizados.

T = 525 °C. τ = 0.2 h. P = 20 atm.

Las olefinas gaseosas formadas por craqueo pueden conducir a su vez por hidrogenación a la formación de parafinas. A partir de un determinado contenido en óxido de cinc, más elevado cuanto mayor es la acidez de la zeolita, se favorecen las reacciones de hidrogenación de las olefinas gaseosas (con el hidrógeno desprendido en la aromatización) formadas por craqueo con lo que vuelve a aumentar el contenido de parafinas gaseosas. La continua disminución en el contenido de propano se explica por el cambio de mecanismo que ocurre al introducir óxido de cinc en el catalizador, ya que provoca la eliminación de especies de hidrógeno a través del proceso de "back-spillover" anteriormente comentado para los catalizadores de mezcla física. Sin la participación del óxido de cinc, el mecanismo transcurre mediante iones carbenio y transferencia de hidrógeno entre éstos, lo que provoca la formación de elevadas cantidades de propano, mucho menos reactivo que el butano, y que por lo tanto aparece en los productos de reacción.

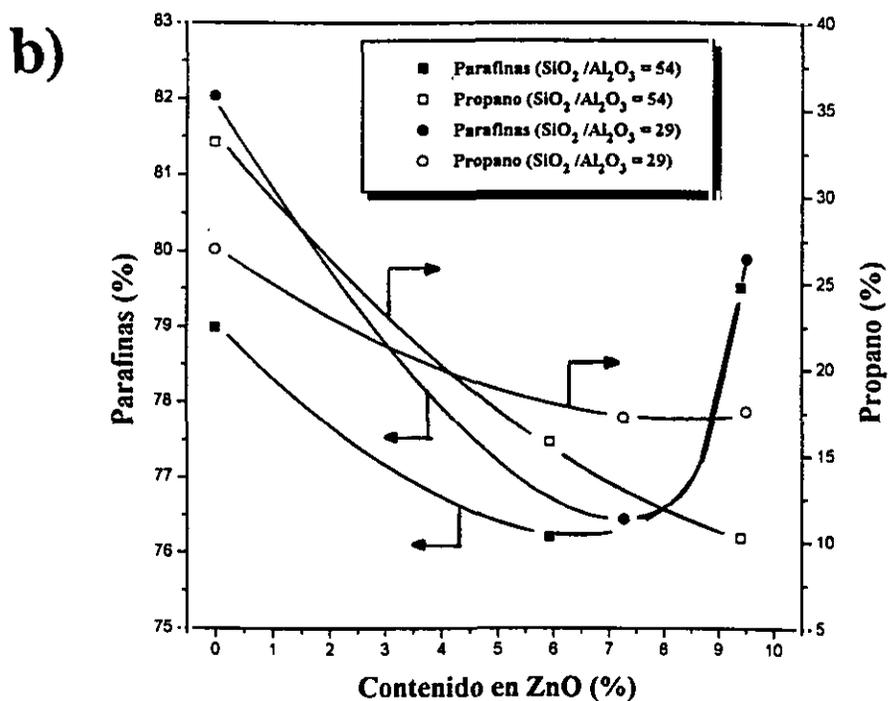
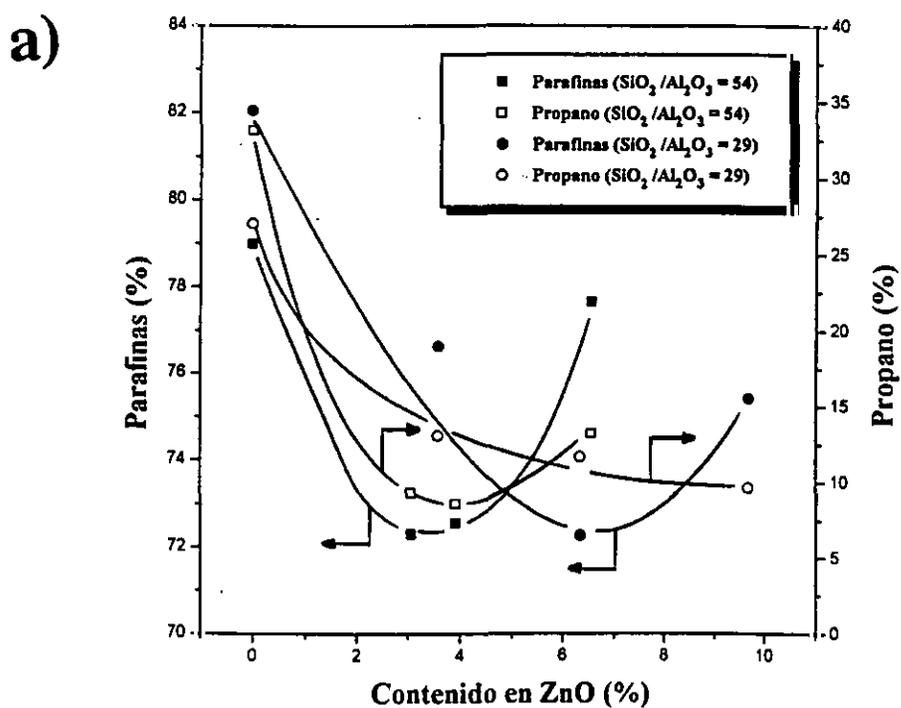


Figura 6.29. Variación del contenido en parafinas gaseosas y propano del producto de reacción en función del contenido en ZnO de los catalizadores, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Precursor a) Nitrato de cinc; b) Cloruro de cinc.

$T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2 \text{ h}$. $P = 20 \text{ atm}$.

En la figura 6.30 se presentan a modo de ejemplo las curvas valoración con n-butilamina de tres catalizadores con diferente contenido en ZnO utilizando una zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. Se puede observar un gran descenso en el valor de la acidez cuando se produce la impregnación de la zeolita, ya que los únicos centros que se valoran son los de Lewis (más débiles) al haber desaparecido los centros Brönsted (más fuertes) por el efecto del ZnO. Además, a medida que aumenta el contenido en ZnO de los catalizadores desciende la acidez total.

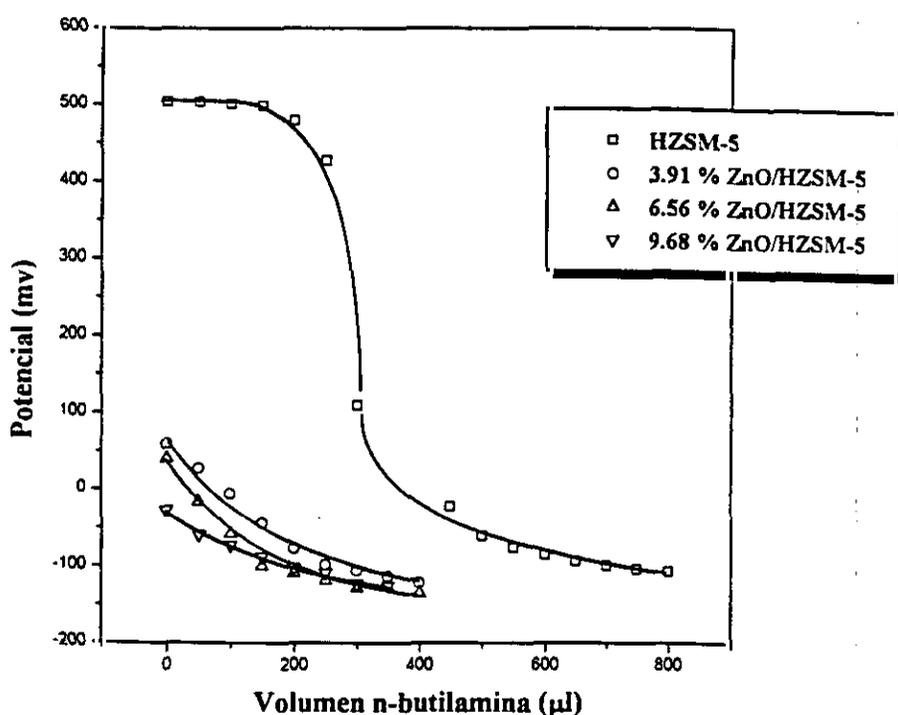


Figura 6.30. Curvas de valoración potenciométrica de zeolita HZSM-5 junto con tres catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación.

A modo de ejemplo, se realizó un ensayo de desorción térmica programada de amoníaco con un catalizador 3.91 % ZnO/HZSM-5 preparado por impregnación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.14, comparándolos con los resultados para la zeolita en su forma ácida y para el catalizador preparado por mezcla física con un 5 % de óxido de cinc.

Se aprecia cómo la impregnación consigue neutralizar un número mayor de centros ácidos, incluso con menor contenido en ZnO, ya que la dispersión del óxido de cinc

en el catalizador es mejor, como lo demuestra la figura 6.31, en la que aparecen microfotografías de catalizadores preparados por mezcla física (a), e impregnación con nitrato de cinc (b) y cloruro de cinc (c). Puede apreciarse que la impregnación consigue una mayor dispersión de las partículas de ZnO que la mezcla física.

Tabla 6.14. Desorción térmica programada de zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$) y dos catalizadores, 5 % ZnO (mezcla física) y 3.91 % ZnO (impregnación).

	meq NH_3 /g catalizador	T ^a del máximo
HZSM-5	0.42	410
5 % ZnO/HZSM-5 (m.f.)	0.35	295
3.91 % ZnO/HZSM-5 (imp.)	0.29	289

Por otra parte, los mejores resultados alcanzados con los catalizadores impregnados con nitrato de cinc sobre los impregnados con cloruro de cinc pueden explicarse a tenor de estas microfotografías, pues la dispersión obtenida con el primer precursor es mejor, siendo las partículas de ZnO sintetizadas a partir de cloruro de cinc mayores que las correspondientes a nitrato de cinc.

En la figura 6.32 se representan la conversión de n-butano así como el contenido de aromáticos y BTX de la fracción líquida, frente al contenido en óxido de cinc para los catalizadores preparados por impregnación con nitrato de cinc, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Puede observarse que en el caso de los catalizadores con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ la conversión se mantiene prácticamente constante para contenidos en ZnO inferiores al 3 %, descendiendo sensiblemente al aumentar el contenido en metal por encima de este valor. Para la otra zeolita existe un aumento inicial de la conversión, para empezar a disminuir a partir de contenidos en ZnO del 4 %. En ambos casos, el contenido de aromáticos en la fracción líquida, siempre superior al 60 %, y el de BTX, superior al 52 %, aumentan a medida que se incrementa el porcentaje de ZnO en el catalizador, debido a su carácter aromatizante.

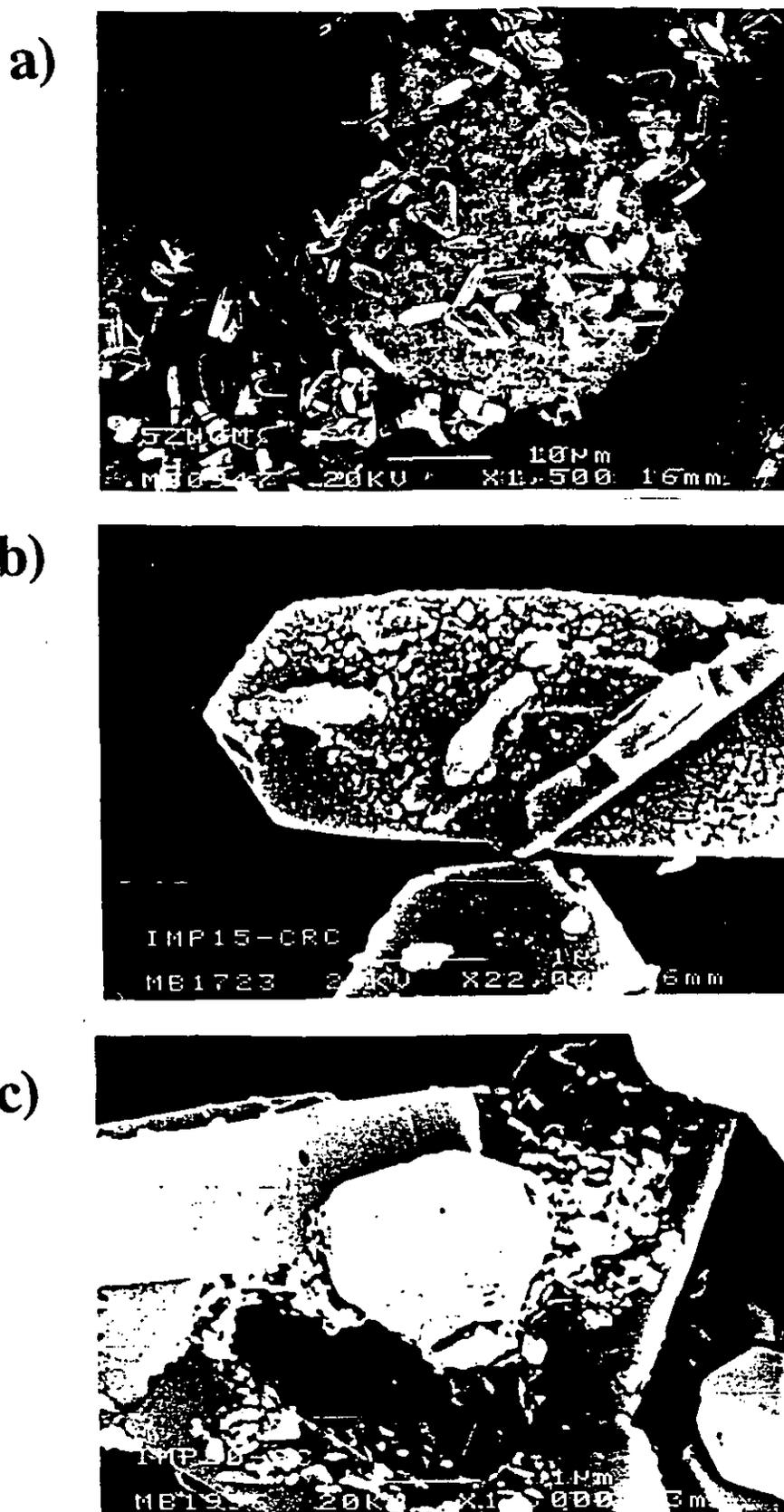


Figura 6.31. Fotografías de microscopía electrónica de barrido de catalizadores preparados por mezcla física (a), impregnación con nitrato de cinc (b) e impregnación con cloruro de cinc (c).

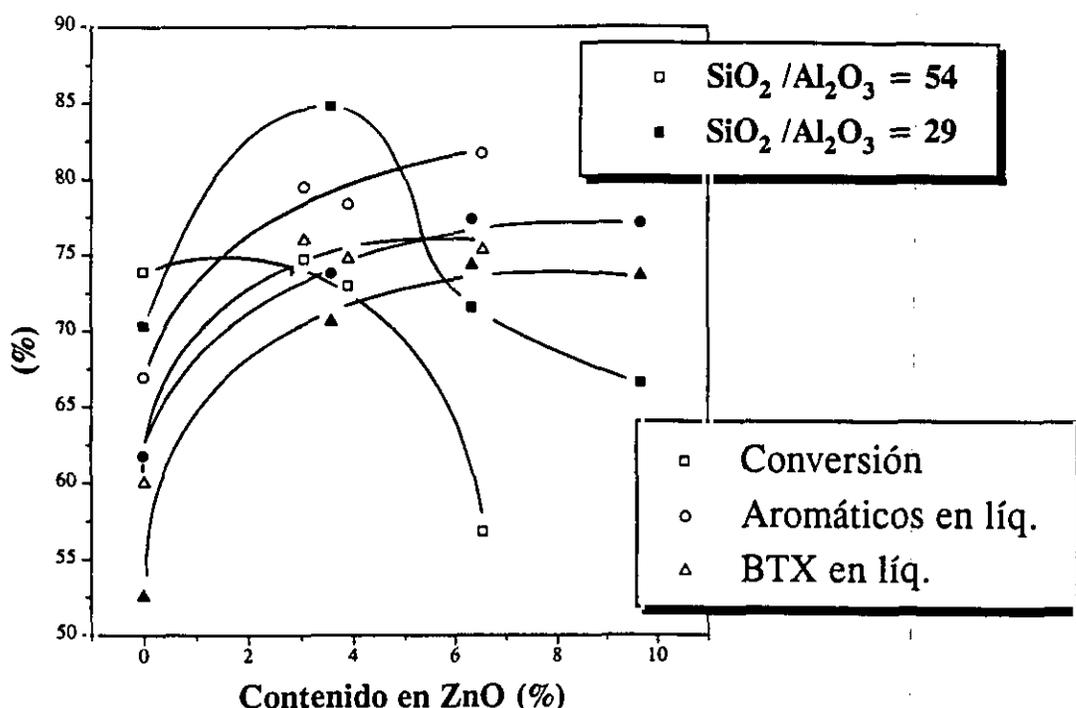


Figura 6.32. Variación de la conversión de n-butano y contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida en función del contenido en ZnO en catalizadores preparados por impregnación con nitrato de cinc, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas.

$T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2 \text{ h}$. $P = 20 \text{ atm}$.

En la figura 6.33 aparecen tanto la conversión de n-butano como el contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida en función del contenido en ZnO para los catalizadores preparados por impregnación con cloruro de cinc, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Como se observa, el comportamiento es el mismo que en el caso de los catalizadores preparados con nitrato de cinc, si bien el contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida alcanza un máximo para contenidos altos de ZnO (alrededor de un 6 ó 7 %), disminuyendo para valores superiores.

A modo de ejemplo en la figura 6.34 se representa la distribución de hidrocarburos aromáticos frente al contenido en ZnO de los catalizadores preparados por impregnación con nitrato de cinc (a) y con cloruro de cinc (b), con una zeolita base con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ en ambos casos. Puede observarse que, independientemente del contenido en ZnO, el porcentaje de tolueno y xilenos es muy superior al resto de hidrocar-

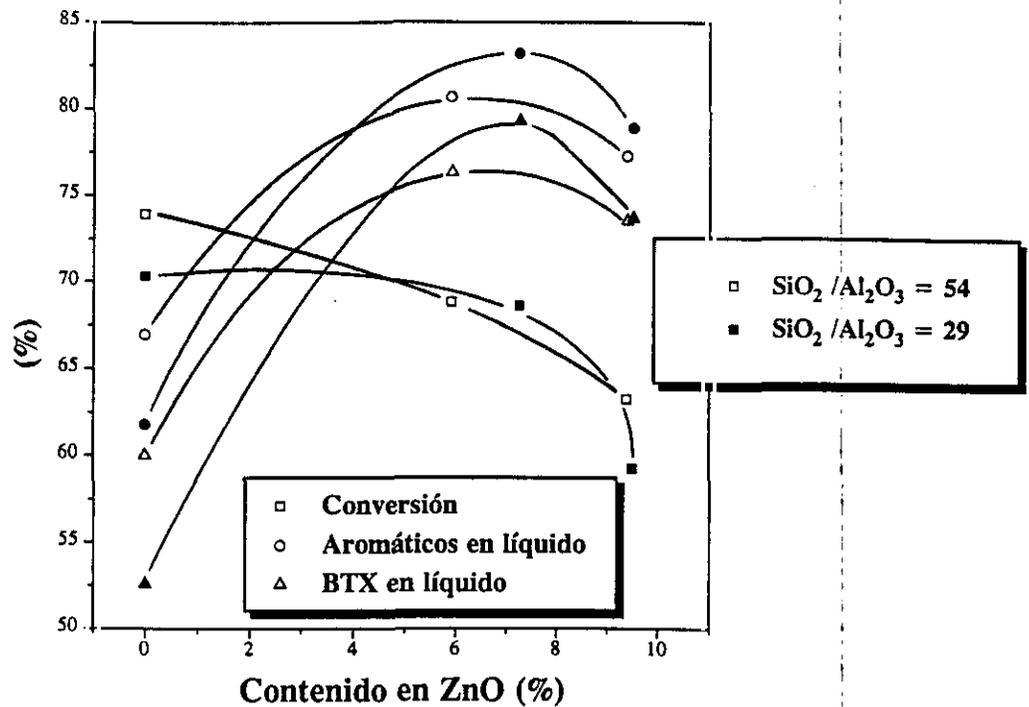


Figura 6.33. Variación de la conversión de n-butano y contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida en función del contenido en ZnO en catalizadores preparados por impregnación con cloruro de cinc, para las dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas.

$$T = 525 \text{ }^\circ\text{C}. \tau = 0.2 \text{ h. } P = 20 \text{ atm.}$$

buros. Asimismo, el contenido en ZnO de los catalizadores parece no tener mucha influencia ya que la distribución se mantiene prácticamente constante independientemente de este contenido, aunque sí influye la presencia de ZnO en el catalizador. Con los catalizadores con ZnO se obtienen contenidos en tolueno y benceno mayores que con la zeolita HZSM-5, ocurriendo lo contrario en los casos de xilenos y etilbenceno.

6.4.- CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IONICO.

Se prepararon dos catalizadores por intercambio iónico con disoluciones acuosas de nitrato de cinc, uno con cada zeolita base (relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$ y 54). Posteriormente, y debido al mayor contenido en átomos de Al y por tanto mayor capacidad de intercambio, se preparó otro catalizador por reintercambio a partir del sintetizado inicialmente con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$.

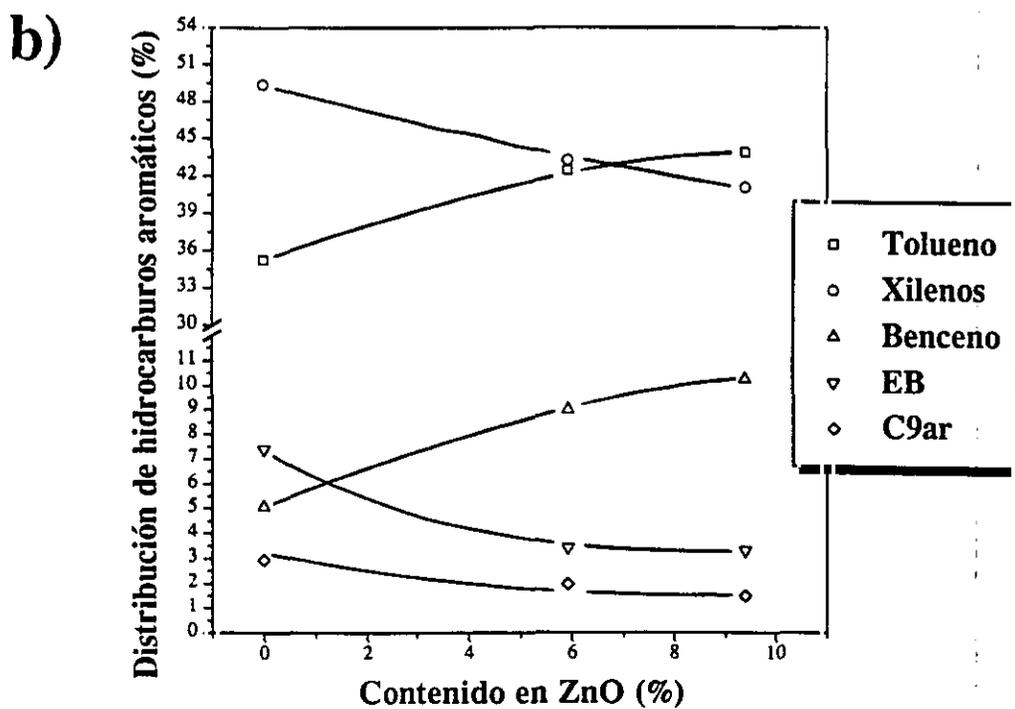
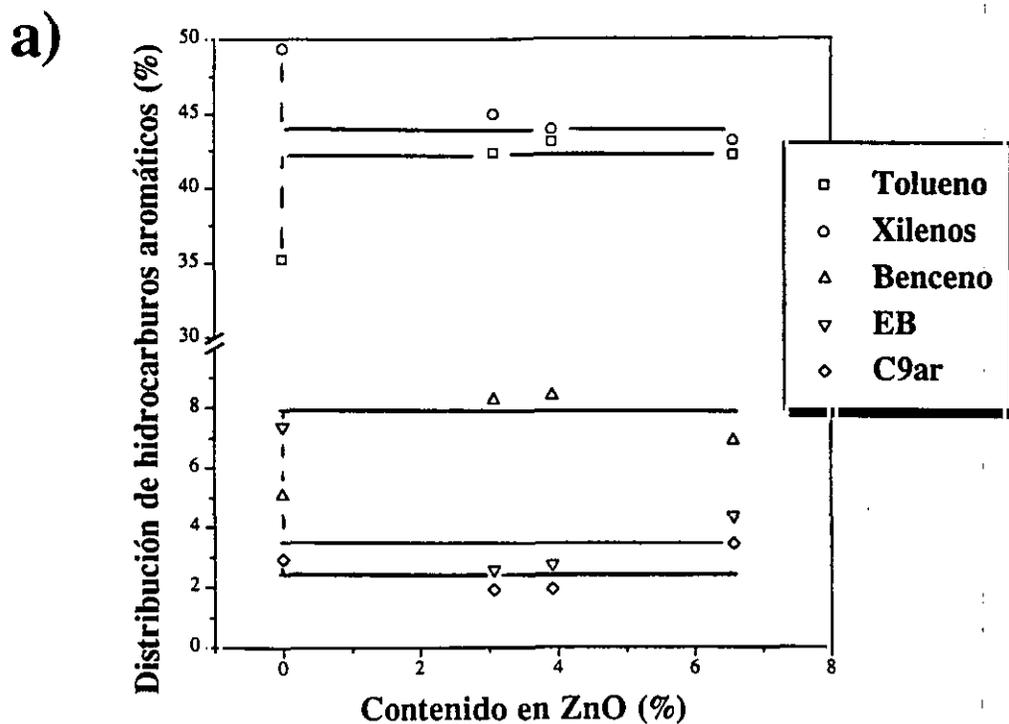


Figura 6.34. Distribución de hidrocarburos aromáticos en función del contenido en ZnO de los catalizadores preparados por impregnación con nitrato de cinc (a) y con cloruro de cinc (b). Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $T = 525^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2$ h. $P = 20$ atm.

En las figuras 6.35 y 6.36 se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir de la zeolita base de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. Puede observarse que a medida que crece el contenido en Zn^{2+} aumenta tanto la conversión como el porcentaje en líquidos del producto de reacción, y el contenido en BTX y aromáticos de la fracción líquida. De esta forma, el rendimiento en BTX crece constantemente con el contenido en Zn^{2+} . En la figura 6.37 se muestra la distribución de hidrocarburos aromáticos para los dos catalizadores y la zeolita base. Como se ve, la variación en la distribución presenta la misma forma que en el caso de los catalizadores de mezcla física e intercambio.

En la figura 6.38 aparecen los resultados obtenidos con el catalizador preparado por intercambio con la zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$, así como los de la propia zeolita base. Cabe destacar que los diferentes parámetros de reacción no se alteran al introducir Zn^{2+} debido a la baja capacidad de intercambio de esta zeolita.

6.5.- COMPARACION DE LOS METODOS DE INTRODUCCION DEL METAL.

En este punto se realiza un estudio comparativo de los resultados alcanzados utilizando los catalizadores preparados mediante los tres métodos de incorporación del cinc: mezcla física, impregnación a humedad incipiente e intercambio iónico.

Este último se desechó por los bajos contenidos en Zn^{2+} que se obtienen, en comparación con los dos primeros métodos, y por la laboriosidad de la preparación de catalizadores.

En cuanto a los dos primeros métodos, en las figuras 6.39 y 6.40 aparece el rendimiento en BTX frente al contenido en ZnO , para los dos tipos de zeolita base. Puede observarse que el mejor método es el de impregnación a humedad incipiente, y dentro de éste, se consiguen los mejores resultados utilizando nitrato de cinc como precursor. Esto es debido, como se ha comentado anteriormente, a la mejor dispersión metálica que se obtiene con este precursor y esta técnica.

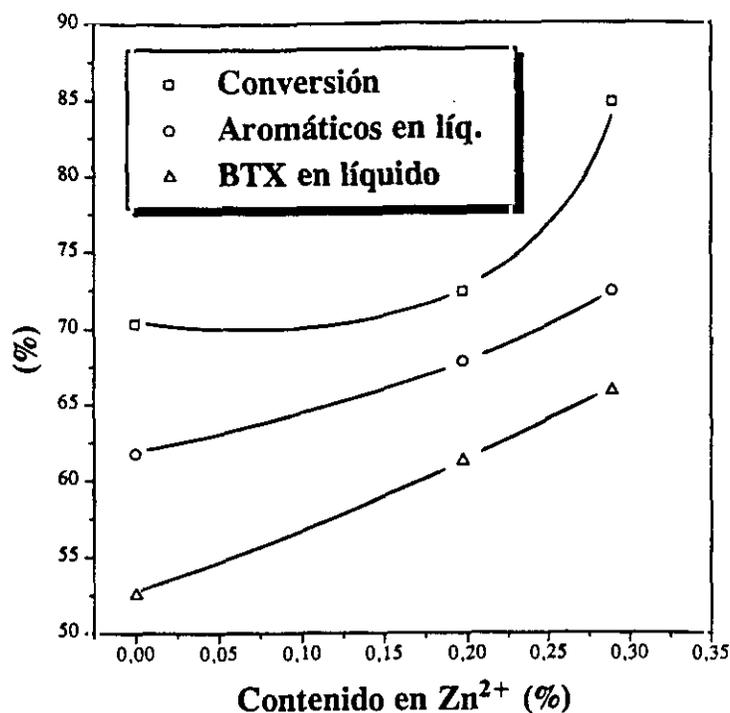


Figura 6.35. Variación de la conversión y del contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida de reacción en función del contenido en Zn²⁺ de los catalizadores preparados por intercambio iónico. SiO₂/Al₂O₃=29. T=525 °C. τ=0.2 h. P=20 atm.

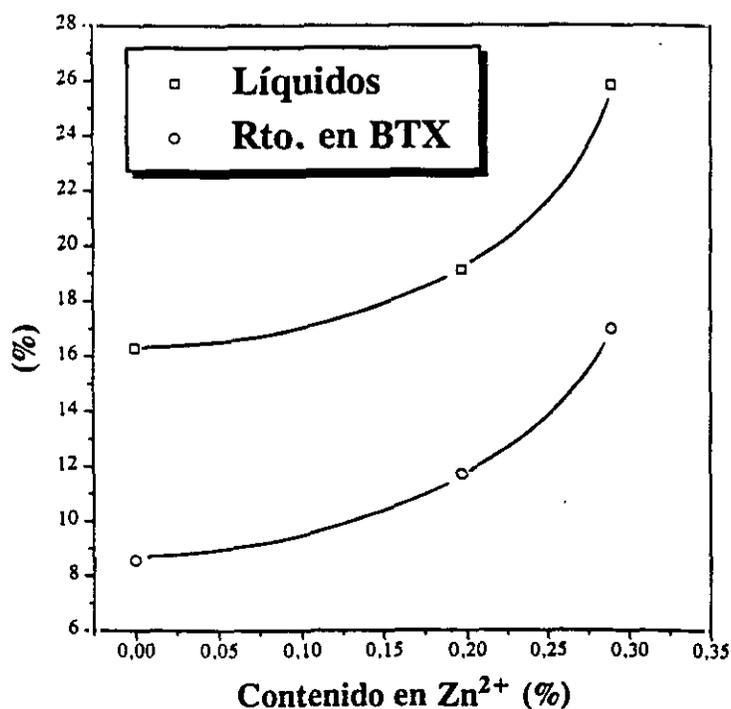


Figura 6.36. Variación del contenido en líquidos del producto de reacción y del rendimiento en BTX en función del contenido en Zn²⁺ de los catalizadores preparados por intercambio iónico. SiO₂/Al₂O₃=29. T=525 °C. τ=0.2 h. P=20 atm.

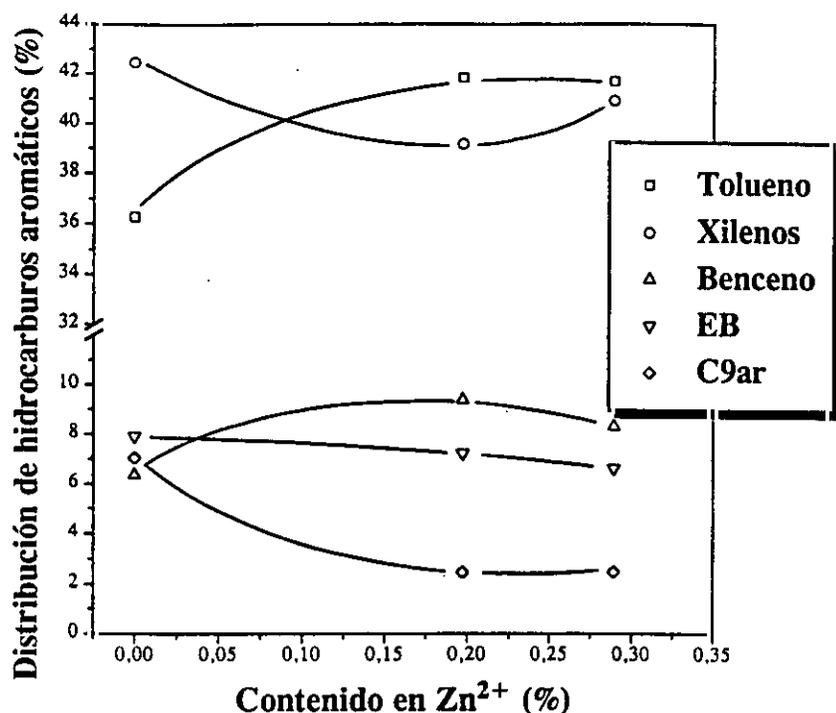


Figura 6.37. Distribución de hidrocarburos aromáticos en el producto de reacción en función del contenido en Zn^{2+} de los catalizadores preparados por intercambio iónico.

$SiO_2/Al_2O_3=29$. $T=525$ °C. $\tau=0.2$ h. $P=20$ atm.

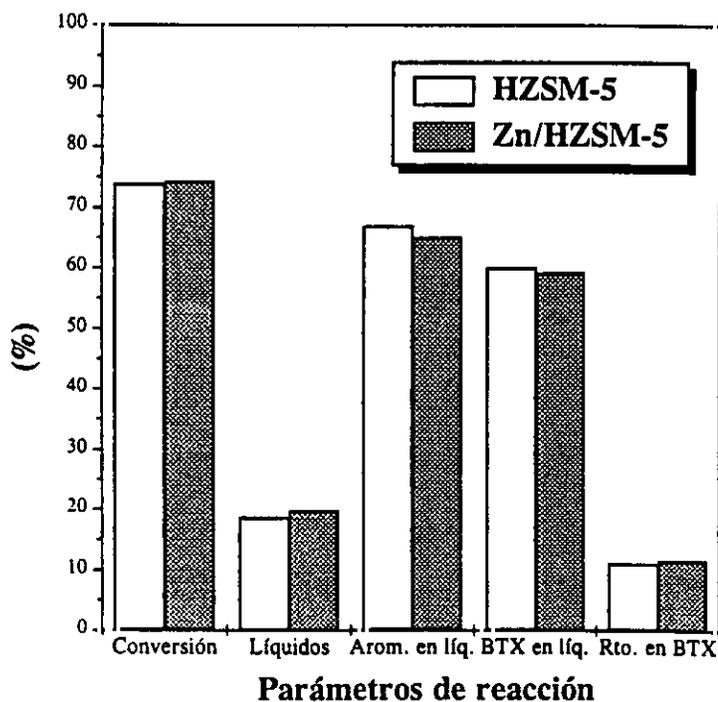


Figura 6.38. Parámetros de reacción de la zeolita HZSM-5 y un catalizador preparado por intercambio iónico. $SiO_2/Al_2O_3=54$. $T=525$ °C. $\tau=0.2$ h. $P=20$ atm.

También se observa que los catalizadores que tienen como zeolita base la de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ proporcionan mejores resultados, y además, con contenidos en ZnO menores que los catalizadores con la zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$.

Por todo ello se decidió fijar para el resto de la investigación tanto la zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ como la utilización de la técnica de impregnación a humedad incipiente para la preparación de los catalizadores.

6.6.- CATALIZADORES DE ZEOLITA MODIFICADA.

6.6.1.- Catalizadores modificados con silicio.

El objetivo de la preparación de estos catalizadores es cubrir la superficie externa de la zeolita con SiO_2 , eliminando los centros ácidos exteriores, con lo que se evitarían las reacciones de formación de compuestos líquidos pesados que transcurren en el exterior de los poros y que podrían disminuir la selectividad hacia BTX. En el Departamento de Ingeniería Química ya se habían preparado catalizadores de este tipo a partir de zeolitas HZSM-5, fundamentalmente en la síntesis de p-xileno, con el fin de evitar la formación de los otros isómeros (Uguina, M.A. y col.; 1992, 1993 a) y b), y 1994).

Se prepararon tres catalizadores modificando la zeolita HZSM-5 (de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 54) con silicio (utilizando silicona GE SE-30). El primero de ellos (Si1) se prepara suspendiendo la zeolita en 50 cm^3 de n-decano. Cuando está a reflujo se añade lentamente la silicona. En el caso del segundo (Si2) se disuelve la silicona en 50 cm^3 de n-decano (a reflujo) y se añade la zeolita. El tercero de ellos (Si3) se prepara de forma análoga al segundo, pero habiendo mantenido la zeolita en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. La mezcla de zeolita, n-decano y silicona se mantiene a reflujo durante 17 h. En cualquiera de los tres casos, posteriormente se filtra la zeolita y se seca con una programación de temperatura desde ambiente a 550 ° . Para los tres catalizadores se ha utilizado una relación silicona/zeolita de 1/4.

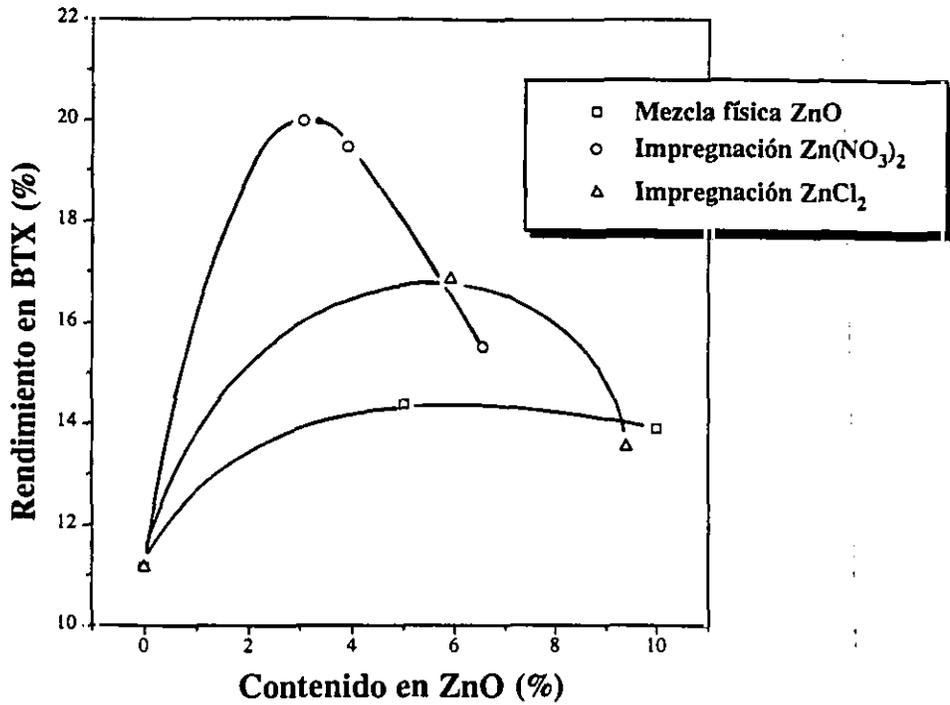


Figura 6.39. Variación del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO de los catalizadores. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $T = 525^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2$ h. $P = 20$ atm.

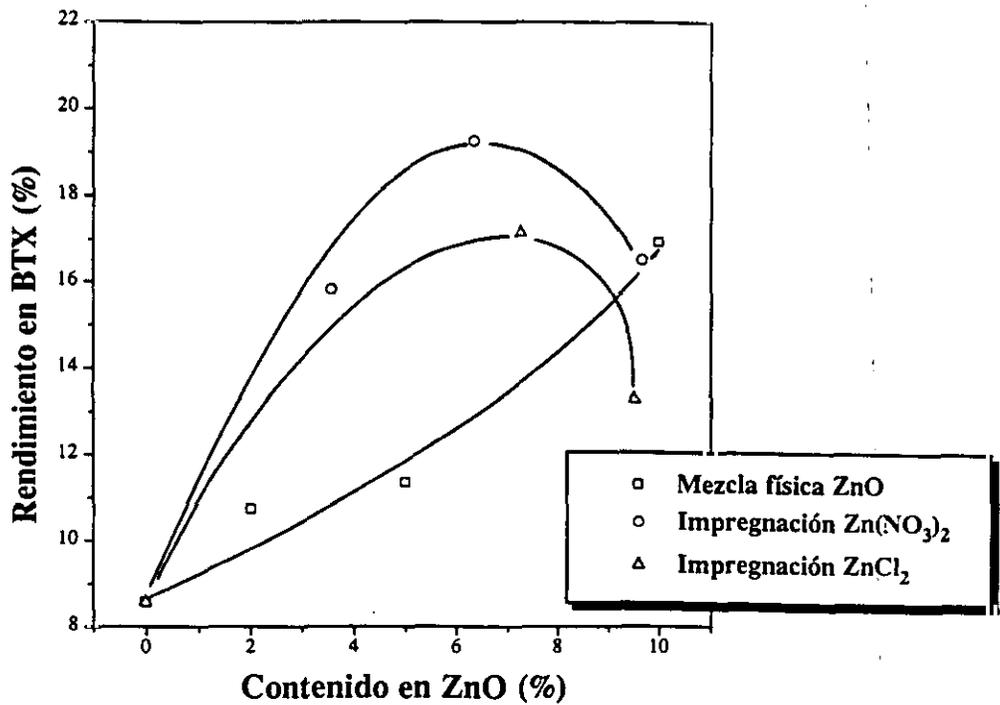


Figura 6.40. Variación del rendimiento en BTX en función del contenido en ZnO de los catalizadores. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. $T = 525^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2$ h. $P = 20$ atm.

Como puede observarse en la tabla 6.15, la conversión y el contenido en aromáticos y BTX de la fracción líquida del producto de reacción permanecen prácticamente constantes para todos los catalizadores, y semejantes a los valores de la zeolita HZSM-5. Sin embargo, el contenido en líquidos del producto de reacción y el rendimiento en BTX es ligeramente inferior en los tres catalizadores, debido probablemente a un bloqueo parcial de los poros que afecta negativamente a la formación de hidrocarburos voluminosos, como son los aromáticos.

En cuanto a la distribución de hidrocarburos aromáticos, en la misma tabla se observa que es semejante a la de la zeolita HZSM-5, con ligeras diferencias en benceno y xilenos, por lo que cabe concluir que la modificación con silicio llevada a cabo afecta a la formación de hidrocarburos líquidos (de forma negativa, pues el rendimiento en BTX disminuye), y no a la distribución de éstos.

Tabla 6.15. Parámetros de reacción y distribución de hidrocarburos aromáticos de los catalizadores modificados con silicio. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=54$. $T=525\text{ }^\circ\text{C}$. $\tau=0.2\text{ h}$. $P=1\text{ atm}$.

	Parámetros de reacción (%)				
	Conver.	Líquidos	Arom. en líq.	BTX en líq.	Rto. BTX
HZSM-5	72.63	15.91	87.17	82.51	13.13
Si 1	75.39	14.23	82.42	78.17	11.12
Si 2	76.68	13.71	83.71	79.29	10.87
Si 3	69.75	12.45	80.90	76.57	9.53
	Distribución hidrocarburos aromáticos (%)				
	Benceno	Tolueno	Xilenos	EB	C ₉ ar.
HZSM-5	15.29	50.78	28.57	3.20	2.15
Si 1	13.33	50.18	31.33	3.17	1.98
Si 2	11.84	49.20	33.69	3.11	2.16
Si 3	11.92	48.47	34.26	3.11	2.24

6.6.2.- Catalizadores modificados por desaluminización.

Se prepararon siete catalizadores con el mismo objetivo que en el caso anterior, mediante desaluminización con dos agentes ($(\text{NH}_4)\text{F}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) y utilizando diferentes proporciones agente/zeolita. En bibliografía se pueden encontrar trabajos con catalizadores tratados mediante esta técnica (Garralón, G. y col., 1988; Ghosh, A. K. y Kydd, R. A., 1990). En la tabla 6.16 aparecen estos parámetros para los diferentes catalizadores.

Todos ellos se prepararon haciendo una suspensión de zeolita HZSM-5 con una disolución 10M de acetato amónico, en proporción 40 ml de disolución/gramo de zeolita. Se calienta hasta 75 °C añadiéndose un determinado volumen de disolución acuosa 0.75M del agente correspondiente. La mezcla se calienta hasta su temperatura de ebullición, manteniéndola a reflujo durante 4 horas. Posteriormente se filtra y se lava 15 veces con agua destilada hirviendo, para eliminar restos de reactivo desaluminizante. A continuación se seca a 120 °C y se calcina a 550 °C.

Tabla 6.16. Catalizadores preparados por desaluminización.

Catalizador	Agente	Rel. Agente/zeolita (g/g)
D7	$(\text{NH}_4)\text{F}$	0.01
D6	$(\text{NH}_4)\text{F}$	0.05
D5	$(\text{NH}_4)\text{F}$	0.1
D4	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	0.1
D3	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	0.25
D2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	0.5
D1	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	1.0

En la figura 6.41 aparecen los parámetros de reacción para los catalizadores empleados, además de la cristalinidad de éstos, medida mediante difracción de rayos X. Puede apreciarse que no hay una relación entre la cantidad de agente utilizada y los resultados obtenidos, si bien se observa que con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ se obtienen peores resultados.

Sí que existe una relación entre la cristalinidad de los catalizadores y los resultados de los experimentos. Cuanto mayor es la pérdida de cristalinidad peores conversiones y rendimientos en BTX se obtienen.

En la figura 6.42 se muestra las distribuciones de hidrocarburos aromáticos obtenidas para estos catalizadores. Puede apreciarse que no existe una correlación clara, al igual que para los diferentes parámetros de reacción, si bien, en el caso de tolueno y benceno los contenidos alcanzados son menores que con zeolita pura HZSM-5, y en el caso de xilenos ocurre lo contrario.

Debido a los resultados obtenidos para todos los catalizadores preparados por desaluminización o por impregnación con silicio se desechó utilizar estas técnicas. Además, la dispersión de resultados en los catalizadores desaluminizados parece indicar que la técnica utilizada no es reproducible.

6.7.- CATALIZADORES CON OTROS METALES DIFERENTES DE Zn.

6.7.1.- Catalizadores $Ga_2O_3/HZSM-5$.

Existe en bibliografía un gran número de trabajos en los que se trata del poder aromatizante del galio (Meriaudeau, P. y Naccache, C., 1990; Harris, J. L. y col., 1992; Gnep, N. S. y col., 1988 a) y b); Ono, Y. y Kanae, K., 1991). Se prepararon cinco catalizadores $Ga_2O_3/HZSM-5$, con diferentes proporciones en galio, por impregnación a humedad incipiente con disoluciones de $Ga(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, con su posterior secado a 120 °C durante cinco horas y calcinación a 550 °C durante otras cinco horas. Los resultados obtenidos aparecen en las tablas 5.30 y 5.31.

En la figura 6.43 se muestra tanto la conversión de n-butano como el rendimiento en BTX para estos catalizadores, junto con la zeolita HZSM-5. En cuanto a la conversión cabe destacar que disminuye al introducir óxido de galio (probablemente por la misma razón que con óxido de cinc) desde 72 % para la zeolita hasta un 48 % para el catalizador con un 8 % de Ga_2O_3 .

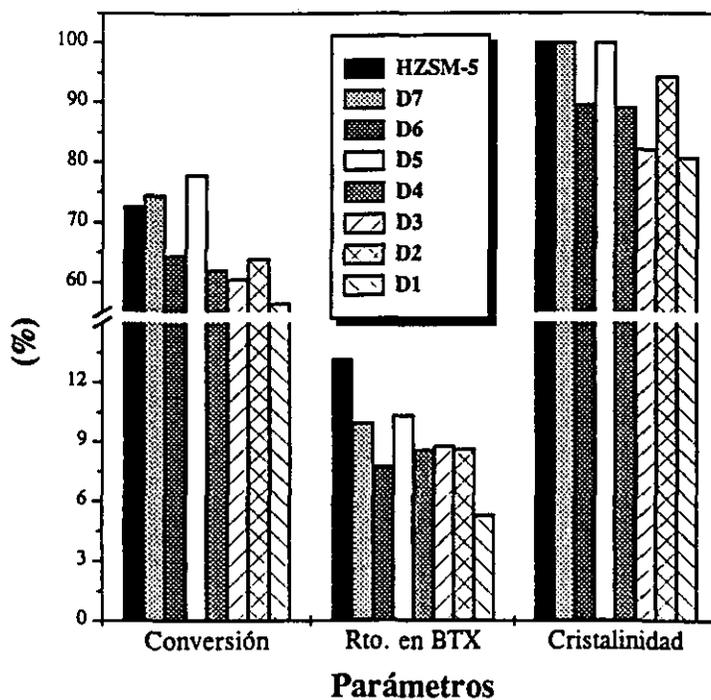


Figura 6.41. Parámetros de reacción para los catalizadores preparados por desaluminización. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $T = 525^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2$ h. $P = 1$ atm.

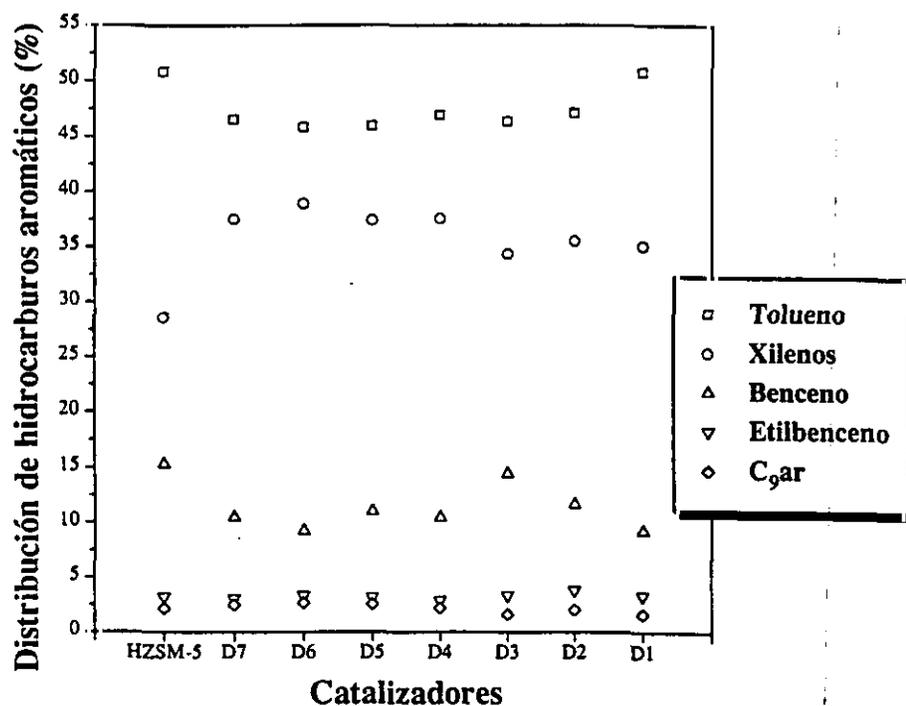


Figura 6.42. Distribución de hidrocarburos aromáticos para los catalizadores preparados por desaluminización. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. $T = 525^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2$ h. $P = 1$ atm.

En cuanto al rendimiento en BTX se observa que al introducir pequeñas cantidades de Ga_2O_3 en el catalizador disminuye con respecto a la zeolita, pero aumenta al hacerlo el contenido en Ga_2O_3 hasta un 4 %, volviendo a disminuir a partir de este valor. Puede observarse que el rendimiento obtenido con este catalizador es similar al conseguido con el mejor catalizador de ZnO , a niveles de conversión también semejantes, por lo que el hecho de que el galio sea bastante más caro que el cinc, hace pensar que los catalizadores preparados con éste último sean más económicos.

En cuanto a la distribución de hidrocarburos aromáticos, se obtienen los mismos contenidos en los distintos compuestos que para la zeolita HZSM-5, independientemente del contenido en galio de los catalizadores.

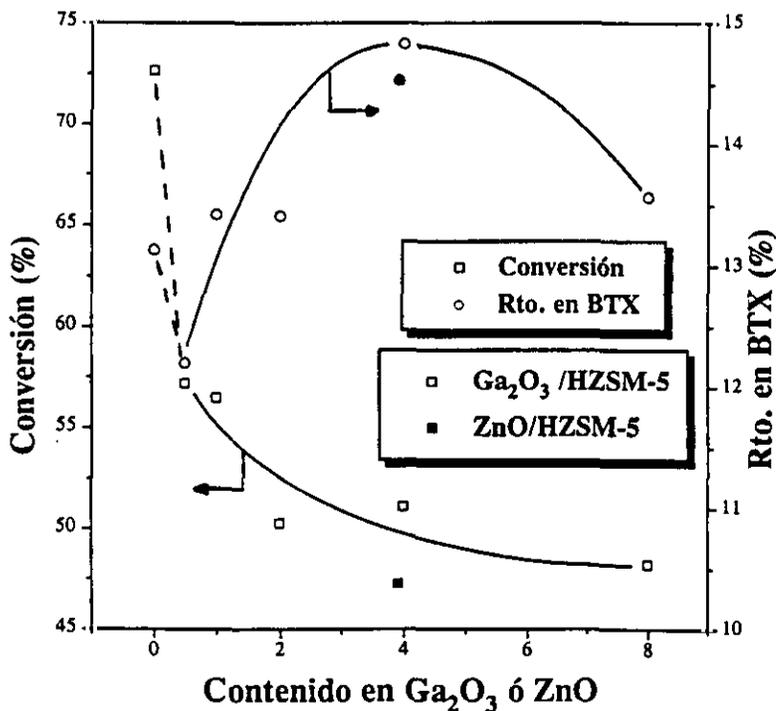


Figura 6.43. Variación de la conversión y del rendimiento en BTX en función del contenido de Ga_2O_3 o de ZnO de los catalizadores. $T=525\text{ }^\circ\text{C}$. $\tau=0.2\text{ h}$. $P=1\text{ atm}$.

6.7.2.- Catalizadores Pt/HZSM-5.

También se han recogido en bibliografía gran cantidad de trabajos sobre aromatización de hidrocarburos ligeros con catalizadores Pt/HZSM-5 (Reschetilowski, W. y col., 1991; Gnep, N. S. y col., 1987; Engelen, C. W. R. y col., 1985). Se prepararon cuatro catalizadores Pt/HZSM-5 con diferentes proporciones de platino, mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente con disoluciones acuosas de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos aparecen en las tablas 5.32 y 5.33.

En la figura 6.44 aparecen tanto la conversión de n-butano como el rendimiento en BTX para estos catalizadores y la zeolita HZSM-5. Puede observarse que la conversión es superior para la zeolita que para cualquiera de estos catalizadores, si bien, dentro de éstos se observa un máximo para aquél que posee un 1.5 % de Pt. La zeolita HZSM-5 también proporciona mejores rendimientos en BTX que cualquier catalizador de Pt. Dentro de éstos, también se observa un ligero máximo para el catalizador antes mencionado.

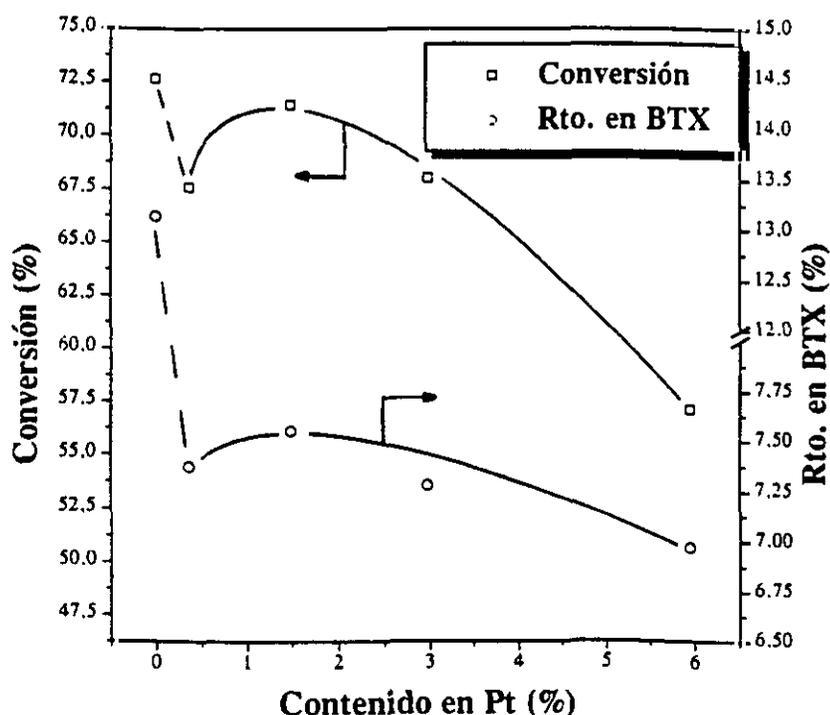


Figura 6.44. Variación de la conversión de n-butano y del rendimiento en BTX en función del contenido en Pt de los catalizadores. $T = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\tau = 0.2\text{ h}$. $P = 1\text{ atm}$.

Por lo tanto, la introducción de platino en el catalizador no hace aumentar la conversión de n-butano con respecto a la zeolita HZSM-5, aunque, con contenidos bajos de platino, la mantiene en valores próximos a la zeolita, si bien, produciendo compuestos no deseados. Estos son en general parafinas gaseosas (14.44 % para el catalizador 3.92 % ZnO/HZSM-5 frente a 30 - 40 % para catalizadores con platino) ya que este elemento es muy activo en la hidrogenación - deshidrogenación. Como en la aromatización se producen tres moléculas de hidrógeno por molécula de aromático, este hidrógeno se invierte en hidrogenar olefinas formadas, por lo que la fracción de parafinas gaseosas es la mayoritaria. Además, el contenido en aromáticos de la fracción líquida también es menor, pasando de un 90 % aproximadamente para catalizadores con ZnO, Ga₂O₃ e incluso la zeolita HZSM-5 a un 75 % para catalizadores con platino.

En cuanto a la distribución de hidrocarburos aromáticos, puede apreciarse en la figura 6.45 que permanece constante con el contenido en platino. Además se obtienen contenidos en tolueno y benceno menores que con la zeolita HZSM-5, ocurriendo lo contrario en el caso de xilenos.

6.8.- CATALIZADORES BIMETALICOS.

Se prepararon 14 catalizadores Metal/ZnO/HZSM-5 con un 2 % de metal y un 4 % de ZnO, para observar si la introducción de otro metal proporciona una mayor dispersión del óxido de cinc o si tiene un efecto precursor o potenciador de la aromatización. Todos los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, introduciendo primero el metal elegido, con posterior secado (120 °C durante 5 horas) y calcinación (550 °C durante 5 horas), y después el óxido de cinc, con su correspondiente secado y calcinación (en las mismas condiciones que las anteriores etapas). En las tablas 5.34 a 5.38 aparecen los resultados obtenidos.

En la tabla 6.17 se muestran los parámetros de reacción obtenidos con estos catalizadores, comparándolos con el catalizador 3.92 % ZnO/HZSM-5 y la zeolita HZSM-5. Puede observarse que no se superan los resultados alcanzados con el catalizador preparado mediante impregnación con nitrato de cinc, salvo en el caso de Pt/ZnO/HZSM-5, si bien los preparados con Pd, Fe y Cr proporcionan una conversión semejante; y éstos, junto con el

de Cu dan productos líquidos y rendimiento en BTX análogos al base. Los buenos resultados alcanzados con el catalizador Pt/ZnO/HZSM-5 pueden deberse a la unión de los efectos de los dos metales: por un lado el platino provoca un aumento de la capacidad de deshidrogenación del n-butano, manteniendo niveles altos de conversión, y por otro, el óxido de cinc proporciona un mayor poder aromatizante.

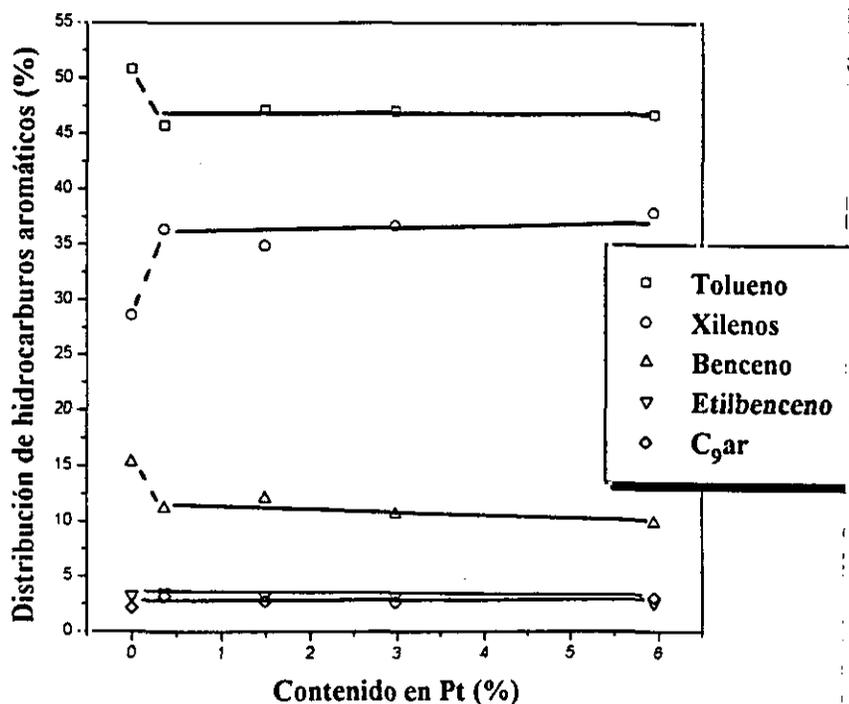


Figura 6.45. Distribución de hidrocarburos aromáticos en función del contenido en Pt de los catalizadores. T = 525 °C. τ = 0.2 h. P = 1 atm.

6.9.- CATALIZADORES Pt/ZnO/HZSM-5.

6.9.1.- Diseño factorial.

Debido a los esperanzadores resultados conseguidos con el catalizador Pt/ZnO/HZSM-5 se creyó oportuno determinar la influencia del contenido en Pt y ZnO de este tipo de catalizadores, y optimar este contenido, para lo cual se realizó un diseño factorial de experimentos, a dos niveles, eligiendo como funciones objetivo la conversión de n-butano (Y_C) y el rendimiento en BTX (Y_{BTX}). Paralelamente se analizó el contenido en coque de los

catalizadores después de cada experimento (Y_{Coque}), y se llevó a cabo con todos ellos un estudio de adsorción (test cromatográfico de adsorción, $Y_{\text{cte. eq.}}$). Se realizaron 4 experimentos (2^2) correspondientes a un diseño factorial puro más cuatro experimentos de replicación del punto central, con objeto de cuantificar el error experimental. Las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo los experimentos fueron: $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 0.2 \text{ h}$. $P = 1 \text{ atm}$.

Tabla 6.17. Parámetros de reacción de catalizadores bimetálicos.

$T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$. $\tau = 0.2 \text{ h}$. $P = 1 \text{ atm}$.

Metal	Conv. (%)	Líqu. (%)	Rto. BTX (%)	Metal	Conv. (%)	Líqu. (%)	Rto. BTX (%)
*	72.63	15.91	13.13	Fe	48.15	13.68	12.27
**	47.22	17.05	14.52	Co	31.69	10.36	8.91
Ru	39.35	13.02	11.06	Cu	43.32	15.10	12.82
Pd	45.48	14.81	12.47	Mn	37.96	12.98	11.23
La	32.51	8.94	7.66	Cr	47.17	16.94	14.60
Ag	28.89	7.71	6.40	Ni	43.02	13.38	11.40
Ce	41.76	12.00	10.07	Cd	34.96	10.10	8.65
Th	27.79	6.54	5.42	Pt	51.97	19.10	16.47

* Zeolita HZSM-5; ** Catalizador 3.92 % ZnO/HZSM-5.

Los niveles entre los que se han variado los dos factores se recogen en la tabla 6.18. Asimismo en la tabla 6.19 se han resumido la matriz de experimentación, así como los valores de la conversión de n-butano y del rendimiento en BTX obtenidos en los experimentos realizados, y del contenido en coque y la constante de equilibrio de adsorción del test cromatográfico, calculada como se indica en el Apéndice (capítulo 9). A partir de ellos se han determinado las influencias de los diferentes factores e interacciones entre los mismos.

- Cálculo de las influencias de variables e interacciones.

Utilizando un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt (Marquardt, D.J., 1963) se llega a las siguientes ecuaciones para las cuatro funciones objetivo:

$$Y_C = 44.95 - 7.16 x - 3.63 y - 0.60 xy$$

$$Y_{BTX} = 13.85 - 3.74 x - 2.55 y + 0.79 xy$$

$$Y_{\text{coque}} = 1.431 + 1.460 x - 0.490 y + 0.070 xy$$

$$Y_{\text{cte. eq.}} = 408.90 - 64.65 x - 5.65 y - 6.40 xy$$

donde cada variable varía entre -1 y 1.

Se calcularon las diferentes influencias mediante el método de Yates, presentándose los resultados obtenidos en la tabla 6.20.

Tabla 6.18. Niveles de las variables del diseño factorial.

Variable	Nivel Inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
% ZnO (x)	1.5	4.0	6.5
% Pt (y)	1.5	4.0	6.5

Tabla 6.19. Resultados experimentales del diseño. T=525 °C. $\tau=0.2$ h. P=1 atm.

Exp.	ZnO		Pt		Y _C (%)	Y _{BTX} (%)	Y _{Coque} (%)	Y _{cte. eq.}
	(%)	x	(%)	y				
1	1.5	-1	1.5	-1	53.14	20.92	1.94	472.8
2	6.5	+1	1.5	-1	42.03	11.86	4.72	356.3
3	1.5	-1	6.5	+1	49.08	14.24	0.82	474.3
4	6.5	+1	6.5	+1	33.56	8.36	3.88	332.2
5	4.0	0	4.0	0	40.36	13.90	1.38	339.7
6	4.0	0	4.0	0	38.49	12.76	1.36	339.3
7	4.0	0	4.0	0	42.90	15.13	1.39	333.7
8	4.0	0	4.0	0	42.96	14.57	1.38	336.2

Tabla 6.20. Influencias de las variables del diseño.

Influencia	Función objetivo			
	Y_C	Y_{BTX}	Y_{Coque}	$Y_{cte. eq.}$
I_x	-14.31	- 7.47	2.92	- 129.3
I_y	- 7.26	- 5.09	- 0.98	- 11.3
I_{xy}	- 1.21	1.58	- 0.14	- 12.8

Como puede observarse, la variable que más influye en todas las funciones objetivo es el contenido en ZnO (x) de los catalizadores. Además, la influencia de estas variables en el intervalo estudiado es negativa, salvo en el caso del contenido en coque de los catalizadores, es decir, un aumento de ellas provocará una disminución de las funciones objetivo. Cabe destacar el caso de la constante de equilibrio, en el que tanto la introducción de ZnO como de Pt influyen negativamente, si bien el primero de ellos de forma mucho más nítida (diez veces más). Esto puede ser debido a que el butano se adsorba principalmente en los centros ácidos de la zeolita, por lo que al introducir ZnO la constante debe disminuir notablemente, ya que este compuesto neutraliza dichos centros ácidos, rebajando la acidez del catalizador. En cuanto a la formación de coque, el óxido de cinc tiene una influencia positiva, mientras que con el platino ocurre todo lo contrario. Además, la influencia del óxido de cinc es tres veces superior que la del platino. Esto es debido a que el óxido de cinc tiene un elevado poder aromatizante, es decir, favorece la formación de compuestos aromáticos, que son los precursores de compuestos más pesados, policíclicos, formadores de coque.

- Estimación del error en la respuesta y pruebas de significación.

En la tabla 6.21 se resumen los valores de las desviaciones típicas (s) y del error típico (ET) calculadas mediante el test de Student para un nivel de confianza del 90 % ($t = 1.64$). En la tabla 6.22 se resumen los resultados obtenidos en el estudio del efecto de curvatura sobre las cuatro funciones objetivo.

Tabla 6.21. Test t de confianza. Influencias significativas.

Parámetros	Función objetivo			
	Y_C	Y_{BTX}	Y_{Coque}	$Y_{cte. eq.}$
s	2.16	1.02	0.013	3.35
t	1.64	1.64	1.64	1.64
ET	1.08	0.51	0.006	1.68
Intervalo de confianza	1.77	0.84	0.010	2.76
Influencias significativas	I_x, I_y	I_x, I_y, I_{xy}	I_x, I_y, I_{xy}	I_x, I_y, I_{xy}

Tabla 6.22. Efecto de curvatura de los experimentos del diseño factorial.

Parámetro	Función objetivo			
	Y_C	Y_{BTX}	Y_{Coque}	$Y_{cte. eq.}$
C	3.78	0.24	1.46	71.33
ET_c	1.53	0.72	0.006	2.56
E_c	± 2.51	± 1.18	± 0.015	± 4.84

Tanto para la conversión como para el contenido en coque de los catalizadores y la constante de equilibrio de adsorción el valor de C es mayor que el valor de E_c , lo que pone de manifiesto la existencia de efecto de curvatura, por lo que para conseguir una descripción adecuada de las funciones objetivo, es necesario la realización de un diseño factorial complementario (diseño factorial ampliado).

6.9.2.- Diseño factorial ampliado.

Los experimentos adicionales realizados se detallan en la tabla 6.23. El valor de α que dimensiona el diseño viene fijado para un diseño ortogonal de dos variables en un valor de 1.214.

Los valores de las funciones de respuesta obtenidos tanto en los experimentos del diseño factorial puro, como del diseño en estrella, se han ajustado a funciones polinómicas de segundo grado mediante el método de regresión no lineal mencionado anteriormente. Las funciones obtenidas han sido las siguientes:

$$Y_C = 42.26 - 7.92 x - 2.57 y - 0.90 xy + 1.22 x^2 + 2.37 y^2$$

$$Y_{BTX} = 14.78 - 3.45 x - 1.46 y + 0.17 xy - 0.90 x^2 - 0.11 y^2$$

$$Y_{\text{coque}} = 1.43 + 1.01 x - 0.71 y + 0.03 xy + 0.60 x^2 + 0.58 y^2$$

$$Y_{\text{cte. equi.}} = 335.78 - 69.96 x - 24.10 y - 47.13 xy + 66.56 x^2 + 7.35 y^2$$

que permiten reproducir los resultados experimentales con errores medios menores del 10 %.

Tabla 6.23. Valores de las variables y resultados experimentales correspondientes al diseño factorial en estrella.

Exp.	ZnO		Pt		Y _C (%)	Y _{BTX} (%)	Y _{Coque} (%)	Y _{cte. eq.}
	(%)	x	(%)	y				
9	0.97	- α	4.0	0	56.85	17.94	1.29	532.4
10	7.04	+ α	4.0	0	34.74	9.81	2.90	340.5
11	4.0	0	0.97	- α	48.08	15.01	4.30	403.0
12	4.0	0	7.04	+ α	45.94	16.14	1.41	300.1

En la figura 6.46 se representan las superficies de respuesta correspondientes a la conversión de n-butano y al rendimiento en BTX. Como puede observarse, las superficies son prácticamente planas en el intervalo estudiado. En la figura 6.47 se presentan todos los resultados experimentales obtenidos en el diseño junto con los puntos correspondientes a la zeolita HZSM-5, y a los catalizadores 3.92 % ZnO/HZSM-5, 2.0 % Pt/4 % ZnO/HZSM-5 (ya probados anteriormente), y 1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5 (ensayado con posterioridad del diseño factorial ampliado). Puede observarse que en cuanto a la conversión, la introducción de Pt y de ZnO no es favorable, pues la máxima conversión se obtiene con la zeolita HZSM-5. Esto se debe a que el ZnO rebaja de forma considerable la acidez del catalizador neutralizando centros ácidos, con lo que el catalizador pierde el poder de craqueo (Rodríguez, A., 1992). Sin embargo, la superficie del rendimiento en BTX presenta un máximo en torno al 1 % de Pt y 1 % de ZnO debido a la elevada selectividad de este catalizador y su también alta conversión (aunque menor que la de la zeolita HZSM-5). Por lo tanto, el catalizador óptimo encontrado es aquel que posee un 1 % de platino, un 1 % de óxido de cinc y un 98 % de zeolita HZSM-5.

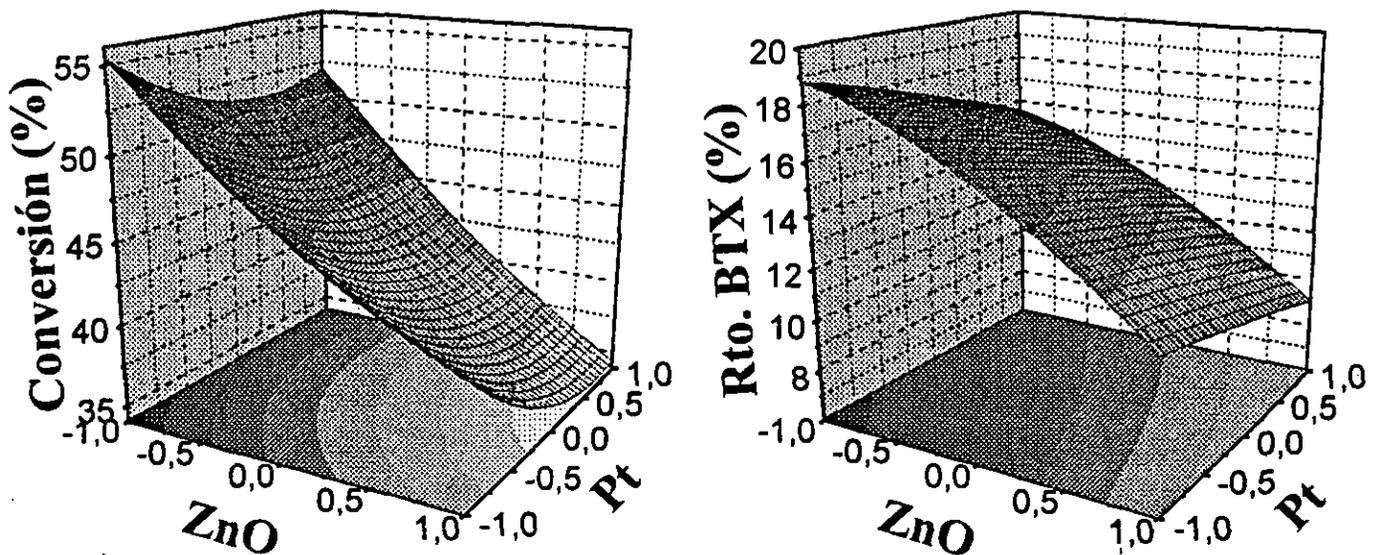


Figura 6.46. Superficies de respuesta de la conversión de n-butano y del rendimiento en BTX para los intervalos estudiados.

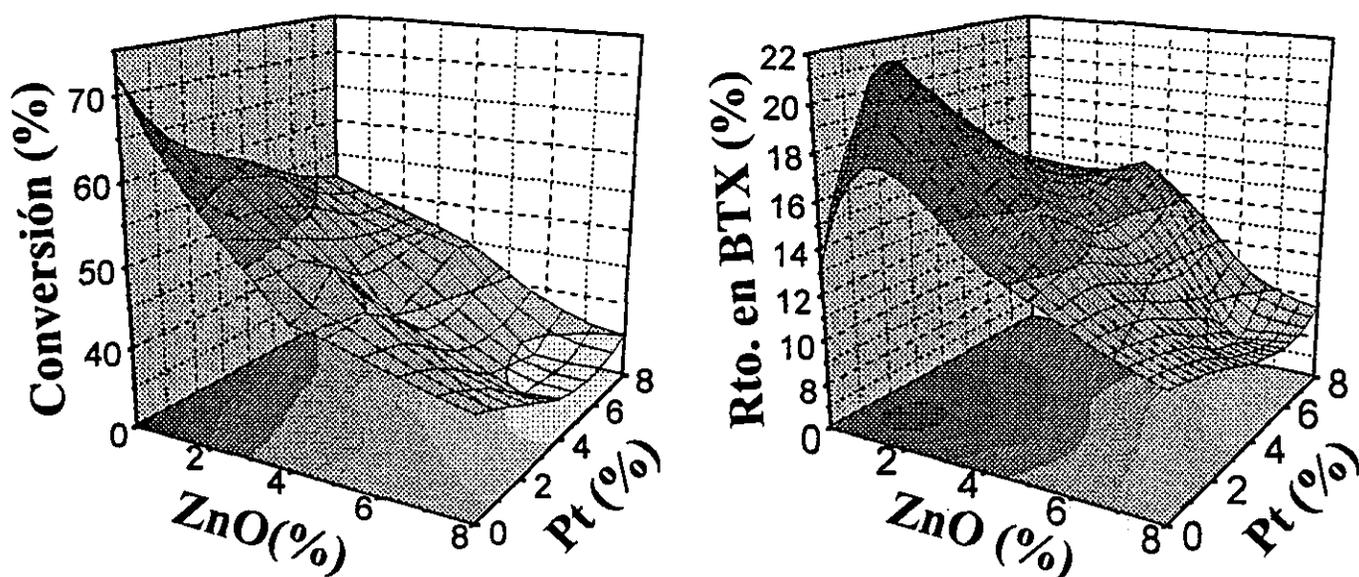


Figura 6.47. Superficies de respuesta de la conversión de n-butano y del rendimiento en BTX para todos los experimentos realizados.

En la figura 6.48 aparecen las superficies de respuesta del contenido en coque y de la constante de equilibrio de adsorción para todos los puntos del diseño y los correspondientes a los catalizadores HZSM-5, 1.5 % Pt/4 % ZnO/HZSM-5, 3.91 % ZnO/HZSM-5 y 1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5. Como puede observarse, la formación de coque está promovida por el óxido de cinc, ya que éste es el responsable de la formación de compuestos aromáticos (precursores del coque). El efecto del platino es negativo, si bien, de forma mucho menos apreciable que el del óxido de cinc. Según diversos autores (Inui, T. y col., 1987; Inui, T. y col., 1986; Engelen, C.W.R. y col., 1985) el platino tiene fundamentalmente dos papeles: En primer lugar, se considera que acelera la deshidrogenación de parafinas para producir olefinas, es decir, acelera el primer paso de la reacción de aromatización de n-butano, que además es la etapa controlante, proporcionando una alta actividad con selectividades o rendimientos bajos en aromáticos. En segundo lugar, el platino disminuye la pérdida de actividad del catalizador, ya que evita la formación de coque (derivado de los bajos rendimiento en aromáticos, precursores del coque). Además, según estos autores, en la posible regeneración posterior a la utilización del catalizador, el platino actúa como acelerador, dándose ésta en condiciones más suaves o menores tiempos de

tratamiento. En cuanto a la superficie de respuesta de la constante de equilibrio, es semejante a la obtenida en la conversión de n-butano, ya que ambas guardan una estrecha relación. Aquel catalizador con mayor constante de equilibrio de adsorción (más capacidad de adsorber n-butano) tendrá más facilidad de convertir los reactivos y por tanto de producir una mayor conversión.

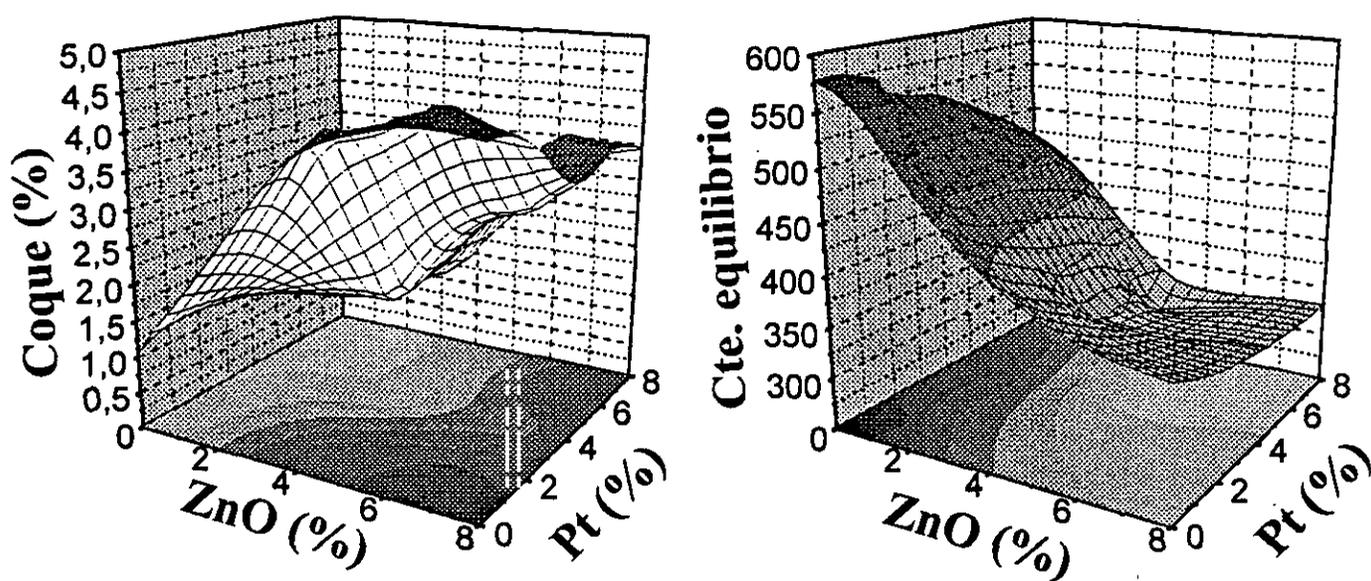


Figura 6.48. Superficies de respuesta del contenido en coque y de la constante de equilibrio de adsorción.

Así, el catalizador definitivo (1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5) posee una elevada constante de equilibrio de adsorción, por lo que producirá una alta conversión, y una baja formación de coque, por lo que su resistencia a la desactivación ha de ser menor.

A modo de comparación, se realizaron dos tests cromatográficos de adsorción de n-butano a diferentes temperaturas, tanto de zeolita HZSM-5 como del catalizador definitivo (1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5). De la variación de K (constante de equilibrio de adsorción) con la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff (Alvarez, J. R. y col., 1984), puede calcularse la entalpía de adsorción de cada adsorbato sobre el adsorbente utilizado, y tener así una magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente durante el fenómeno de la adsorción (Apartado 9, Apéndice).

Ajustando por regresión lineal los valores de las constantes de equilibrio de adsorción a cada temperatura se dedujeron las entalpías de adsorción. En la tabla 6.24 aparecen los resultados obtenidos. En la figura 6.49 se muestra el ajuste de los puntos experimentales frente a la inversa de la temperatura.

Tabla 6.24. Resultados del test cromatográfico de adsorción a varias temperaturas.

Tamiz	Temperatura (°C)	K (Cte. equi.)	- ΔH (kcal/mol)
HZSM-5	130	1287.2	15.63
	150	578.0	
	170	220.0	
Cat. Def.	130	1046.8	13.14
	150	584.8	
	170	237.6	

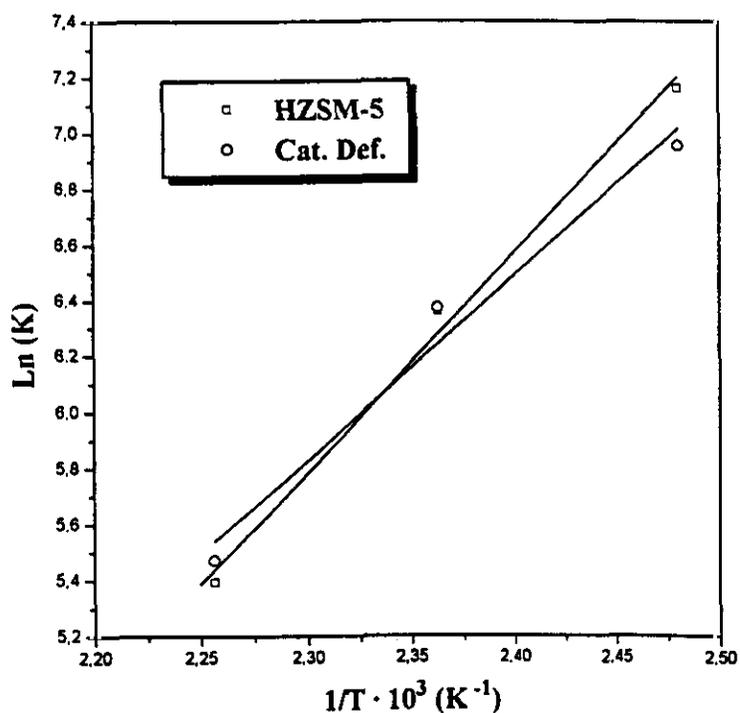


Figura 6.49. Resultados del test cromatográfico de adsorción a varias temperaturas.

Puede observarse que la entalpía de adsorción de n-butano en la zeolita HZSM-5 es mayor que en el catalizador definitivo, y que a bajas temperaturas (por debajo de 150 °C) la zeolita HZSM-5 posee una constante de equilibrio mayor que el catalizador definitivo.

En la figura 6.50 aparecen dos fotografías de microscopía electrónica de barrido del catalizador definitivo. En ellas se aprecian las partículas de Pt y de ZnO dispersas en los cristales de la zeolita HZSM-5, pudiéndose observar que las partículas correspondientes a óxido de cinc son mucho mayores que las partículas de platino. A fin de determinar con mayor precisión el tamaño de partícula del Pt, se realizaron pruebas de microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 6.51 aparecen dos fotografías de microscopía electrónica de transmisión del catalizador definitivo. Puede observarse que las partículas de platino (más oscuras debido al elevado peso atómico) son siempre más pequeñas que 50 nm (con un radio medio de 10-20 nm), al contrario que las de óxido de cinc que pueden llegar a un tamaño de 1 ó 2 micras.

En la figura 6.52 aparece la fotografía de partículas de platino (120.000 aumentos) a las que se analizó mediante un detector de rayos X acoplado al microscopio. En la figura 6.53 aparece el espectro obtenido, en el que aparecen los picos correspondiente al platino además de los del cobre de la rejilla en la que se suspende el catalizador. En la figura 6.54 aparece el espectro de una región más amplia del catalizador definitivo. Puede observarse la presencia de picos de cinc, platino, silicio, aluminio, oxígeno y cobre, éste último de la rejilla utilizada.

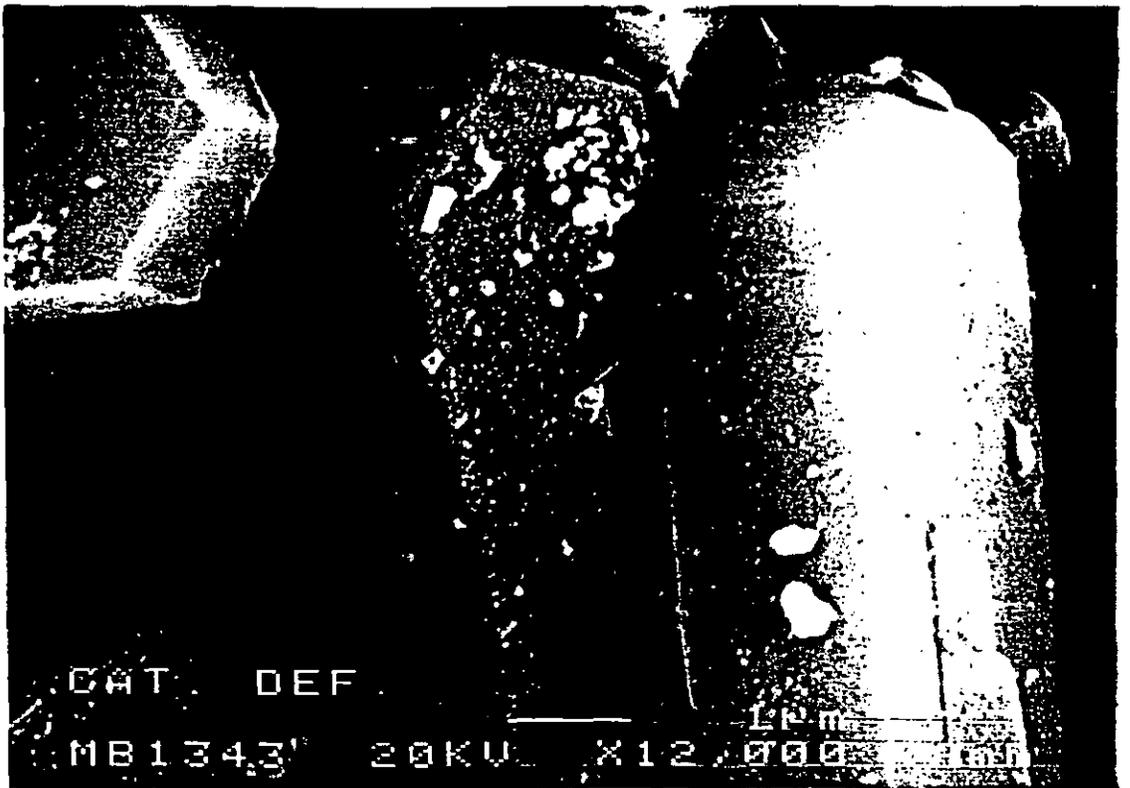


Figura 6.50. Fotografías de microscopía electrónica de barrido del catalizador definitivo.

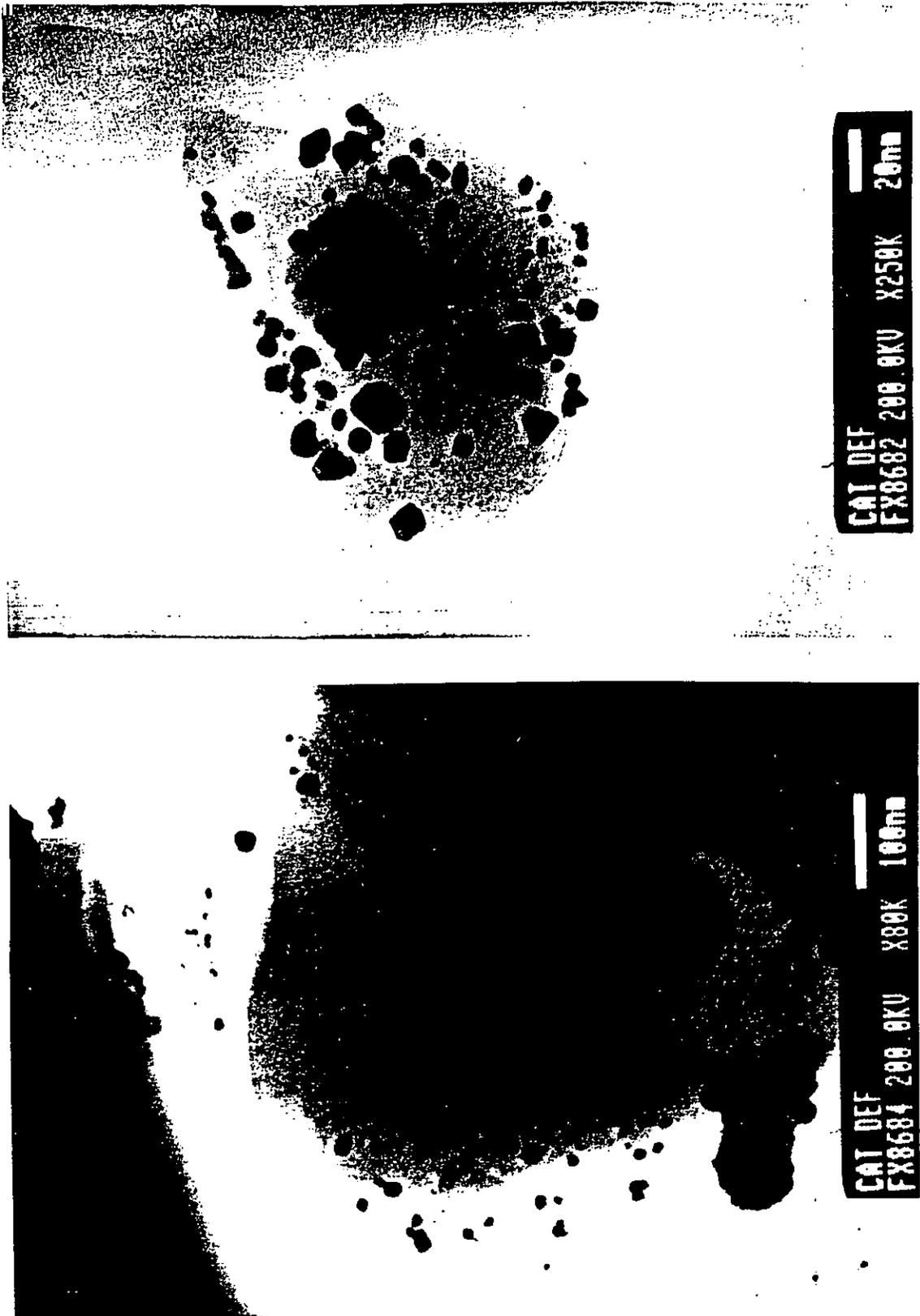


Figura 6.51. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión correspondientes al catalizador definitivo.

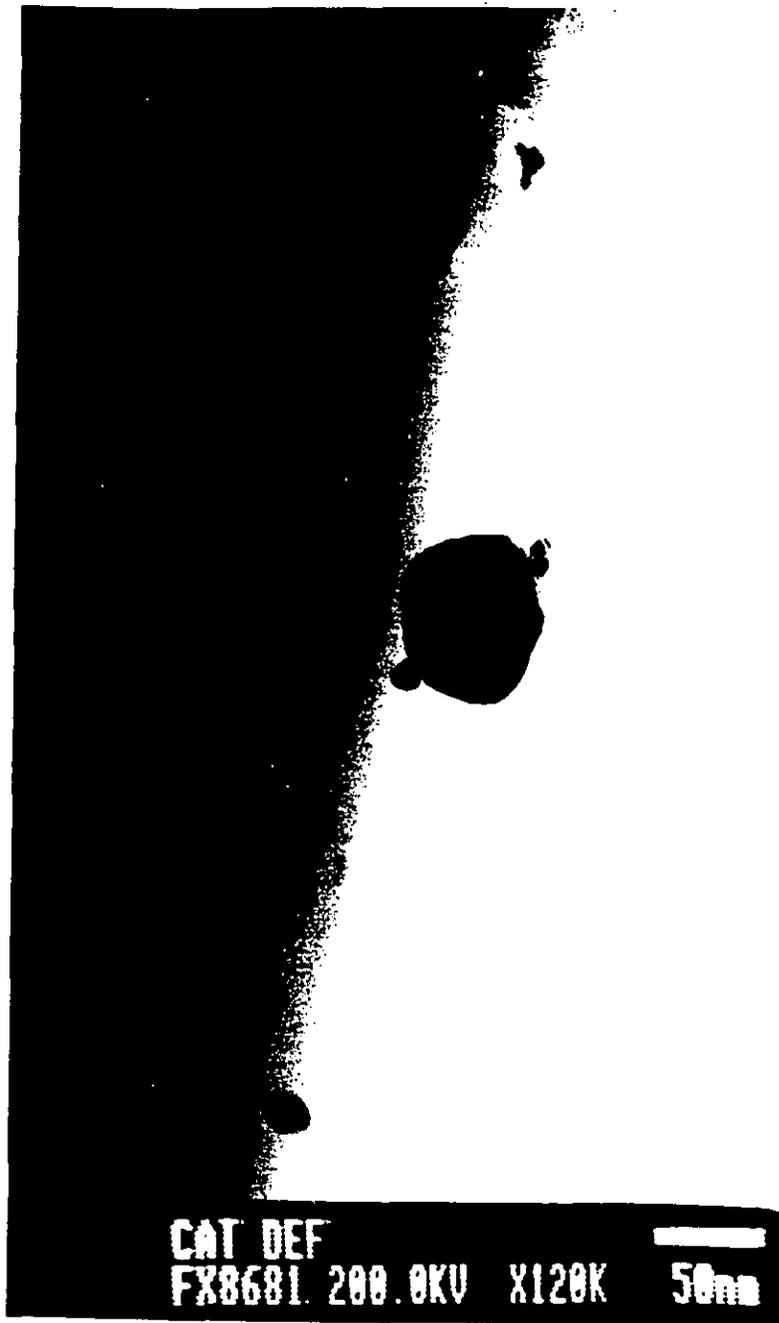


Figura 6.52. Fotografía de transmisión de partículas de Pt.

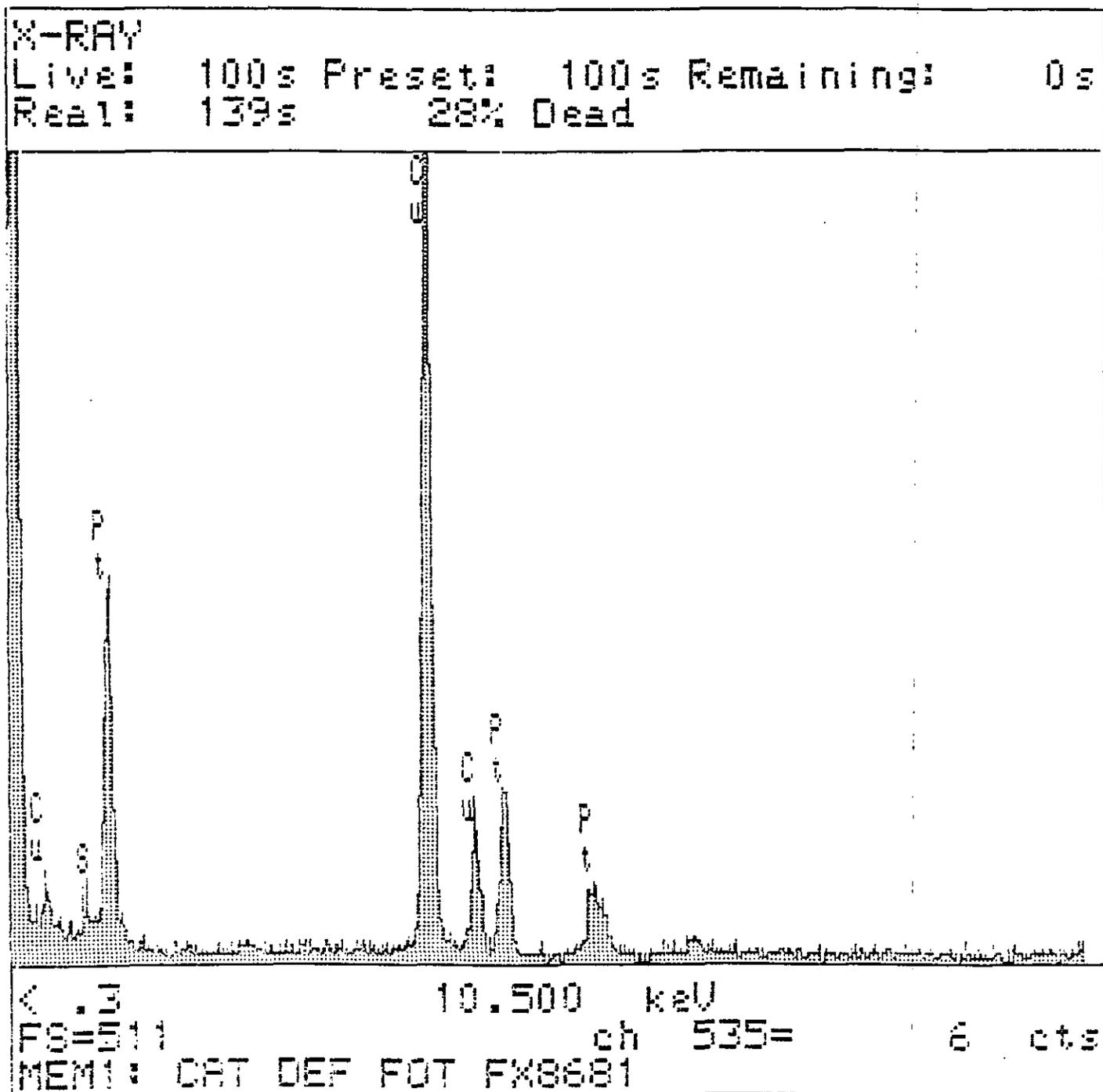


Figura 6.53. Espectro de rayos X de las partículas de platino de la figura 6.50.

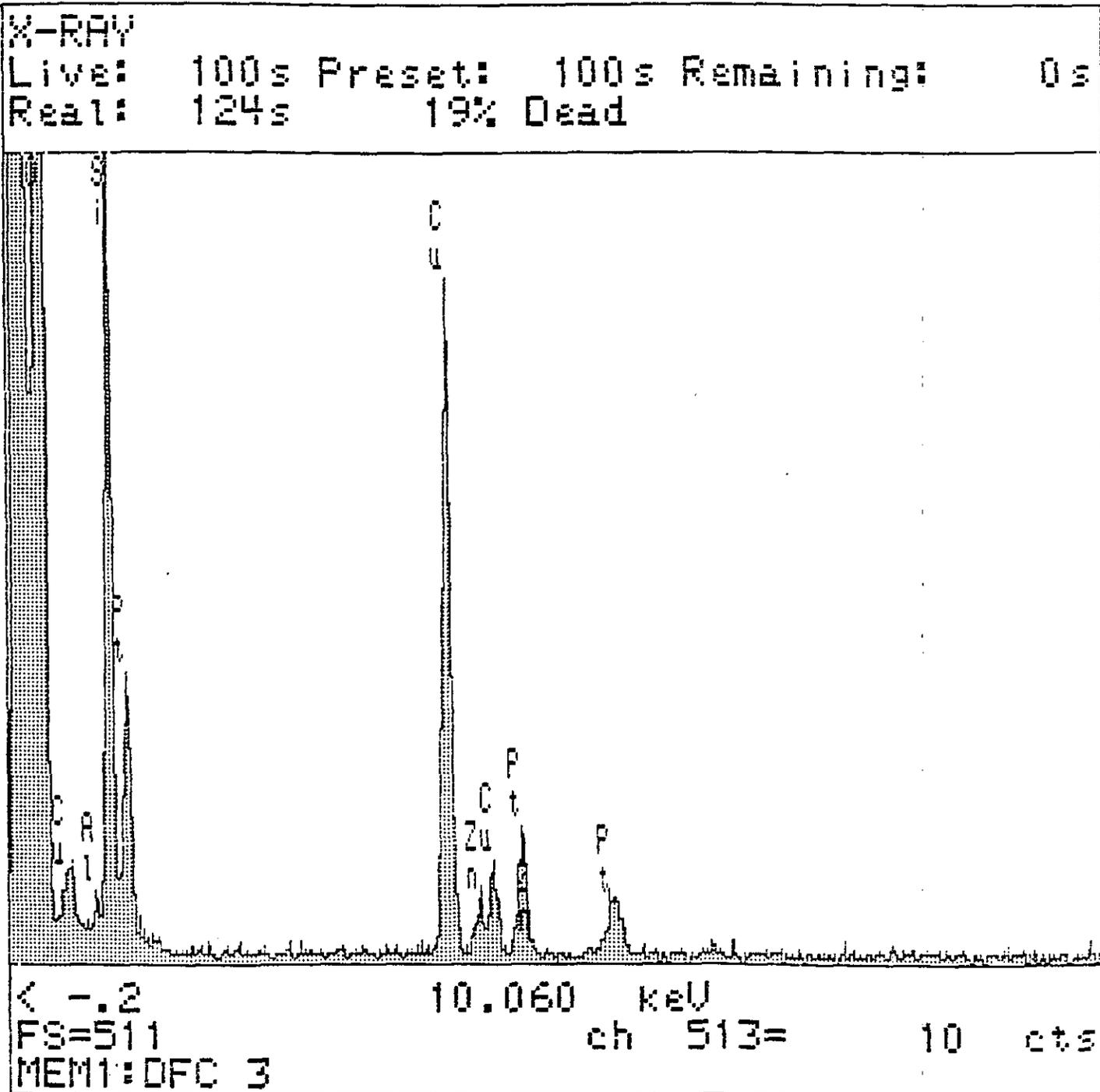


Figura 6.54. Espectro de rayos X del catalizador definitivo.

6.10.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION.

6.10.1.- Primer diseño factorial.

Con el catalizador seleccionado se llevó a cabo un estudio de la influencia de las variables de operación en la reacción, para lo que se realizó un diseño factorial a dos niveles, eligiendo como funciones objetivo la conversión de n-butano (Y_c), el rendimiento en BTX (Y_{BTX}), la selectividad hacia BTX (Y_s), el contenido en líquidos del producto de reacción (Y_{liq}) y el contenido en aromáticos de la fracción líquida (Y_{ar}).

Se realizaron ocho experimentos (2^3) y tres replicaciones del punto central, a fin de determinar el error experimental.

Los niveles entre los que se han variado los tres factores se recogen en la tabla 6.25. Asimismo en la tabla 6.26 se han resumido la matriz de experimentación, así como los valores de las diferentes funciones objetivo obtenidos en los experimentos realizados. A partir de ellos se han determinado las influencias de los diferentes factores e interacciones entre los mismos.

Tabla 6.25. Niveles de las variables del diseño factorial.

Variable	Nivel Inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
T (x)	500	550	600
P (y)	1	20	39
τ (z)	0.05	0.275	0.5

- Cálculo de las influencias de variables e interacciones.

Las ecuaciones resultantes de un ajuste a una ecuación polinómica mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt (Marquardt, D.J., 1963) son las siguientes:

$$Y_C = 61.33 + 22.14 x + 19.01 y + 6.53 z - 3.84 xy + 1.27 xz + 0.94 yz - 7.80 xyz$$

$$Y_{BTX} = 9.06 + 4.36 x - 0.38 y + 3.44 z - 2.35 xy + 2.78 xz - 2.02 yz - 3.97 xyz$$

$$Y_S = 14.42 + 1.38 x - 3.84 y + 2.73 z - 1.12 xy + 4.05 xz - 1.72 yz - 4.93 xyz$$

$$Y_{Liq} = 13.80 + 5.26 x + 2.55 y + 3.95 z - 2.72 xy + 3.34 xz - 2.38 yz - 4.46 xyz$$

$$Y_{Ar} = 71.80 + 1.80 x - 12.78 y + 2.33 z + 2.63 xy - 1.43 xz + 2.15 yz - 4.20 xyz$$

Tabla 6.26. Resultados experimentales del diseño.

Exp.	T		P		τ		Y_C (%)	Y_{BTX} (%)	Y_S (%)	Y_{Liq} (%)	Y_{Ar} (%)
	(° C)	x	(atm)	y	(h)	z					
1	500	-1	1	-1	0.05	-1	19.81	4.02	20.28	4.75	88.0
2	600	+1	1	-1	0.05	-1	53.63	3.93	7.33	5.10	80.8
3	500	-1	39	+1	0.05	-1	48.04	4.05	8.42	11.13	44.5
4	600	+1	39	+1	0.05	-1	97.70	10.46	10.71	18.44	64.6
5	500	-1	1	-1	0.5	+1	12.86	1.44	11.22	1.80	82.8
6	600	+1	1	-1	0.5	+1	82.96	28.35	34.18	33.36	86.7
7	500	-1	39	+1	0.5	+1	76.05	9.30	12.22	16.50	64.7
8	600	+1	39	+1	0.5	+1	99.56	10.92	10.97	19.35	62.3
9	550	0	20	0	0.275	0	67.81	13.98	20.62	20.57	75.1
10	550	0	20	0	0.275	0	66.74	13.95	20.91	20.05	70.2
11	550	0	20	0	0.275	0	63.59	12.72	20.00	16.04	79.9

Los resultados obtenidos al calcular las influencias se resumen en la tabla 6.27. Como puede observarse, la presión influye lógicamente de forma positiva sobre la conversión y la fracción líquida del producto de reacción, pero de forma negativa en el rendimiento en BTX, en la selectividad hacia BTX y en el contenido en aromáticos de la fracción líquida. Esto es debido a que la reacción de aromatización implica desprendimiento de hidrógeno (tres moléculas por cada molécula de aromático formado); es decir, al aumentar la presión el equilibrio se desplaza en el sentido contrario al de formación de aromáticos. Por tanto, a alta presión, la conversión y el contenido en líquidos del producto de reacción son elevados, pero

disminuye el contenido en aromáticos de los líquidos formados. La temperatura y el tiempo espacial influyen positivamente en todos los parámetros.

Tabla 6.27. Influencias de las variables del diseño.

Influencia	Función objetivo				
	Y_C	Y_{BTX}	Y_S	Y_{Liq}	Y_{ar}
I_x	44.27	8.71	2.76	10.52	3.60
I_y	38.03	- 0.75	- 6.77	5.10	-25.6
I_z	13.06	6.89	5.46	7.90	4.66
I_{xy}	- 7.68	- 4.70	- 2.24	- 5.44	5.26
I_{xz}	2.53	5.55	8.09	6.68	- 2.86
I_{yz}	1.87	- 4.03	- 3.43	- 4.76	4.30
I_{xyz}	- 15.61	- 7.95	- 9.86	- 8.92	- 8.40

- Estimación del error en la respuesta. Pruebas de significación.

Las desviaciones típicas obtenidas mediante las replicaciones del punto central se muestran en la tabla 6.28. Asimismo, utilizando el Test de Student se han obtenido los valores que aparecen en la tabla 6.28 para el intervalo de confianza y las influencias significativas en cada función objetivo.

6.10.2.- Segundo diseño factorial.

A la vista de los resultados del primer diseño, se decidió fijar la presión en 1 atm, y realizar un segundo diseño factorial de experimentos, a dos niveles, eligiendo las mismas funciones objetivo. Se realizaron 4 experimentos (2^2) y dos replicaciones del punto central a fin de determinar el error experimental. En la tabla 6.29 se muestran los intervalos utilizados para las dos variables (temperatura y tiempo espacial) y en la tabla 6.30 aparece la matriz de experimentos, así como los resultados alcanzados.

Tabla 6.28. Test t de confianza. Influencias significativas.

Parámetros	Función objetivo				
	Y _c	Y _{BTX}	Y _s	Y _{Liq}	Y _{ar}
s	2.19	0.72	0.46	2.48	4.85
t	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
ET	1.26	0.42	0.27	1.43	2.80
Intervalo de confianza	2.39	0.79	0.50	2.70	5.29
Influencias significativas	I _x , I _y , I _z , I _{xy} , I _{xz} , I _{xyz}	I _x , I _z , I _{xy} , I _{xz} , I _{yz} , I _{xyz}	I _x , I _y , I _z , I _{xy} , I _{xz} , I _{yz} , I _{xyz}	I _x , I _z , I _{xy} , I _{xz} , I _{xyz}	I _y

Tabla 6.29. Niveles de las variables del diseño factorial.

Variable	Nivel inferior (-1)	Punto central (0)	Nivel superior (+1)
T (°C)	575	600	625
τ (h)	0.25	0.5	0.75

- Cálculo de las influencias de variables e interacciones.

Las ecuaciones resultantes del ajuste a una ecuación polinómica mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt son las siguientes:

$$Y_c = 59.87 + 7.45 x + 6.85 y - 0.41 xy$$

$$Y_{BTX} = 9.70 - 0.96 x + 3.59 y - 1.64 xy$$

$$Y_s = 16.07 + 4.49 y - 2.83 xy$$

$$Y_{Liq} = 11.06 - 1.13 x + 3.91 y - 1.71 xy$$

$$Y_{ar} = 91.05 + 0.95 x + 1.37 y - 1.35 xy$$

Los resultados obtenidos en el cálculo de las influencias se resumen en la tabla 6.31.

Tabla 6.30. Resultados experimentales del diseño.

Exp.	T		τ		Y_C (%)	Y_{BTX} (%)	Y_S (%)	Y_{Liq} (%)	Y_{ar} (%)
	(° C)	x	(h)	y					
1	575	-1	0.25	-1	45.16	5.43	12.02	6.58	87.39
2	625	+1	0.25	-1	60.88	6.79	11.15	7.73	91.98
3	575	-1	0.75	+1	59.68	15.89	26.63	17.80	92.81
4	625	+1	0.75	+1	73.76	10.67	14.47	12.14	92.01
5	600	0	0.50	0	82.96	28.35	34.17	33.36	86.72
6	600	0	0.50	0	82.95	28.35	34.18	35.53	81.51

Tabla 6.31. Influencias de las variables del diseño.

Influencia	Función objetivo				
	Y_C	Y_{BTX}	Y_S	Y_{Liq}	Y_{ar}
I_x	14.89	- 1.93	0.00	- 2.26	1.90
I_y	13.79	7.17	8.97	7.82	2.73
I_{xy}	- 0.82	- 3.29	- 5.65	- 3.41	- 2.70

Como puede observarse, tanto la temperatura (x) como el tiempo espacial (y) influyen positivamente en la conversión y en el contenido en aromáticos de la fracción líquida (en el intervalo estudiado). Sin embargo, para el rendimiento en BTX y el contenido en líquidos del producto de reacción, la temperatura se muestra desfavorable, probablemente debido a que a altas temperaturas se dan en mayor grado las reacciones de craqueo que las de aromatización. Por otra parte, cabe destacar que la temperatura prácticamente no influye en la selectividad hacia aromáticos (en el intervalo estudiado).

- Estimación del error en la respuesta. Pruebas de significación.

En la tabla 6.32 se muestran las desviaciones típicas de las funciones objetivo. Asimismo, en dicha tabla aparecen los intervalos de confianza y las influencias significativas para cada función objetivo.

Tabla 6.32. Test t de confianza. Influencias significativas.

Parámetros	Función objetivo				
	Y_c	Y_{BTX}	Y_s	Y_{Liq}	Y_{ar}
s	$2.97 \cdot 10^{-3}$	$0.283 \cdot 10^{-3}$	$7.07 \cdot 10^{-3}$	1.53	3.68
t	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08
ET	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$0.20 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	1.08	2.60
Intervalo de confianza	$6.50 \cdot 10^{-3}$	$0.62 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	3.33	8.01
Influencias significativas	I_x, I_y, I_{xy}	I_x, I_y, I_{xy}	I_y, I_{xy}	I_y, I_{xy}	-

El efecto de curvatura se calcula según las ecuaciones que aparecen en el capítulo 9 (Apéndice).

Tabla 6.33. Efecto de curvatura de los experimentos del diseño factorial.

Parámetro	Función objetivo				
	Y_C	Y_{BTX}	Y_S	Y_{Liq}	Y_{ar}
C	23.09	18.66	18.11	23.39	6.94
ET_C	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$0.25 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	1.33	3.19
E_C	$\pm 7.92 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0.76 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	± 4.10	± 9.83

Para conseguir una descripción adecuada de las funciones objetivo (salvo del contenido en aromáticos de la fracción líquida), la función correspondiente ha de incluir términos cuadráticos, siendo necesario la realización de un diseño factorial complementario para la estimación de los mismos (diseño factorial ampliado).

Los experimentos realizados en dicho diseño ampliado o complementario se detallan en la tabla 6.34. El valor de α que dimensiona el diseño viene fijado para un diseño ortogonal de dos variables con dos replicaciones en el punto central en un valor de 1.077. Los resultados obtenidos para las funciones objetivo seleccionadas se detallan también en la tabla 6.34.

Tabla 6.34. Condiciones de reacción y valores de las funciones objetivo en los experimentos correspondientes al diseño factorial en estrella.

Exp.	T		τ		Y_C (%)	Y_{BTX} (%)	Y_S (%)	Y_{Liq} (%)	Y_{ar} (%)
	(° C)	x	(h)	y					
7	573	$-\alpha$	0.50	0	42.98	5.44	12.66	11.89	84.19
8	627	$+\alpha$	0.50	0	71.18	10.51	14.77	11.91	91.86
9	600	0	0.23	$-\alpha$	73.74	22.52	30.54	25.07	92.74
10	600	0	0.77	$+\alpha$	85.72	29.28	34.16	32.36	92.77

Los valores de las funciones de respuesta se han ajustado a funciones polinómicas de segundo grado obteniendo las siguientes funciones:

$$Y_C = 80.50 + 9.66 x + 6.53 y + 0.04 xy - 21.19 x^2 + 0.61 y^2$$

$$Y_{BTX} = 27.08 + 0.65 x + 3.00 y - 0.57 xy - 17.35 x^2 - 0.53 y^2$$

$$Y_S = 34.01 - 1.175 x + 3.40 y - 1.62 xy - 17.79 x^2 - 1.18 y^2$$

$$Y_{Liq} = 33.77 - 0.70 x + 3.73 y - 1.42 xy - 18.81 x^2 - 4.05 y^2$$

que permiten reproducir los resultados experimentales con errores medios menores del 10 %.

En la figura 6.55 se muestran las superficies de respuesta de la conversión de n-butano, del rendimiento en BTX, de la selectividad hacia BTX y del contenido en líquidos del producto de reacción. Puede observarse que las superficies tienen una forma semejante, tipo "teja". Respecto a la temperatura existe un máximo relativo alrededor de 600 °C (0 en el diseño factorial). Esto se debe a que a temperaturas bajas no se produce una elevada conversión de n-butano, y por lo tanto el contenido en líquidos del producto de reacción y el rendimiento en BTX son pequeños. Además, la formación de hidrocarburos aromáticos está favorecida a temperaturas más altas, por lo que la selectividad hacia aromáticos es también baja. A temperaturas altas predominan las reacciones de craqueo e hidrogenación de olefinas, por lo que tanto la conversión de n-butano como la selectividad, el contenido en líquidos y el rendimiento en BTX son menores. Sin embargo, respecto al tiempo espacial no parece existir máximo en el intervalo estudiado (salvo para el contenido en líquidos del producto de reacción), aumentando las funciones al hacerlo éste. A pesar de ello, debe aparecer un máximo a tiempos espaciales próximos al límite máximo del diseño factorial (0.75 h). No se ajustó la función correspondiente al contenido en aromáticos de la fracción líquida porque no presentaba curvatura, pues se mantiene prácticamente constante, y es suficiente una ecuación lineal para describirla adecuadamente. En los intervalos de tiempo espacial y temperatura el contenido en aromáticos de la fracción líquida, oscila alrededor de un 91 %. Cabe destacar la elevada selectividad hacia aromáticos en la fracción líquida que se consigue con este catalizador en estas condiciones de operación.

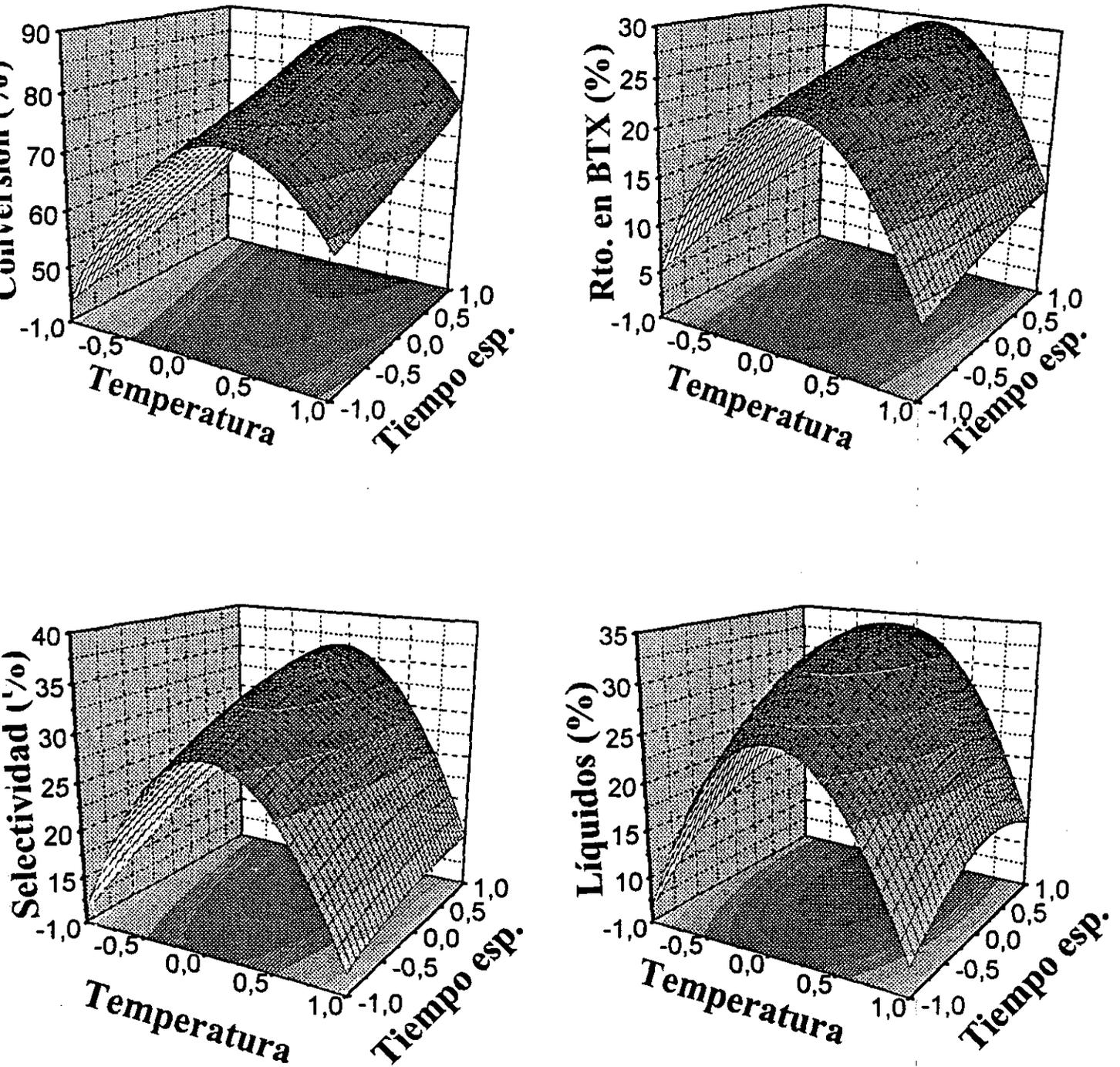


Figura 6.55. Superficies de respuesta de la conversión de n-butano, del rendimiento en BTX, de la selectividad hacia BTX y del contenido en líquidos del producto de reacción en función de la temperatura y del tiempo espacial. $P = 1 \text{ atm.}$

6.11.- ESTUDIO CINETICO PARA LA CONVERSION DE N-BUTANO.

La conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 implica la formación de un gran número de compuestos diferentes, por lo que un estudio detallado de la cinética de todas las reacciones posibles es prácticamente inviable.

En aquellos procesos en los que la alimentación o los productos de reacción se componen de gran cantidad de especies químicas diferentes es necesario recurrir a la técnica de concentración de especies, agrupándolas en seudocomponentes y planteando esquemas de reacción simplificados.

La conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos, al tratarse de un proceso catalítico heterogéneo, implica las siguientes etapas en serie:

- 1.- Transporte de los reaccionantes desde el seno del medio de reacción hasta la superficie externa del catalizador.
- 2.- Difusión de los reaccionantes a través de los poros del catalizador.
- 3.- Adsorción de los reaccionantes en los centros activos del catalizador.
- 4.- Reacción química superficial entre los átomos o moléculas adsorbidas.
- 5.- Desorción de los productos de reacción.
- 6.- Difusión de los productos a través de los poros hacia la superficie externa del catalizador.
- 7.- Transporte de los productos desde la superficie de las partículas hasta el seno del medio.

Las dos primeras etapas y las dos últimas son de naturaleza física, mientras que el resto de las etapas son químicas. En anteriores investigaciones (Moncó, G., 1990) se

realizaron una serie de experimentos que demostraron que no existía resistencia a la difusión externa (etapas 1 y 7) ni limitaciones a la transferencia de materia interna (etapas 2 y 6) en los intervalos de caudales y tamaños de partícula empleados.

El estudio de las etapas químicas puede abordarse bajo dos puntos de vista:

1.- Análisis por separado de cada una de las etapas admitiendo que una de ellas controla la velocidad del proceso y en las demás se alcanza el equilibrio. Las ecuaciones cinéticas se plantean según la teoría de Langmuir-Hinselwood, obteniéndose modelos mecanísticos. Sin embargo, la base teórica que proporcionan los modelos de este tipo queda bastante limitada al utilizar pseudocomponentes y plantear ecuaciones de velocidad en términos másicos.

2.- Estudio conjunto de las etapas químicas, proponiendo ecuaciones de velocidad semejantes a las de las reacciones homogéneas. Este tipo de modelos pseudoempíricos, en muchas ocasiones, sólo satisfacen los resultados experimentales en un margen muy estrecho de las condiciones de operación. Sin embargo, por su mayor sencillez, y teniendo en cuenta las características del proceso, son los que se han elegido para la determinación de la cinética del proceso.

La formulación de un modelo cinético para la conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5 debe tener en cuenta los siguientes aspectos:

1.- Las olefinas gaseosas (OG) se forman por deshidrogenación de parafinas gaseosas (PG), fundamentalmente de n-butano.

2.- Los hidrocarburos olefínicos líquidos (OL) se forman por dimerización de las olefinas gaseosas (OG) presentes en el medio.

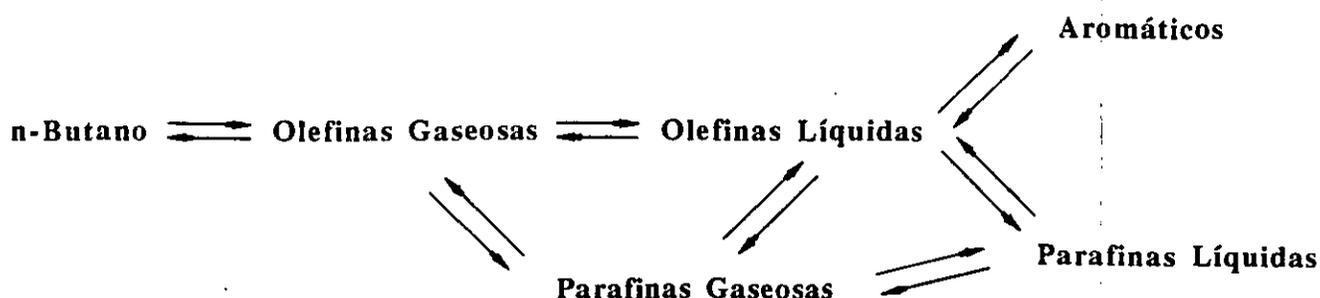
3.- Los hidrocarburos aromáticos (AR) se forman por ciclación y aromatización de los hidrocarburos olefínicos líquidos (OL), desprendiéndose hidrógeno en este último paso.

4.- Los hidrocarburos parafínicos líquidos (PL) se forman por hidrogenación de los hidrocarburos olefinicos líquidos (OL).

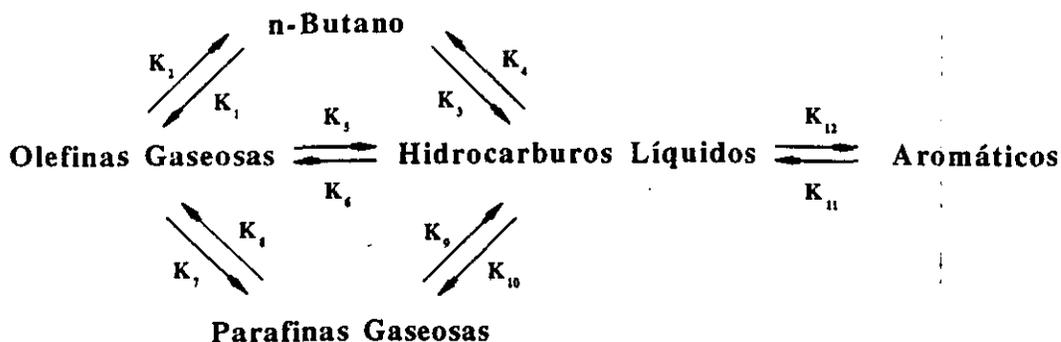
5.- Las parafinas gaseosas (en las que no se incluye el n-butano) se forman por hidrogenación de las olefinas gaseosas (OG) o por craqueo de hidrocarburos líquidos, bien de tipo olefínico o parafínico (OL u PL).

6.- Todas las reacciones anteriormente indicadas se suponen de equilibrio.

Por ello se puede formular el siguiente modelo de reacción:



La imposibilidad de discernir entre olefinas líquidas y parafinas líquidas obliga a establecer otro modelo cinético:



El desconocimiento de los pesos moleculares medios de estos grupos del producto de reacción obliga a plantear las ecuaciones de velocidad en términos de fracciones másicas, en lugar de trabajar utilizando presiones parciales de gases.

La velocidad de formación de cada componente se define como la variación de su contenido en peso respecto al tiempo espacial. Las ecuaciones de velocidad adoptan por tanto la forma:

$$R_{BUT} = \frac{d(m_{BUT})}{d(M/A)} = -k_1 (m_{BUT})^{n_1} + k_2 (m_{OG})^{n_2} - k_3 (m_{BUT})^{n_3} + k_4 (m_{HL})^{n_4} \quad (6.1)$$

$$R_{OG} = \frac{d(m_{OG})}{d(M/A)} = k_1 (m_{BUT})^{n_1} - k_2 (m_{OG})^{n_2} - k_5 (m_{OG})^{n_5} + k_6 (m_{HL})^{n_6} - k_7 (m_{OG})^{n_7} + k_8 (m_{PG})^{n_8} \quad (6.2)$$

$$R_{PG} = \frac{d(m_{PG})}{d(M/A)} = k_7 (m_{OG})^{n_7} - k_8 (m_{PG})^{n_8} - k_9 (m_{PG})^{n_9} + k_{10} (m_{HL})^{n_{10}} \quad (6.3)$$

$$R_{HL} = \frac{d(m_{HL})}{d(M/A)} = k_3 (m_{BUT})^{n_3} - k_4 (m_{HL})^{n_4} + k_5 (m_{OG})^{n_5} - k_6 (m_{HL})^{n_6} + k_9 (m_{PG})^{n_9} - k_{10} (m_{HL})^{n_{10}} + k_{11} (m_{AR})^{n_{11}} - k_{12} (m_{HL})^{n_{12}} \quad (6.4)$$

$$R_{AR} = \frac{d(m_{AR})}{d(M/A)} = -k_{11} (m_{AR})^{n_{11}} + k_{12} (m_{HL})^{n_{12}} \quad (6.5)$$

siendo m_{BUT} , m_{OG} , m_{HL} , m_{PG} , y m_{AR} la fracción másica porcentual de cada grupo de compuestos, y (M/A) el tiempo espacial en horas, debiendo de cumplirse las condiciones límite:

$$M/A = 0 \Rightarrow m_{BUT} = 100 ; m_{OG} = m_{HL} = m_{PG} = m_{AR} = 0$$

Se realizaron una serie de experimentos cinéticos en los que se varió tanto la temperatura como el tiempo espacial, manteniendo la presión constante ($P = 1$ atm). El catalizador utilizado fue el seleccionado para el estudio de la influencia de las variables de operación (1 % Pt/1 % ZnO/HZSM-5).

Para el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto se ha utilizado un programa de cálculo basado en una combinación del método de Runge-Kutta de cuarto orden para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales y el algoritmo de Marquardt para el cálculo de los diferentes parámetros (constantes cinéticas y órdenes de reacción) para cada una de las temperaturas.

El ajuste de los datos experimentales condujo a los valores de las constantes cinéticas y de los órdenes de reacción que se presentan en la tabla 6.35.

Tabla 6.35. Valores de las constantes cinéticas y órdenes de reacción.

Modelo 1						
Cte. Cinética	T (°C)				Orden	
	525	575	600	625	Reacción	
k_1 (h ⁻¹)	16.24	11.32	7.53	4.34	n_1	1.0
k_2 (h ⁻¹)	30.15	22.85	10.94	3.90	n_2	1.0
k_3 (h ⁻¹)	0.62	1.39	5.79	1.42	n_3	1.0
k_4 ([% peso] ^{0.5} /h)	66.35	47.60	1.35	8.81	n_4	0.5
k_5 ([% peso] ^{0.5} /h)	8.8E-4	6.4E-4	2.4E-4	1.9E-4	n_5	0.5
k_6 (h ⁻¹)	0.02	0.39	5.96	20.11	n_6	1.0
k_7 (h ⁻¹)	2.36	5.88	10.65	9.21	n_7	1.0
k_8 (h ⁻¹)	2.1E-4	1.4E-3	7.28	5.78	n_8	1.0
k_9 (h ⁻¹)	6.23	7.45	9.66	8.86	n_9	1.0
k_{10} (h ⁻¹)	6.65	8.73	11.03	17.21	n_{10}	1.0
k_{11} (h ⁻¹)	8.27	10.84	12.57	11.47	n_{11}	1.0
k_{12} (h ⁻¹)	14.73	15.41	16.74	16.27	n_{12}	1.0

La comparación entre los resultados experimentales y las predicciones de los modelos se muestran en la figura 6.56. Puede observarse que en todos los casos los modelos reproducen aceptablemente las curvas experimentales. Asimismo, en la figuras 6.57 se han

representado el rendimiento experimental de los distintos componentes frente al predicho, pudiéndose comprobar como la mayoría de los puntos se distribuyen alrededor de una recta de pendiente unidad, con un error global menor del 15 %.

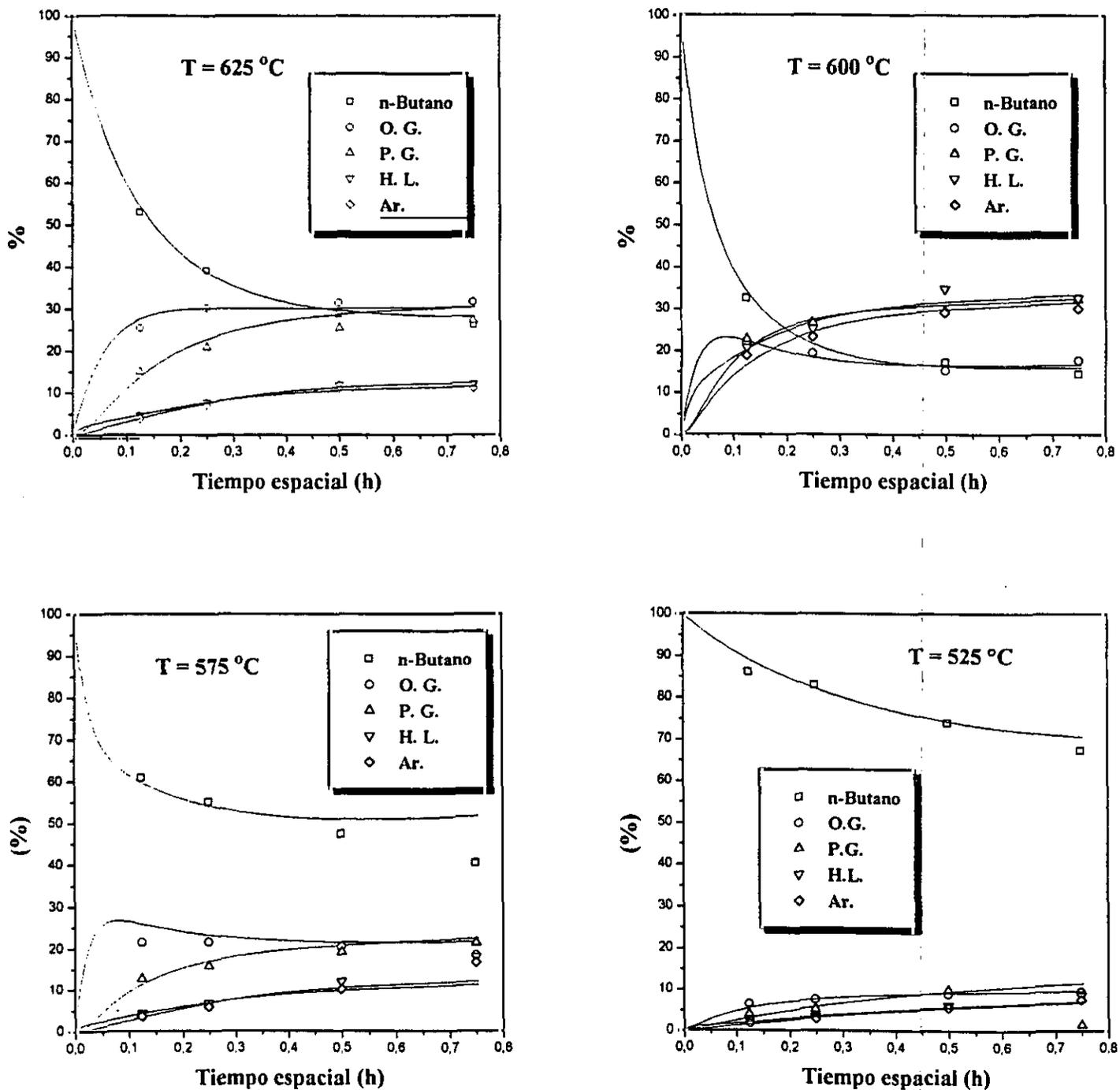


Figura 6.56. Curvas de distribución de productos experimentales y predichas.

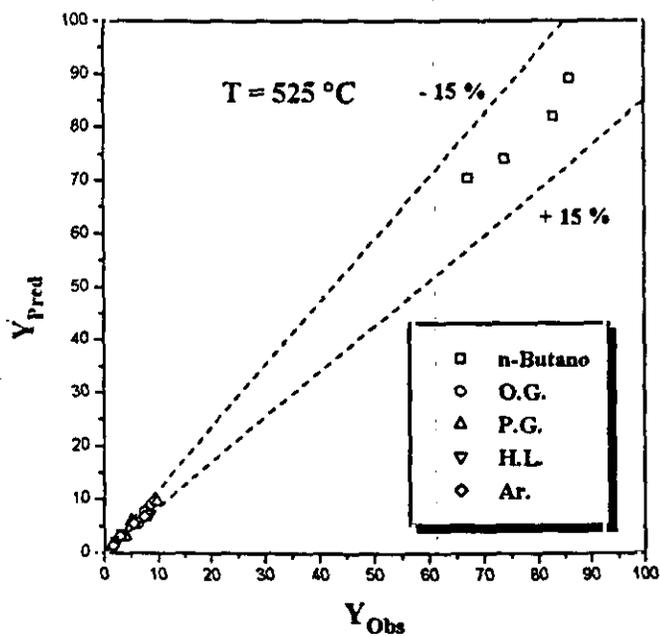
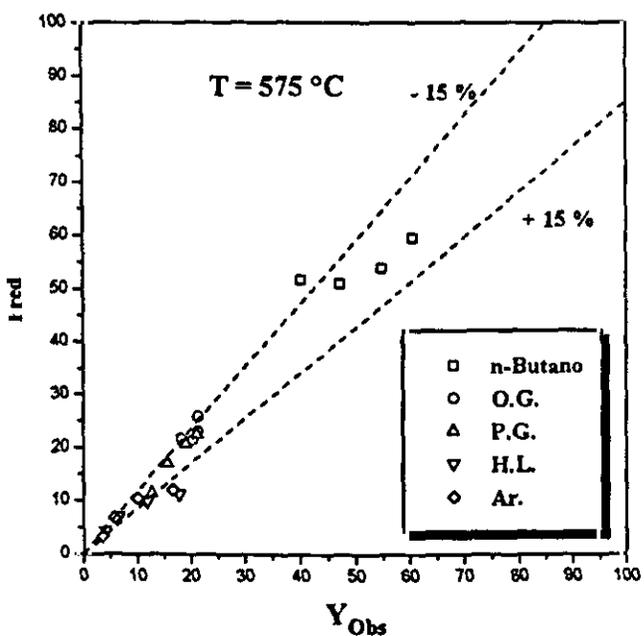
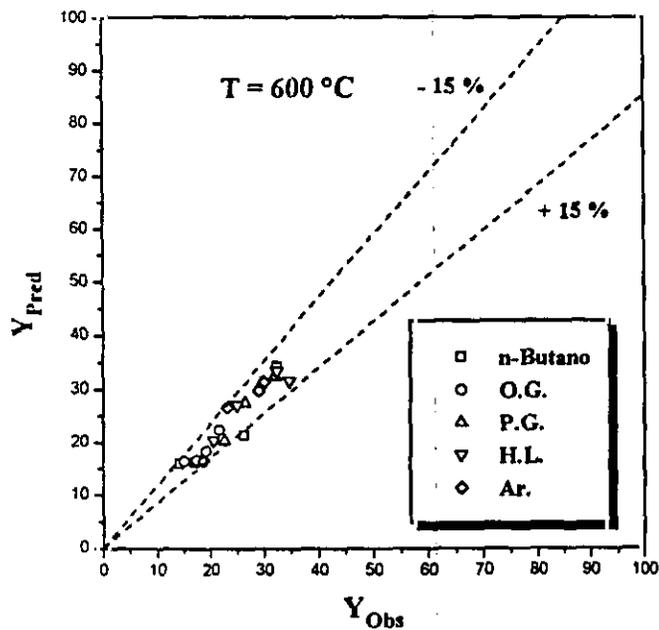
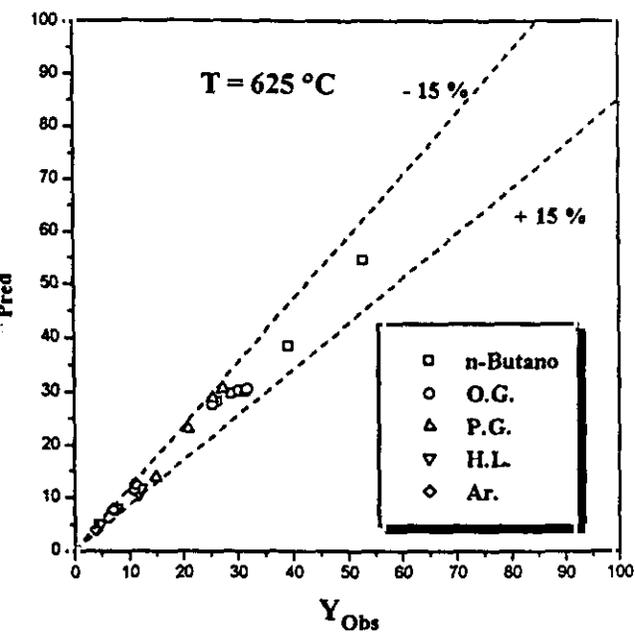


Figura 6.55. Comparación entre datos experimentales y predichos.

7.- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la conversión de n-butano en hidrocarburos aromáticos utilizando catalizadores de zeolita HZSM-5, se deducen las siguientes conclusiones:

1.- La temperatura óptima de calcinación de los catalizadores es 550 °C pues la zeolita conserva la misma distribución de fuerza ácida que sin calcinar, produciéndose a temperaturas mayores una elevada deshidroxilación y por tanto una eliminación de los centros ácidos fuertes.

2.- La incorporación de óxido de cinc en los catalizadores de zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$ mediante la técnica de mezcla física provoca una disminución de la conversión de n-butano debido a la pérdida de acidez en el catalizador por neutralización de parte de sus centros ácidos. Asimismo, esta disminución de la acidez dificulta las reacciones de craqueo de los hidrocarburos líquidos formados, por lo que el contenido en líquidos del producto de reacción aumenta ligeramente con la proporción de ZnO. Además, el papel del óxido de cinc es la eliminación de las especies de hidrógeno, lo que le confiere un alto poder "aromatizante". Por esta causa, el contenido en aromáticos de la fracción líquida aumenta al hacerlo el contenido en ZnO. Debido a la caída de la conversión, al máximo en el contenido en líquidos y al aumento en aromáticos en la fracción líquida al crecer la proporción de ZnO, el rendimiento en BTX alcanza un valor constante para contenidos en ZnO superiores al 5 %. Para catalizadores con zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$ la conversión de n-butano y el contenido en aromáticos de la fracción líquida se comportan de igual forma que con catalizadores de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$. Sin embargo, el contenido en líquidos presenta una tendencia ascendente, debido a que la zeolita tiene una mayor acidez y, a pesar de la incorporación de ZnO, existe todavía un elevado

número de centros ácidos. Debido a esto, el rendimiento en BTX en estos catalizadores crece constantemente al hacerlo en contenido en ZnO de los mismos.

3.- El contenido en líquidos del producto de reacción cuando se utilizan catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente presenta un máximo independientemente de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita base y del precursor de ZnO utilizado. Para un mismo precursor, el máximo se desplaza hacia cantidades mayores de ZnO al aumentar la acidez de la zeolita, ya que debe existir una relación óptima entre el número de centros ácidos del catalizador y el de átomos de cinc incorporados, por lo que al aumentar la acidez es necesario un mayor contenido en óxido de cinc. Los máximos correspondientes a los catalizadores preparados con nitrato de cinc son mayores que los alcanzados con cloruro de cinc, ya que la impregnación con el primero permite una mejor dispersión del metal. El catalizador que conducía al rendimiento en BTX mayor es el que contenía un 3.9 % de ZnO, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 = 54.

4.- Se prepararon catalizadores por intercambio iónico con disoluciones de nitrato de cinc. Todos los parámetros de reacción crecen al hacerlo el contenido en Zn^{2+} de los catalizadores, si bien, debido a los bajos contenidos en Zn^{2+} que se obtienen por la baja capacidad de intercambio de la zeolita, y a la laboriosidad de la preparación, se desechó este método de incorporación de cinc.

5.- La utilización de sílice y agentes desaluminizantes para eliminar la acidez de la superficie externa de los catalizadores resulta una técnica poco reproducible, que además no conduce a mejoras en el rendimiento en hidrocarburos aromáticos.

6.- La utilización de catalizadores $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ preparados por impregnación a humedad incipiente conduce a valores de la conversión y del rendimiento en aromáticos prácticamente coincidentes con los alcanzados con los catalizadores ZnO/HZSM-5 preparados por impregnación con nitrato de cinc.

7.- Se prepararon catalizadores Pt/HZSM-5 variando el contenido en Pt de los mismos. La utilización de estos catalizadores cuando la proporción de Pt es baja conduce a valores de la

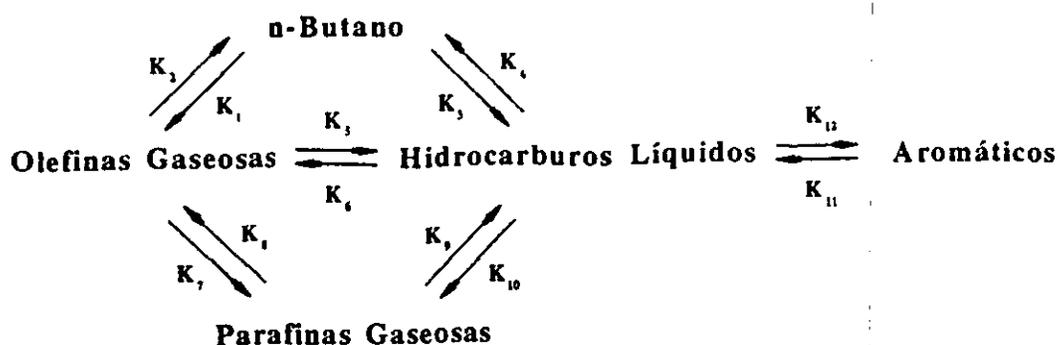
conversión de n-butano cercanos al de la zeolita HZSM-5, si bien, produciendo compuestos no deseados, fundamentalmente parafinas gaseosas, y bajos rendimientos en BTX.

8.- Se prepararon catalizadores Metal/ZnO/HZSM-5 con un contenido en metal de 2 % y un 4 % en ZnO, con 14 metales diferentes. Sólo el catalizador preparado con Pt superaba la conversión de n-butano y el rendimiento en BTX del mejor catalizador ZnO/HZSM-5 preparado por impregnación con nitrato de cinc.

9.- Se probaron catalizadores Pt/ZnO/HZSM-5, combinando la acción aromatizante del óxido de cinc con el efecto de conversiones altas obtenidas con el platino. Para optimar el contenido en ambos metales se realizó un diseño factorial, obteniéndose que la composición óptima era 1 % Pt/1 % ZnO/98 % HZSM-5. Con este catalizador se obtienen rendimientos en BTX mayores que la zeolita HZSM-5 con conversiones menores, es decir, se aumenta la selectividad a BTX.

10.- Se realizó un diseño factorial para determinar las influencias de las diferentes variables de operación, encontrando que si bien un aumento de presión favorece la conversión de n-butano, el contenido en aromáticos del producto de reacción disminuye. Debido a este efecto negativo, se realizó otro diseño factorial fijando la presión en 1 atm., obteniendo como valores óptimos $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\tau = 0.2\text{ h}$. Cabe destacar que el contenido medio en aromáticos del producto de reacción en este segundo diseño osciló alrededor del 91 %.

11.- Se desarrolló un modelo cinético empírico con cinco grupos de compuestos (n-butano, olefinas gaseosas, parafinas gaseosas, hidrocarburos líquidos e hidrocarburos aromáticos) de la forma:



En base a este modelo se han establecido ecuaciones cinéticas que reproducen los resultados experimentales con un error medio menor del 15 %.

8.- RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presente investigación se recomienda:

- 1.- Realizar estudios de desactivación y regeneración de los catalizadores preparados en esta investigación, para comprobar si la composición de los mismos y las propiedades catalíticas se alteran en el transcurso de los experimentos.
- 2.- Poner a punto técnicas de adsorción/desorción o de espectroscopía infrarroja para medir la dispersión metálica en los catalizadores de forma cuantitativa.
- 3.- Utilización de este tipo de catalizadores para la conversión de fracciones C_4 de refinería.

9.- APENDICE

9.1.- TECNICAS DE ANALISIS DEL PRODUCTO DE REACCION.

9.1.1.- Análisis de gases de reacción.

El análisis de los gases de reacción se realizó mediante cromatografía de gases, para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases HEWLETT-PACKARD 5880A, con detector de conductividad térmica (TCD).

Los análisis se han realizado en las siguientes condiciones:

- Columna de acero de 5 m x 1/8" rellena con Porapak-Q 80/100.
- Temperatura del inyector: 200 °C.
- Temperatura del detector: 250 °C.
- Caudal de gas portador (Helio): 25 cm³/min.
- Volumen de muestra: 0.25 cm³.
- Programación de temperatura:
 - Temperatura inicial: 50 °C.
 - Tiempo inicial: 2 min.
 - Velocidad de calefacción 1: 10 °C/min.
 - Temperatura final 1: 120 °C.
 - Tiempo final 1: 26 min.
 - Velocidad de calefacción 2: 10 °C/min.
 - Temperatura final 2: 220 °C.
 - Tiempo final 2: 30 min.

En las figuras 9.1 a 9.6 se muestran las curvas de calibrado para distintos componentes gaseosos. En la figura 9.7 aparece un análisis típico de gases. En la tabla 9.1 se encuentran los factores de respuesta utilizados para los diversos compuestos.

Tabla 9.1. Factores de respuesta de cromatografía de gases.

Compuesto	Factor de resp. (mg/u.a.)·10 ⁸	Compuesto	Factor de resp. (mg/u.a.)·10 ⁸
Metano	3.558	1-Butenos	5.762
Etileno	4.925	n-Butano	5.173
Etano	4.726	2-Butenos	5.027
Propileno	5.170	Pentanos + Pentenos	5.744
Propano	5.233	Hexanos + Hexenos	6.294
i-Butano	4.951		

9.1.2.- Análisis de líquidos de reacción.

Se lleva a cabo mediante cromatografía de gases, en el mismo cromatógrafo anteriormente citado, en las siguientes condiciones:

- Columna capilar de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno, con un relleno de SPB-1 de 1 μ .
- Detector de ionización de llama (FID).
- Temperatura del inyector: 200 °C.
- Temperatura del detector: 250 °C.
- Presión de Helio a la entrada de la columna: 25 psi.
- Caudal de gas portador (Helio): 2 cm³/min.
- Volumen de muestra: 0.25 μ l.
- Programación de temperatura:
 - Temperatura inicial: 50 °C.
 - Tiempo inicial: 10 min.
 - Velocidad de calefacción: 3 °C/min.
 - Temperatura final: 200 °C.
 - Tiempo final: 30 min.

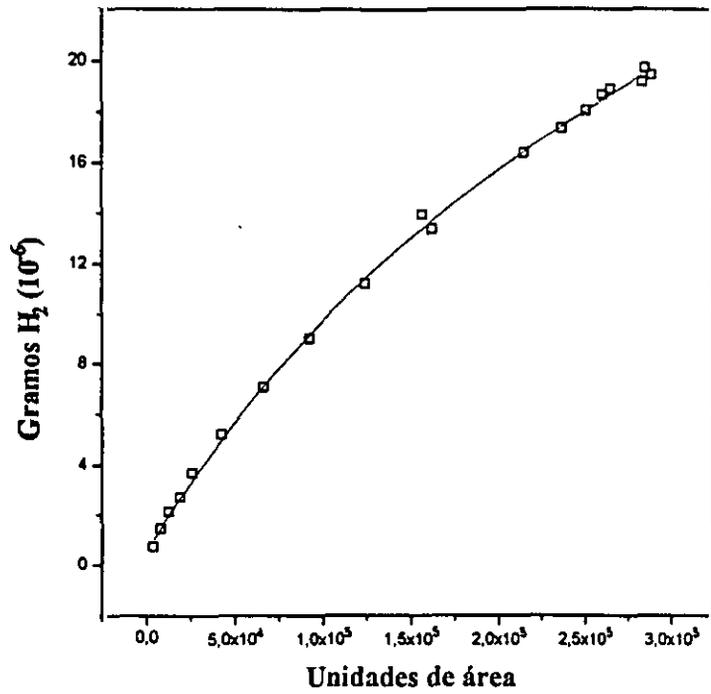


Figura 9.1. Curva de calibrado de hidrógeno por cromatografia de gases.

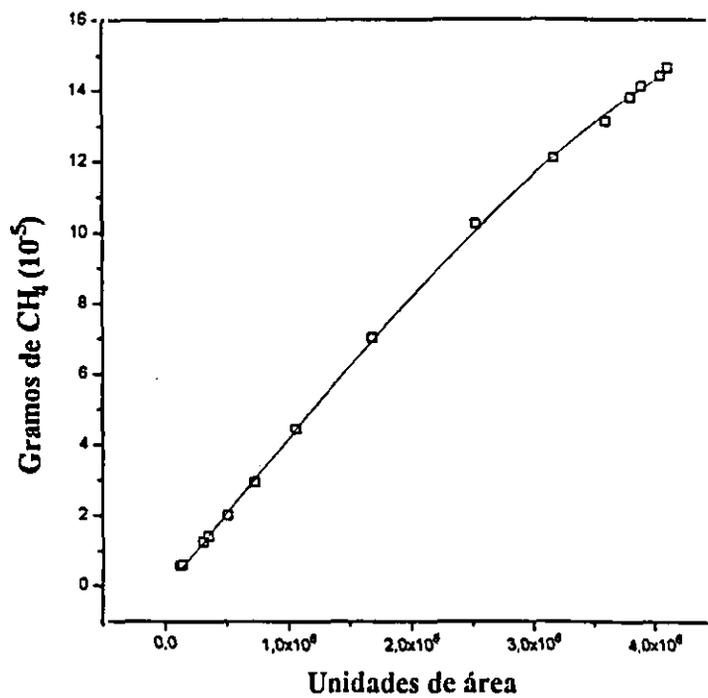


Figura 9.2. Curva de calibrado de metano por cromatografia de gases.

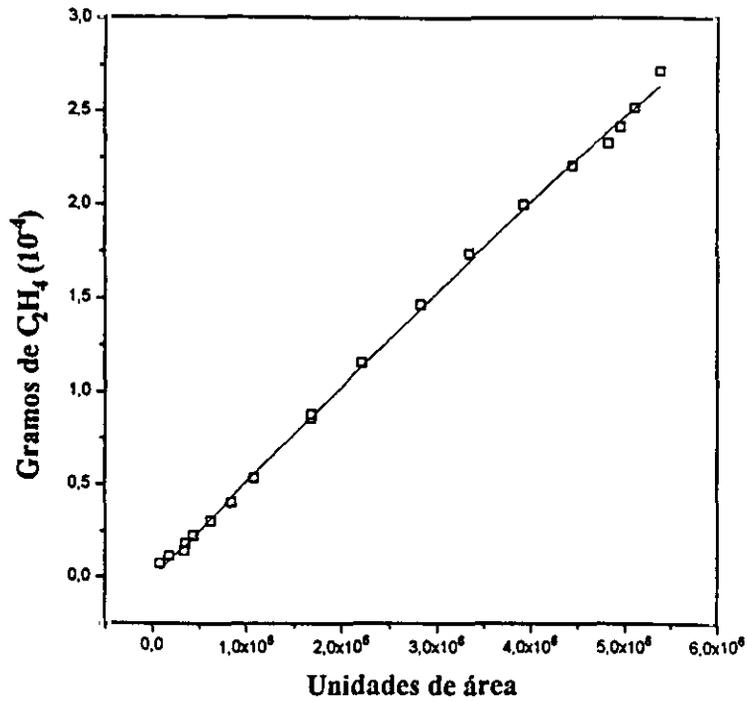


Figura 9.3. Curva de calibrado de etileno por cromatografia de gases.

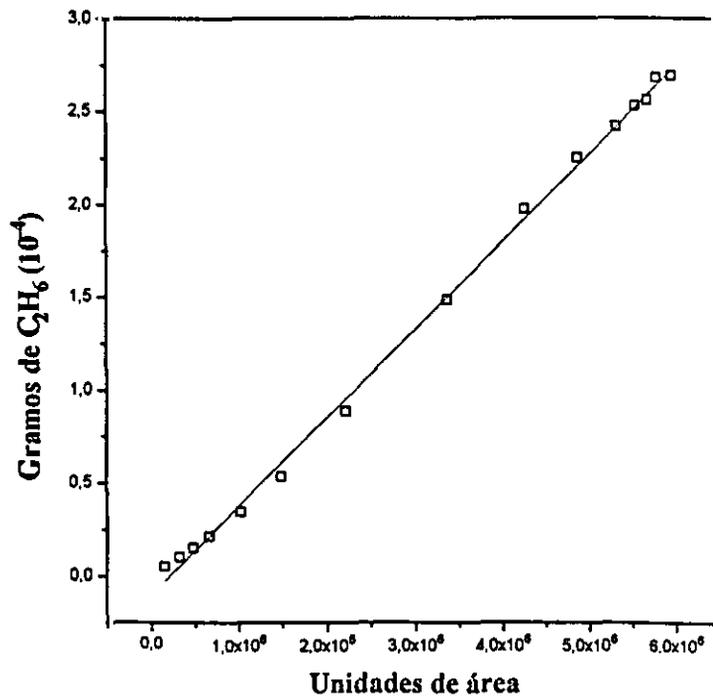


Figura 9.4. Curva de calibrado de etano por cromatografia de gases.

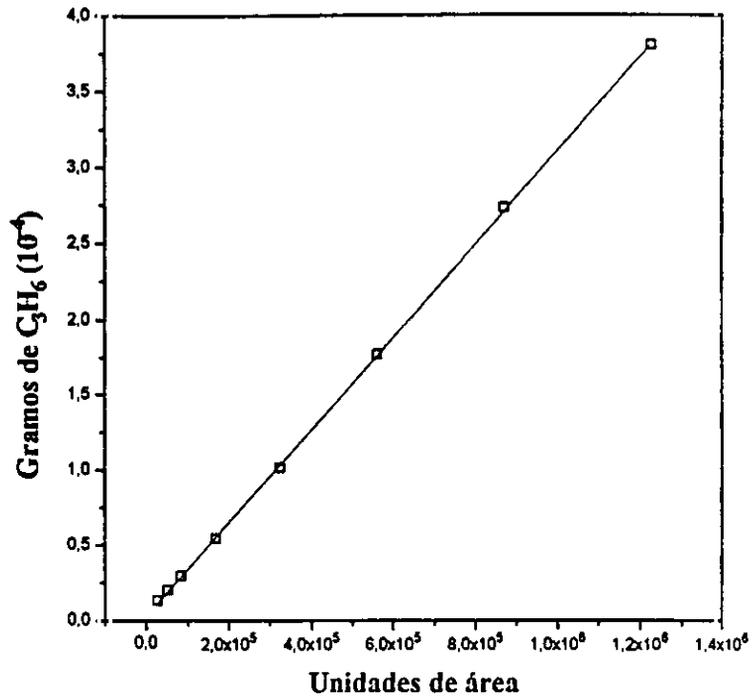


Figura 9.5. Curva de calibrado de propileno por cromatografía de gases.

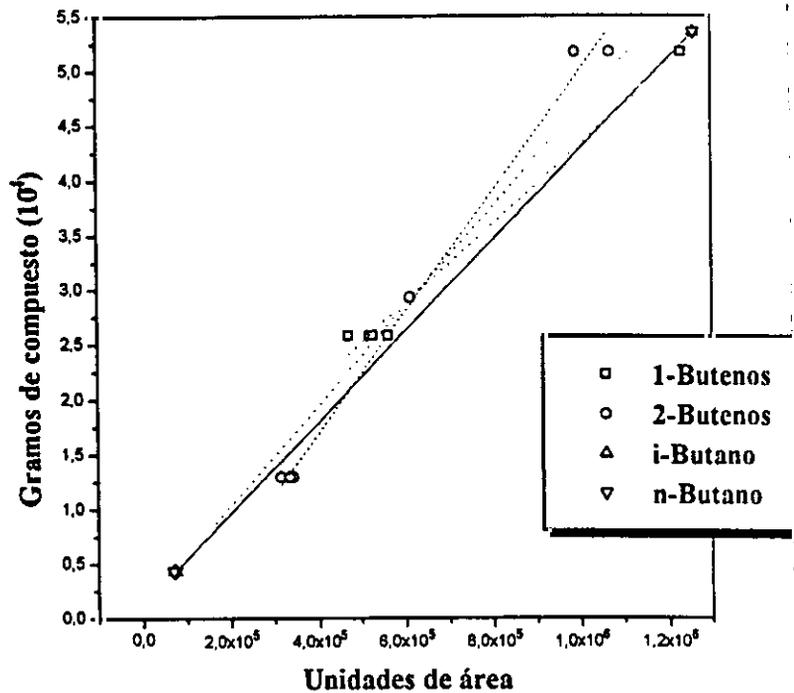


Figura 9.6. Curva de calibrado de compuestos C_4 por cromatografía de gases.

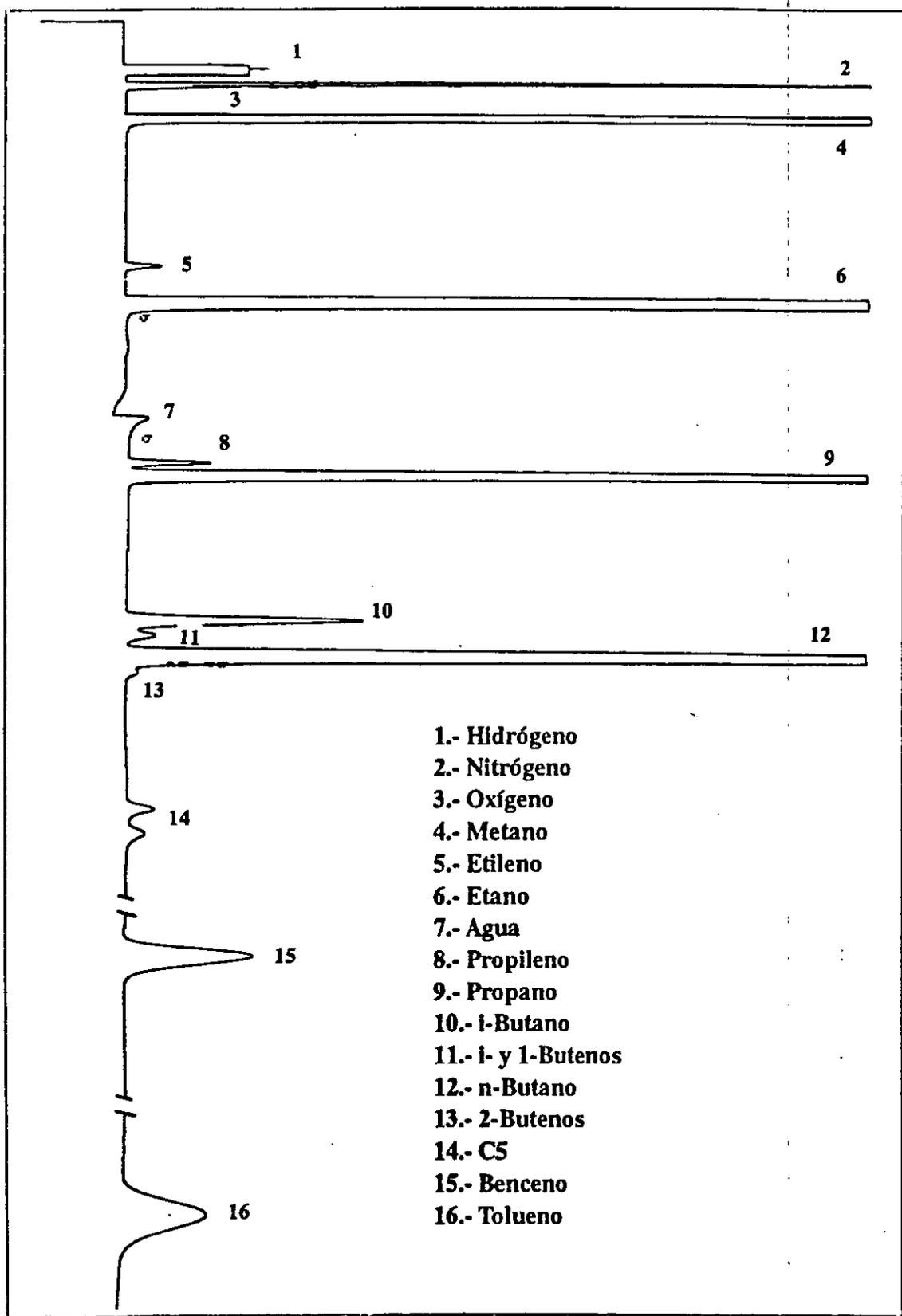


Figura 9.7. Cromatograma típico de gases.

En la figura 9.8 se representa la variación del tiempo de retención de los diferentes compuestos frente a su punto de ebullición. En la figura 9.9 se muestra un cromatograma típico de líquidos.

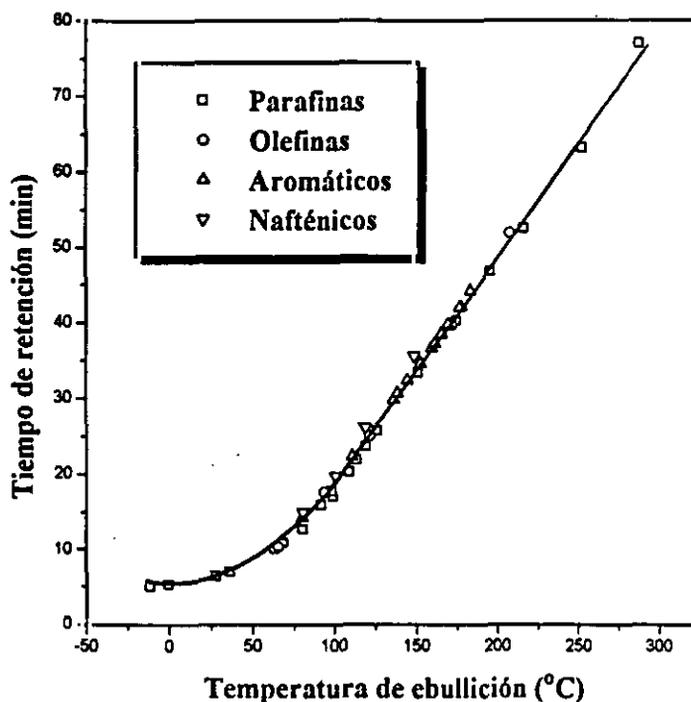


Figura 9.8. Variación del tiempo de retención en la columna capilar con el punto de ebullición de los compuestos.

9.2.- TECNICAS DE CARACTERIZACION DE CATALIZADORES.

9.2.1.- Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se ha utilizado para la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores y para la determinación de la cristalinidad de las zeolitas.

Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de FNa. La radiación utilizada fue la K_{α} del Cu con filtro de Ni y una potencia de excitación de 40 kV

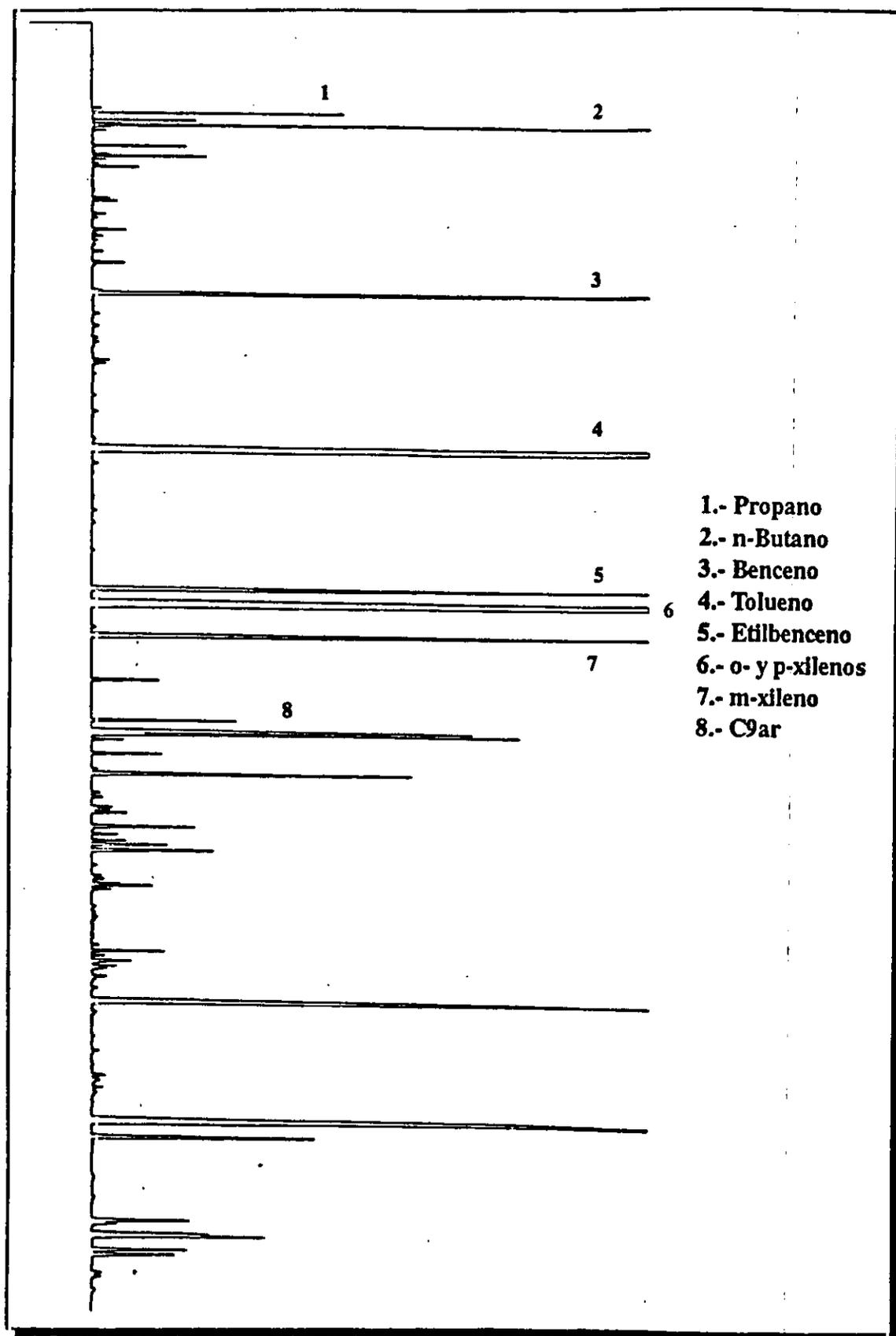


Figura 9.9. Cromatograma típico de líquidos.

y 20 mA de corriente. El difractómetro está conectado a un microordenador DACO-MP V2.1 con salida gráfica de resultados a través de una impresora LETTERWRITER 100, y conectado a su vez a un ordenador PC INVES XT para la adquisición de datos.

Para la identificación de las fases cristalinas se fijaron los siguientes parámetros:

- Tamaño de paso: 0.05° de 2θ .
- Tiempo de contaje por paso: 1 s.
- Intervalo de barrido: $4 - 90^\circ$.

9.2.2.- Microscopía electrónica de barrido.

La forma y tamaño de las especies cristalinas presentes en el catalizador se estudiaron mediante observación por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un microscopio electrónico modelo JEOL JSM-6400, con resolución teórica, de acuerdo con el tamaño de la onda electrónica, de 20 \AA .

Las muestras fueron previamente metalizadas con oro en un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 3 minutos, con una corriente de 20 mA y a una presión de 0.08 mbar. Las condiciones en que se tomaron las fotografías fueron las siguientes:

- Corriente de emisión: Wolframio $100 \mu\text{A}$.
- Potencial acelerador: 20 kV.

9.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión.

La forma y tamaño de las partículas metálicas presentes en los catalizadores se estudiaron mediante observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La experimentación se realizó en un microscopio electrónico modelo JEOL JEM-2000 FX, con una resolución teórica, de acuerdo con el tamaño de la onda electrónica, de 10 \AA , en modo

STEM, y de 1.4 a 3.1 Å en modo TEM, y un potencial acelerador de 200 Kv como máximo, pudiendo llegar a los 800.000 aumentos.

Las muestras previamente se suspendieron en etanol, depositándose a continuación en una rejilla de cobre, de 2 mm de diámetro, recubierta de una capa de celulosa. Una vez evaporado el disolvente (etanol), se introducen al microscopio.

El contenido de los elementos que forman la estructura cristalina del catalizador, así como los depositados en él se realizó mediante una microsonda electrónica analizadora de rayos X, modelo LINK ANALYTICAL 10000 acoplada al microscopio electrónico, con una resolución de 138 ev a $5.9 \cdot 10^3$ ev, y un área de detector de 10 mm.

9.2.4.- Absorción atómica.

El contenido de metal en los catalizadores se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica (Thomas, F.; Aranguren, A.; 1988). Para ello se utilizó un espectrofotómetro THERMO JARREL ASH CORPORATION SMITH HIET JJE/11 con un haz simple y corrección de fondo. En todos los análisis se utiliza aire y acetileno como mezcla gaseosa para producir la llama, fijando los valores de I, energía de fotomultiplicación, λ longitud de onda y anchura de rejilla específica para ello (según manual).

La medida se realiza en disoluciones acuosas, obtenidas por disgregación química del catalizador con HF y diluidas hasta el intervalo de concentraciones requeridas para su análisis. La determinación de la concentración del metal en dicha muestra requiere un calibrado previo absorbancia-concentración, a partir de disoluciones de concentración conocida, según la ley de Lambert-Beer:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = KC \quad (9.1)$$

siendo I_0 la intensidad luminosa emitida por la lámpara, I la intensidad luminosa emergente a la salida del medio absorbente (llama), K una constante que depende de las condiciones experimentales y del propio material absorbente, y C la concentración.

Para una mayor exactitud de la medida realizada, previamente a cada análisis se realiza un calibrado del aparato.

9.2.5.- Test cromatográfico de adsorción.

Existen diversas técnicas que permiten caracterizar las propiedades de adsorción-difusión de zeolitas. Entre ellas, una de las más utilizadas son los denominados métodos cromatográficos.

El catalizador se coloca en la columna de un cromatógrafo de gases, se hace pasar a través de él un gas portador, manteniendo constante la temperatura. Se inyecta un cierto volumen de adsorbato en la columna, observándose la salida a lo largo del tiempo a través de la señal del detector.

Mediante ensayos a diferentes caudales y aplicando un modelo matemático, se pueden calcular la constante de tiempo difusional y la constante de equilibrio lineal de adsorción.

En la bibliografía se han descrito varios modelos que relacionan las propiedades de adsorción-difusión con las características de los picos cromatográficos obtenidos. El empleado en este trabajo fue desarrollado por Ruthven (1984), basándose en el método de momentos.

El modelo matemático se aplica a un adsorbente bidisperso (con dos tamaños de poros) con las siguientes suposiciones:

- Adsorción reversible.
- La velocidad de la etapa de adsorción es muy elevada en comparación con la velocidad de las etapas de transferencia de materia.
- Isotherma de adsorción lineal.
- Valores pequeños del número de Reynolds.

La integración de los picos cromatográficos permite obtener el primer y el segundo momentos.

a) Primer momento, μ :

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} c(t) t dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (9.2)$$

siendo $c(t)$ la concentración de adsorbato en la corriente gaseosa a la salida de la columna, y t el tiempo transcurrido desde la inyección.

b) Segundo momento, σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} c(t) (t-\mu)^2 dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (9.3)$$

Dicho modelo conduce a las siguientes expresiones:

$$\mu = \frac{L}{V} \left(1 + K_M \left(\frac{1-e}{e} \right) \right) \quad (9.4)$$

$$K_M = \epsilon_M + (1 - \epsilon_M) K_a \quad (9.5)$$

$$\alpha = \frac{2\sigma^2}{2\mu} \frac{L}{V} = \frac{D_L}{V^2} + \frac{e}{1-e} \left(\frac{R_p}{3K_g} + \frac{R_p^2}{15\epsilon_M D_M} + \frac{r_c^2}{15K_a D_C} \right) \left(1 + \frac{e}{(1-e)K_a} \right)^{-2} \quad (9.6)$$

siendo:

- L: Longitud del lecho.
- R_p : Radio de las macropartículas del adsorbente, supuestas esféricas.
- r_c : Radio de las micropartículas, supuestas esféricas.
- ϵ : Porosidad del lecho.
- ϵ_M : Macroporosidad del adsorbente.
- V: Velocidad intersticial del gas.
- D_L : Coeficiente de dispersión axial.
- K_s : Coeficiente de transporte externo del adsorbato.
- D_M : Coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en los macroporos.
- D_c : Coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en los microporos.
- K_M : Constante adimensional de equilibrio de adsorción basada en la concentración de adsorbato en la macropartícula.
- K_s : Constante adimensional de equilibrio de adsorción basada en la concentración de adsorbato en la micropartícula.

Representando μ frente a $1/V$ se puede determinar K_M , y a partir de ella, K_s . Considerando que la velocidad de transporte del adsorbato en los microporos controla la velocidad global del proceso al ser la más lenta, se calcula D_c/r_c^2 a partir de la ecuación:

$$\alpha = \frac{D_L}{V^2} + \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) \left(\frac{r_c^2}{15 K_a D_c} \right) \left(1 + \frac{\epsilon}{(1-\epsilon) K_a} \right)^{-2} \quad (9.7)$$

Por tanto, la aplicación de este modelo conduce a los valores de los siguientes parámetros:

- La constante de tiempo difusional, D_c/r_c^2 .
- La constante adimensional de equilibrio de adsorción basada en la concentración de adsorbato en la micro y macropartícula, K_M y K_s .

9.2.6.- Acidez superficial de catalizadores. Valoración potenciométrica.

El método potenciométrico está basado en la adsorción de bases, registrándose la variación del potencial de electrodo cuando se valora un catalizador ácido.

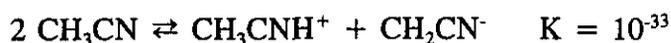
El procedimiento consiste en suspender la zeolita ácida en un disolvente apolar (acetonitrilo) e ir registrando en un pH-metro las variaciones de potencial (E) producidas al ir añadiendo cantidades diferenciales de una disolución de n-butilamina en el mismo disolvente. El punto final de la valoración se obtiene al alcanzarse el potencial de electrodo correspondiente al acetonitrilo puro (-140 mV).

La interpretación de los resultados obtenidos se basa en el método propuesto por Cid y Pechi (1985). El potencial de electrodo inicial indica la máxima fuerza ácida de los centros superficiales; la cantidad de base utilizada en la valoración, N (meq. base/g sólido), indica el número total de centros ácidos valorados. Conociendo la superficie específica del sólido se puede calcular la densidad de centros ácidos.

En las figuras 9.10 y 9.11 se presentan una curva típica de valoración potenciométrica con n-butilamina y su correspondiente curva de distribución de fuerza ácida, calculada de la siguiente forma:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} \quad (9.8)$$

El método proporciona una medida semicuantitativa del número de centros ácidos de Brönsted y Lewis. Su mayor desventaja es que no permite evaluar la fuerza ácida a las temperaturas reales de reacción, por lo que su distribución de centros ácidos y su fuerza, determinadas por este método, pueden no coincidir con las existentes en las condiciones de reacción. Como disolvente se seleccionó el acetonitrilo, compuesto de características anfipróticas, es decir, que puede presentar propiedades tanto ácidas como básicas, conforme al equilibrio de autoprotólisis:



La constante de autoprotólisis del acetonitrilo es mucho menor que la del agua ($K_w = 10^{-14}$), por lo que cubre un intervalo de acidez-basicidad mucho mayor, lo que se traduce en un intervalo también más amplio de potencial de electrodo, que se extiende desde -600 mV hasta +1000 mV, siendo el del acetonitrilo puro -140 mV (Einseman, G., 1971).

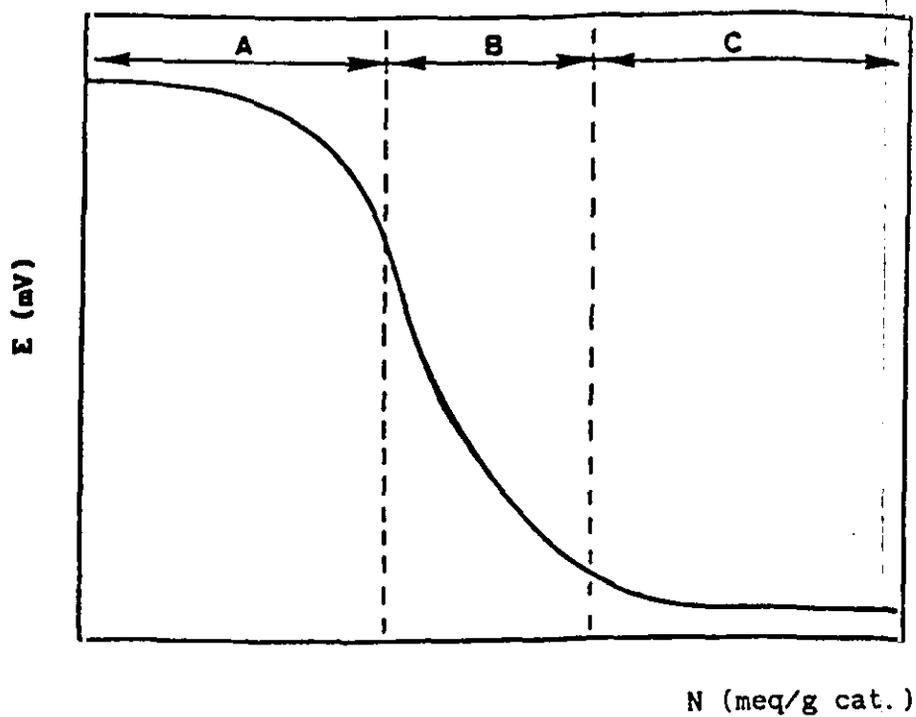


Figura 9.10. Curva de valoración potenciométrica.

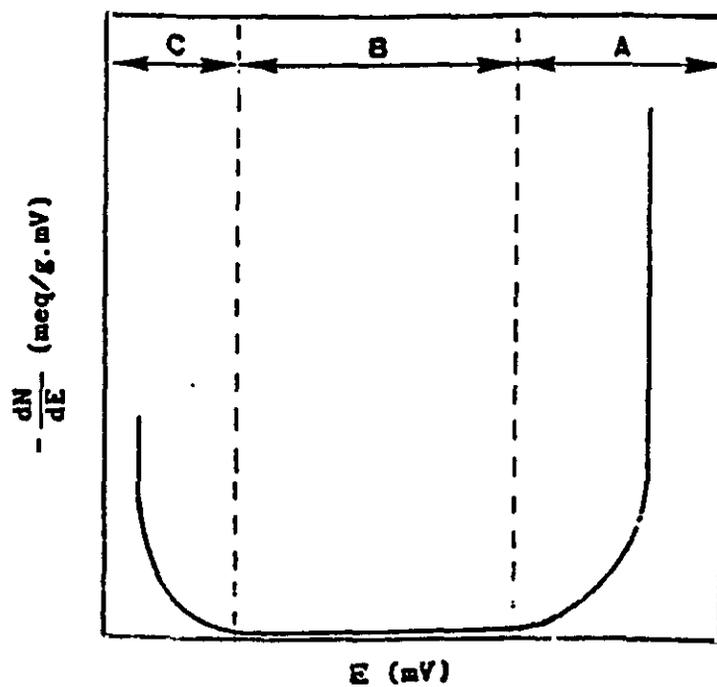


Figura 9.11. Curva de distribución de fuerza ácida.

Los ácidos que se ionizan completamente en agua también se comportan del mismo modo en acetonitrilo, pero el pequeño valor de su constante dieléctrica impide la formación de pares de ion totalmente disociados.

Cuando se añade un ácido al acetonitrilo puro, se alcanza un equilibrio que puede representarse de la forma:



Durante la valoración con n-butilamina, este equilibrio se desplaza hacia la izquierda, adsorbiéndose la base sobre la superficie ácida del catalizador. Cuando se ha alcanzado el potencial correspondiente al acetonitrilo puro puede considerarse finalizada la valoración.

En la gráfica de valoración se representa el valor del potencial de electrodo, E (mV), frente a la cantidad de n-butilamina añadida, N (meq/g catalizador). En una curva de valoración típica, figura 9.10, pueden distinguirse tres zonas. Una parte inicial plana, A, que corresponde a la valoración de los centros ácidos más fuertes y que finaliza con un brusco descenso del potencial. Una segunda zona, B, de pendiente más suave que la de la parte final de la zona A y decreciente debida a los centros ácidos más débiles, y finalmente una tercera zona, C, en forma de recta ligeramente decreciente que expresa únicamente la disminución del potencial debida a la concentración creciente de n-butilamina.

El valor del potencial de electrodo se relaciona directamente con la fuerza de los centros ácidos presentes en el catalizador, de modo que valores elevados del mismo representan mayor fuerza ácida, mientras que próximos a -140 mV denotan una fuerza menor. Los valores representados en el eje de ordenadas se consideran proporcionales a las cantidades de n-butilamina consumidas en cada zona de fuerza ácida.

A partir de estos valores, y según el método seguido por Chessik y Zettlemyer (1958), puede obtenerse la distribución de fuerza ácida por diferenciación de la curva de valoración, que permite construir la curva de distribución de centros ácidos (dN/dE) frente al potencial de electrodo (E). Esta curva suele presentar, en catalizadores con centros

ácidos de Brønsted y Lewis, una distribución binodal, correspondiendo cada nodo a uno de los dos tipos de centros, como se muestra en la figura 9.11.

La instalación en que se llevó a cabo la medida de la acidez superficial de los catalizadores utilizados se esquematiza en la figura 9.12.

Consiste en un vaso calorifugado, conectado mediante gomas de silicona al sistema de impulsión del baño de una unidad de frío LAUDA MGW KR que mantiene la muestra a la temperatura constante de 16.5 °C. En él se introduce un electrodo de vidrio Ag/AgCl, previamente calibrado. Este electrodo y la célula medidora de la temperatura van conectadas a un pH-metro digital CRISON que permite una medida continua del potencial de la suspensión del catalizador en el disolvente utilizado. Las muestras del catalizador en polvo se suspenden en el disolvente mediante agitación magnética.

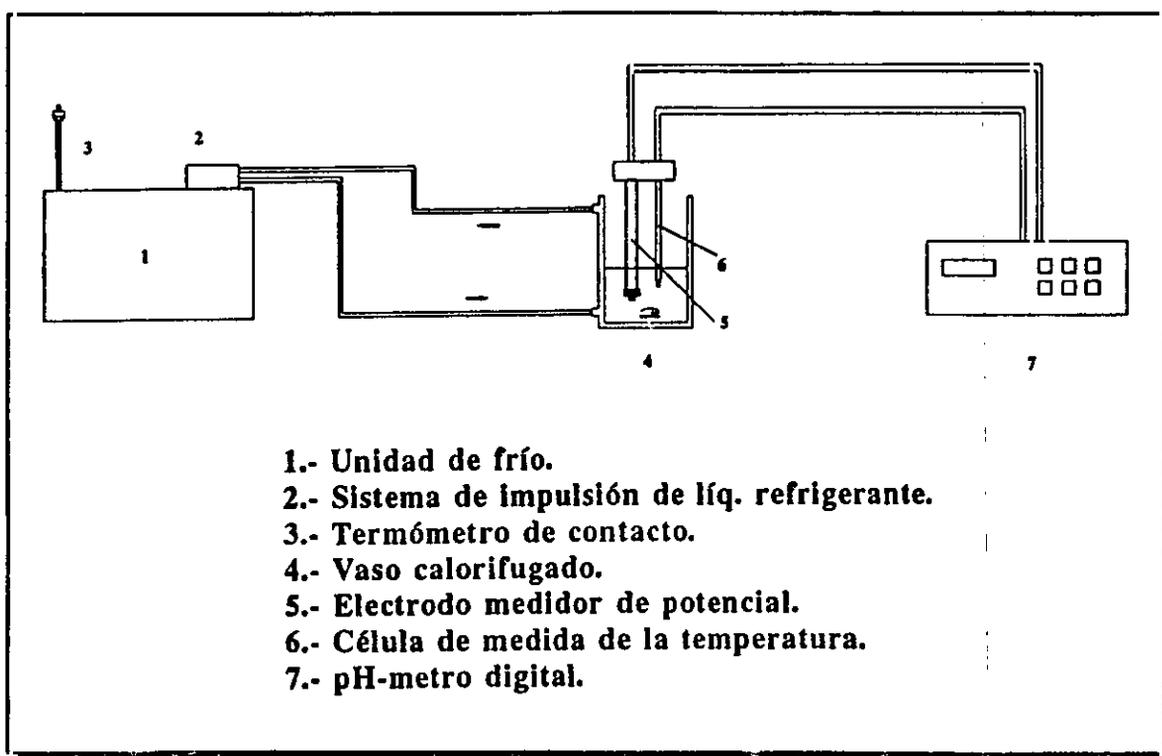


Figura 9.12. Instalación experimental de valoración potenciométrica.

A modo de ejemplo, en la tabla 9.2 se recogen los resultados obtenidos en la medida de la acidez superficial de una zeolita HZSM-5.

Tabla 9.2. Resultados de valoración con n-butilamina.

Catalizador		HZSM-5 sin calcinar	
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃		54	
Peso de catalizador		0.1 g	
V (μl)	E (mV)	V (μl)	E (mV)
0	533	450	26
50	532	500	- 61
100	528	550	- 95
150	522	600	- 105
200	502	650	- 112
250	452	700	- 122
300	402	750	- 131
350	108	800	- 139

9.2.7.- Acidez superficial de catalizadores. Desorción térmica programada.

Uno de los métodos más empleados para la medida de la acidez superficial de catalizadores se basa en la saturación con un compuesto básico y posterior desorción por elevación de la temperatura. La base más utilizada es el amoníaco.

El número de centros ácidos de las zeolitas se puede cuantificar por adsorción de amoníaco, que puede acceder al interior de los poros y canales debido a su pequeño tamaño. El inconveniente que presenta es que el transporte de este compuesto dentro de la zeolita no es muy rápido por lo que en ocasiones se presentan problemas de difusión.

El método consiste en registrar mediante un detector la desorción de amoníaco de una muestra del catalizador previamente saturado del mismo, a medida que se aumenta la temperatura, arrastrándose el gas desorbido con una corriente de un gas inerte. En la figura 9.13 se muestra a modo de ejemplo una curva típica de desorción de amoníaco para zeolitas HZSM-5.

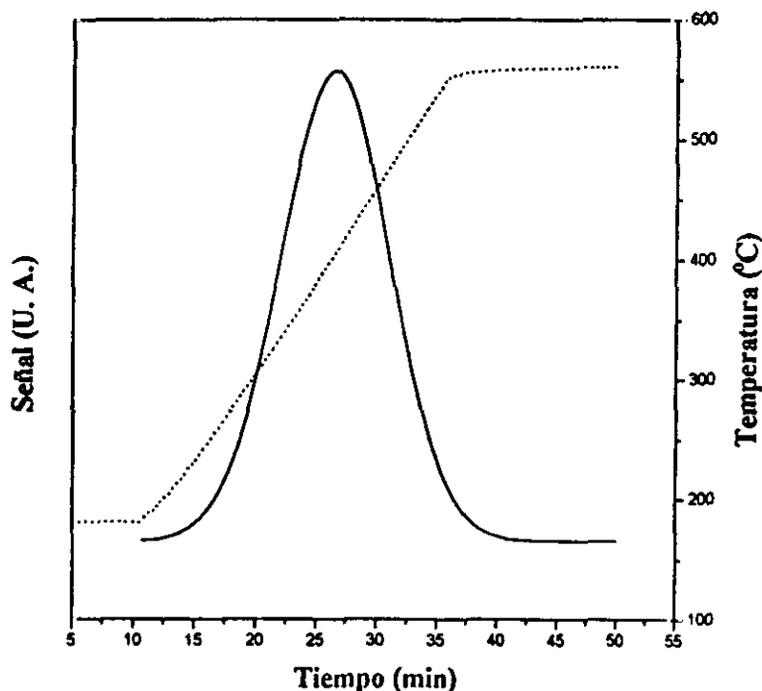


Figura 9.13. Curva típica de desorción de amoníaco para zeolitas HZSM-5.

Numerosos investigadores han detectado varios picos en la desorción térmica programada de amoníaco en HZSM-5. Esto picos se pueden relacionar con diferentes tipos de centros ácidos. Los centros débiles no son activos catalíticamente, mientras que los centros fuertes, tipo Brønsted, sí. A fin de facilitar la identificación de éstos últimos y evitar el solapamiento entre los picos correspondientes a ambos tipos de centros, se inicia la desorción térmica programada a una temperatura de 180 °C. Cuanto más fuerte se une el adsorbato a la superficie, más alta es la temperatura de desorción del pico.

A partir de la gráfica de desorción se puede calcular el calor de adsorción del amoníaco (ΔH) mediante la ecuación descrita en bibliografía:

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{\Delta H}{RT_m} + \beta \quad (9.9)$$

siendo β la velocidad de calefacción, en °C/min, T_m la temperatura correspondiente al máximo del pico, y R la constante de los gases.

La técnica proporciona la siguiente información sobre la acidez de la zeolita:

- El área de la curva es proporcional al número de centros ácidos. Se suele admitir que cada molécula se adsorbe sobre un centro ácido.
- La forma de la curva muestra los tipos de centros ácidos.
- La fuerza de los centros ácidos viene dada por la posición (temperatura) del máximo del pico.

El aparato utilizado es un analizador MICROMERITICS TPD/TPR 2900. Para su descripción podemos dividirlo en tres apartados (figura 9.14):

a) *Sistema de alimentación de gases.*

El equipo dispone de nueve conexiones para la entrada de gases, a través de tres líneas diferentes (preparación, portador y "loop").

La línea de preparación de gas permite el tratamiento de las muestras en diferentes atmósferas, previamente a la desorción térmica programada. El gas portador pasa a través del sistema durante la etapa de desorción. Finalmente, la línea de "loop" permite la introducción de volúmenes conocidos de una corriente gaseosa mediante pulsos.

El caudal de gas que se introduce en el equipo se regula mediante válvulas de aguja, disponiéndose de sendos rotámetros para su medida. Durante la medida de acidez, se introduce inicialmente helio para desgasificar la muestra, amoniaco como gas de preparación y posteriormente helio de nuevo como gas portador.

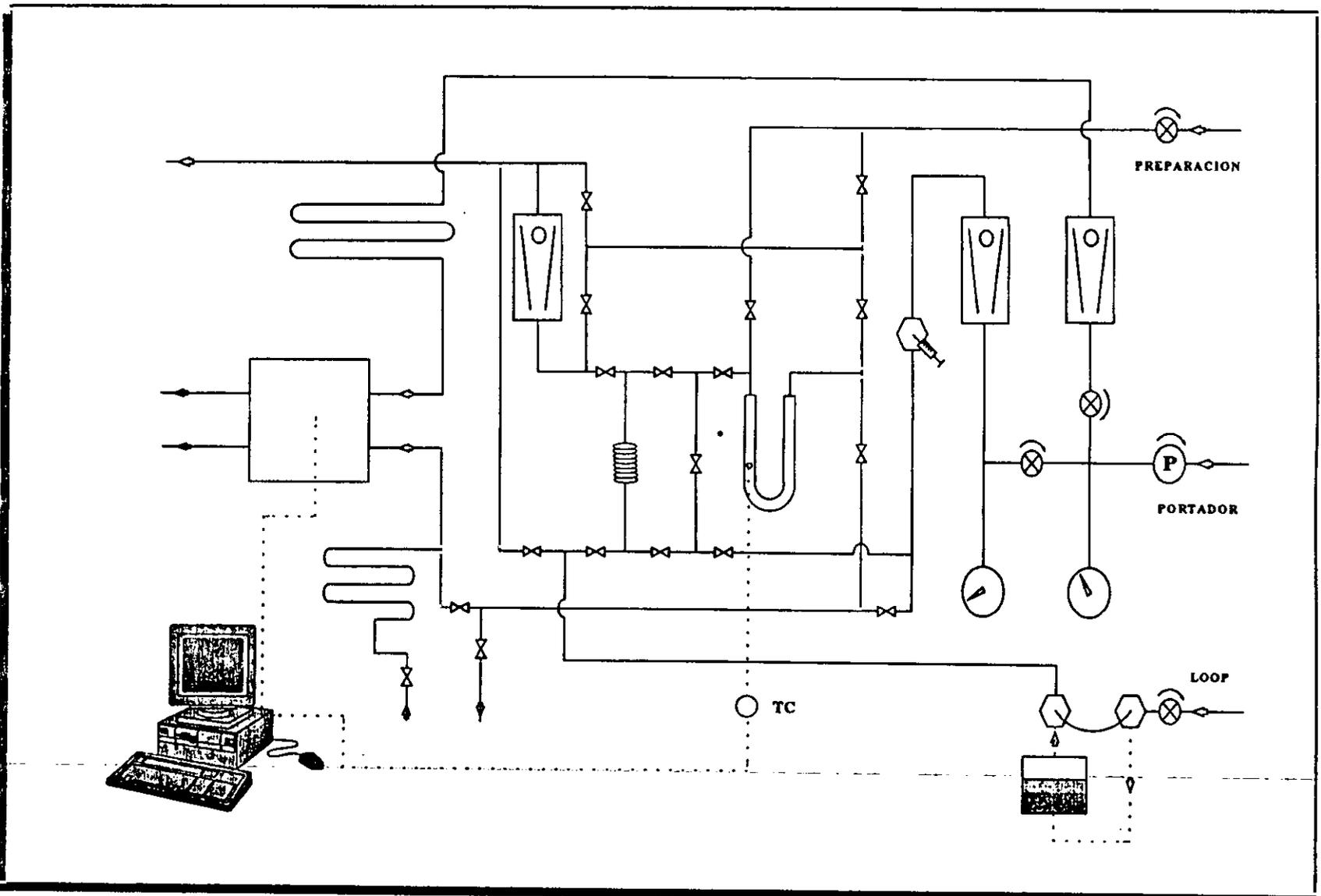


Figura 9.14. Instalación de desorción térmica programada.

b) Sistema de adsorción-desorción.

La muestra de zeolita se sitúa en un reactor de cuarzo de 4.8 cm³ de volumen.

La calefacción del reactor se realiza mediante un horno, disponiéndose además de termopares y de un controlador de temperatura, que permiten mantener la temperatura de la muestra en el valor deseado, con una precisión de ± 1 °C. Asimismo, el controlador de temperatura se puede programar, fijando tanto el tiempo que la muestra tiene que estar en cada nivel, como la velocidad de calefacción.

c) Sistema de análisis.

La corriente gaseosa efluente del reactor se analiza mediante un detector de conductividad térmica y la señal correspondiente se registra y almacena en un ordenador.

La sensibilidad del detector depende fundamentalmente de la intensidad de la corriente que pasa por el filamento, y de su temperatura. El equipo está dotado de dispositivos que permiten fijar el valor deseado para cada uno de estos tres parámetros. En cualquier caso, el detector ha de calibrarse, a fin de realizar análisis cuantitativos del componente que se desorba.

El ordenador conectado al analizador dispone del software necesario para la integración de los picos correspondientes a los diferentes compuestos que se desorben de la muestra. Mediante un factor de respuesta, obtenido por calibrado, el área de cada pico se puede convertir en cantidad de compuesto.

En cada experimento se fijan las siguientes variables de operación:

- Catalizador:

- Peso empleado: 0.2 g.

- Condiciones de operación:

- Corriente del filamento del detector: 60 mA.

- Temperatura del detector: 150 °C.
- Temperatura de las válvulas: 100 °C.
- Temperatura del "loop": 75 °C.

- Etapas:

- Desgasificación.

Elimina agua y los diferentes gases que puedan estar adsorbidos en la muestra. Las condiciones son:

- i) Temperatura inicial: Temperatura ambiente.
- ii) Temperatura final: 250 °C.
- iii) Velocidad de calefacción: 15 °C/min.
- iv) Tiempo a la temperatura final: 30 min.
- v) Gas utilizado y caudal: helio, 100 cm³/min.

- Adsorción de amoníaco.

La saturación de la muestra con amoníaco se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de amoníaco gas a 180 °C, en las siguientes condiciones:

- i) Caudal de amoníaco: 30 cm³/min.
- ii) Tiempo: 30 min.

- Fisidesorción.

El arrastre del amoníaco adsorbido físicamente se realiza haciendo pasar una corriente de helio a 180 °C en las siguientes condiciones:

- i) Caudal de helio: 100 cm³/min.
- ii) Tiempo de operación: 1.5 h.

- Desorción térmica programada de amoníaco.

La desorción del amoníaco retenido químicamente sobre la muestra de zeolita se lleva a cabo por elevación paulatina de la temperatura del reactor haciendo pasar una corriente de helio en las siguientes condiciones:

- i) Temperatura inicial: 180 °C.
- ii) Temperatura final: 560 °C.
- iii) Velocidad de calefacción: 15 °C/min.
- iv) Tiempo a la temperatura final: 20 min.
- v) Gas utilizado y caudal: Helio, 100 cm³/min.

Para la conversión del área del pico correspondiente al amoniaco desorbido en unidades de masa se utilizó el siguiente factor de respuesta, obtenido mediante calibrado:

$$FR = 1.628 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mmol NH}_3}{\text{unidad de área}} \quad (9.10)$$

9.2.8.- Análisis termogravimétrico.

La termogravimetría es la técnica en la que se determinan las variaciones de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura, en una atmósfera específica, a la vez que se programa la temperatura de dicha muestra. Puede utilizarse en dos diferentes niveles:

- Como herramienta para el análisis cualitativo y cuantitativo, a partir de la masa perdida o ganada por un catalizador.
- Como un medio para la evaluación de la influencia de los factores que afectan a la reactividad de una sustancia conocida, analizando la velocidad con la que pierde o gana dicha masa.

Atendiendo a la variable modificada tiempo o temperatura, pueden clasificarse los procesos utilizados en isoterms o de temperatura programada.

1.- Procesos isotermos.

En este tipo de procesos, la temperatura de la muestra se mantiene invariable a lo largo del proceso, siguiendo la variación de

la masa con la modificación de alguna de las otras variables que afectan al mismo, como pueden ser la presión absoluta o presión parcial de alguno de los componentes de la mezcla gaseosa con la que el catalizador está en contacto. Destacan en este grupo las siguientes técnicas:

- Adsorción-desorción física mediante termogravimetría.
- Isotermas de quimisorción selectiva.
- Cinéticas isotermas por termogravimetría.

2.- Procesos de temperatura programada.

Los métodos en los que se analizan las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura han llegado a ser de uso generalizado en el ámbito de la investigación catalítica, siendo numerosas las variaciones existentes sobre esta técnica.

Puede establecerse una clasificación de los mismos en función de que junto al efecto de la temperatura se combine o no el efecto de un componente másico que interaccione selectivamente con el catalizador.

- Métodos de temperatura programada sin agente másico.
 - Método de descomposición por temperatura programada.
 - i) Métodos diferenciales de análisis de datos.
 - ii) Métodos integrales de análisis de datos.
 - Desorción a temperatura programada.
- Métodos de temperatura programada con interacción másica.

En la presente investigación se ha utilizado una combinación de estos métodos. Se ha usado la termogravimetría para calcular en contenido en coque de los catalizadores, una vez utilizados en la reacción. El primer y segundo pasos del proceso son la eliminación del agua adsorbida y de hidrocarburos retenidos en el catalizador respectivamente. El tercer

paso es la combustión del coque. Los parámetros fijados para todo el proceso son los siguientes:

- Peso de muestra: 0.2 g.
- Desorción de agua e hidrocarburos ligeros:
 - Caudal de Helio: 100 cm³/min.
 - Caudal de Aire: 0 cm³/min.
 - Programación de temperatura:
 - i) Temperatura inicial: T^a ambiente.
 - ii) Velocidad de calefacción: 10 °C/min.
 - iii) Temperatura final: 120 °C.
 - iv) Tiempo final: 45 min.
- Desorción de hidrocarburos pesados:
 - Caudal de Helio: 100 cm³/min.
 - Caudal de Aire: 0 cm³/min.
 - Programación de temperatura:
 - i) Temperatura inicial: 120 °C.
 - ii) Velocidad de calefacción: 10 °C/min.
 - iii) Temperatura final: 600 °C.
 - iv) Tiempo final: 45 min.
- Combustión de coque:
 - Caudal de Helio: 100 cm³/min.
 - Caudal de Aire: 100 cm³/min.
 - Programación de temperatura:
 - i) Temperatura inicial: 600 °C (isotermo).
 - ii) Tiempo final: 2.5 h.

En la figura 9.15 aparece una termogravimetría típica de un catalizador con coque. Puede observarse una primera pérdida de peso debido a la desorción de agua y productos de reacción volátiles adsorbidos en el catalizador. A continuación hay una segunda pérdida de peso, bastante menor que la primera, debido a la desorción de compuestos adsorbidos más pesados que los anteriores, como pueden ser los compuestos aromáticos. La tercera pérdida de peso se debe a la combustión del coque producido en la reacción. Dentro

de esta gráfica aparece otra en la que se representa la derivada de la curva de pérdida de peso en función del tiempo. En esta nueva curva se aprecian los picos que corresponden a las pérdidas de peso, pudiéndose calcular así las temperaturas y los tiempos a los que se producen estos fenómenos. En la figura 9.16 se muestra un esquema de la instalación para la realización de termogravimetrías.

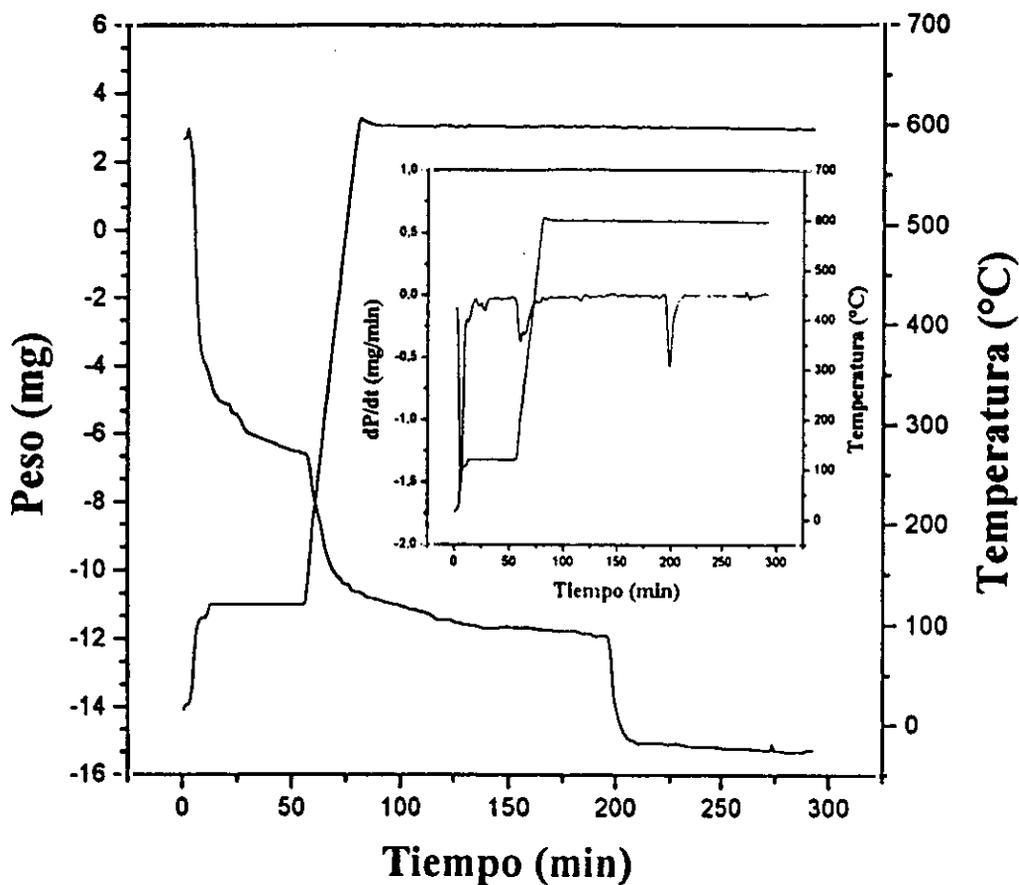


Figura 9.15. Termogravimetría típica de combustión de coque.

9.3.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.

La relación entre las variables independientes o factores (como temperatura, presión, concentraciones, etc.) y las funciones dependientes de éstas, denominadas respuestas (como conversiones, rendimientos, etc.) que existen en todo proceso u operación, suele ser compleja por lo que es de interés la utilización de métodos para la planificación y el análisis de los experimentos.

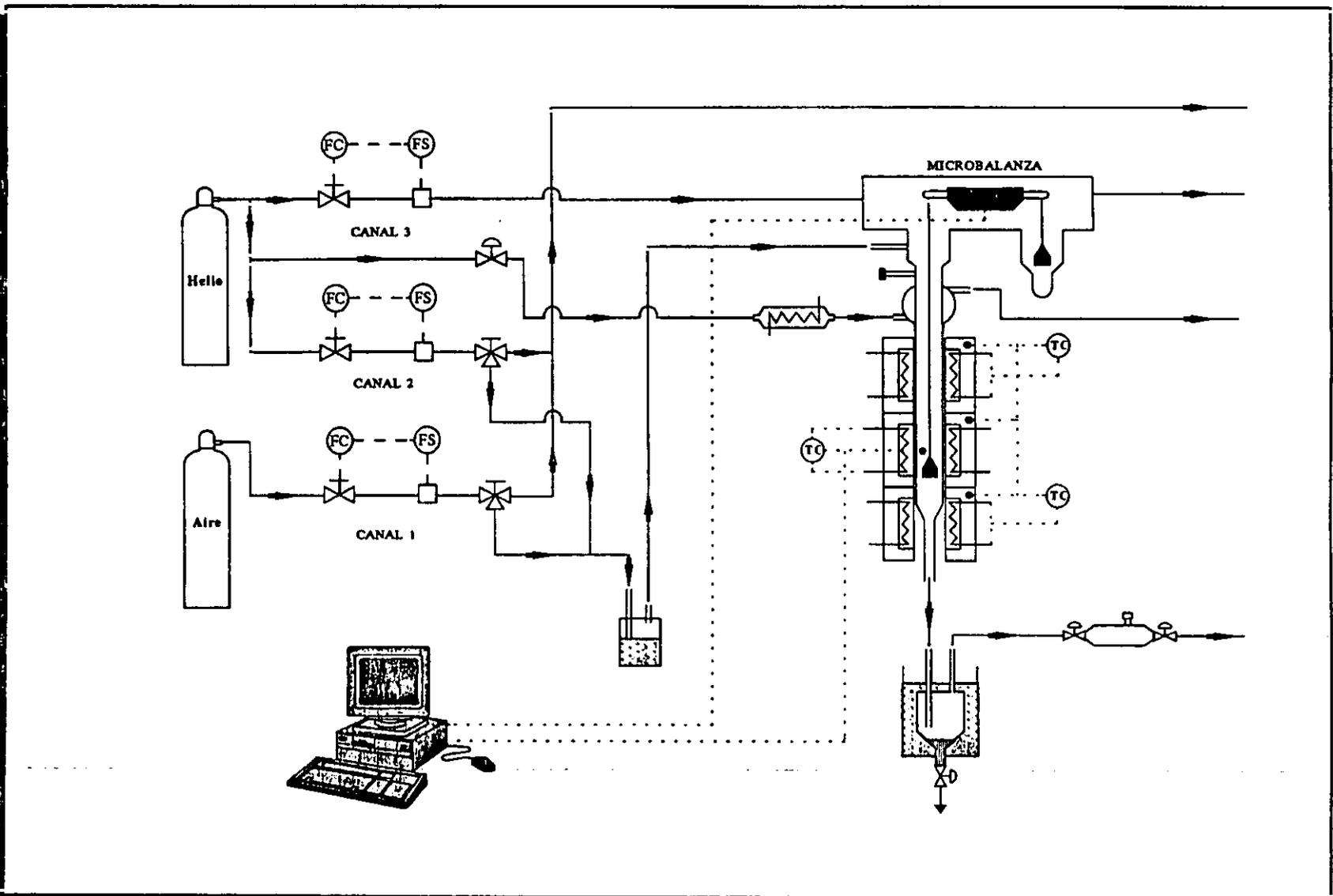


Figura 9.16. Esquema de la instalación para realización de termogravimetrías.

Con ello se intenta aumentar la eficacia de la experimentación realizando el menor número de experimentos para obtener la información deseada (análisis cuantitativo) y mejorando el nivel de confianza de la información obtenida (análisis cualitativo).

El método factorial de diseño supone fijar unos niveles para las variables independientes, planificando los experimentos de manera que se combinen dichos niveles de todas las formas posibles. De este modo todos los niveles de una variable independiente se combinan con todos los niveles de las restantes variables consideradas en el estudio.

El método presenta las siguientes ventajas:

- Todos los resultados que se obtienen se emplean en el cálculo de las influencias de todas las variables.

- Se obtiene información sobre las posibles interacciones entre variables independientes, entendiéndose que existe interacción entre dos o más variables independientes cuando la diferencia entre las respuestas obtenidas para dos niveles de una de ellas es distinto según sean los niveles ensayados para las restantes. Se denominan interacciones de primer orden a las que se presentan entre dos variables y de segundo orden a las que se presentan entre tres y, en general, de orden n a las que se presentan entre $n+1$ variables.

- Se consigue una valoración estadística de las conclusiones, obteniéndose una estimación del nivel de confianza de la misma, evitándose así llegar a conclusiones sin garantía.

La realización de un diseño factorial en el que se ensayen n variables independientes a m niveles requiere un número N de experimentos, tal que:

$$N = m^n \quad (9.11)$$

siendo los grados de libertad disponibles:

$$g = N - 1 = m^n - 1 \quad (9.12)$$

Con el fin de reducir el número de experimentos necesarios existen diseños factoriales reducidos a $1/q$. En tales casos el número de experimentos necesarios es:

$$N_q = \frac{m^n}{q} \quad (9.13)$$

reduciéndose el número de grados de libertad a:

$$g_q = \frac{m^n}{q} - 1 \quad (9.14)$$

9.3.1.- Modelo matemático.

El diseño factorial de experimentos considera que la respuesta (y) es una función del valor medio obtenido para la misma en todos los experimentos (\bar{y}) y de las desviaciones de sus valores individuales respecto a dicho valor medio (δy), es decir:

$$y = \bar{y} + \sum (\delta y) \quad (9.15)$$

Estas desviaciones son debidas tanto a la influencia de cada una de las variables individuales como a las posibles interacciones entre las mismas. Así, para una variable "x" que influya linealmente se tendrá:

$$\delta y_x = \frac{I_x}{x_s - x_i} (x - \bar{x}) \quad (9.16)$$

siendo: \bar{x} : valor medio de los niveles ensayados para la variable "x".

x_s, x_i : valores de la variable "x" en los niveles superior e inferior respectivamente.

I_x : la diferencia media entre las respuestas obtenidas para los niveles superior e inferior de la variable x:

$$I_x = \frac{\sum y_{x_s} - \sum y_{x_i}}{N/2} \quad (9.17)$$

En un diseño factorial las interacciones entre las variables independientes se consideran como producto de las variables implicadas. Por tanto, la desviación correspondiente a una interacción de primer orden entre las variables x y z se expresa como:

$$\delta y_{xz} = \frac{I_{xz}}{(x_s - x_1)(z_s - z_1)} (x - \bar{x})(z - \bar{z}) \quad (9.18)$$

y así sucesivamente para las interacciones de orden superior.

Introduciendo en la ecuación (9.15) las desviaciones de la respuesta debidas a las diferentes variables e interacciones se obtiene:

$$\begin{aligned} y = & \bar{y} + \frac{I_x}{x_s - x_1} (x - \bar{x}) + \frac{I_z}{z_s - z_1} (z - \bar{z}) + \dots + \\ & + \frac{I_{xz}}{(x_s - x_1)(z_s - z_1)} (x - \bar{x})(z - \bar{z}) + \dots + \\ & + \frac{I_{xzu}}{(x_s - x_1)(z_s - z_1)(u_s - u_1)} (x - \bar{x})(z - \bar{z})(u - \bar{u}) + \dots + e \end{aligned} \quad (9.19)$$

siendo e el error experimental del sistema.

A fin de simplificar esta expresión se introducen las siguientes variables auxiliares:

$$X = \frac{x - \bar{x}}{(x_s - x_1)/2} \quad (9.20)$$

$$Z = \frac{z - \bar{z}}{(z_s - z_1)/2} \quad (9.21)$$

$$XZ = \frac{xz - \bar{x}\bar{z}}{(x_s z_s - x_1 z_1)/2} \quad (9.22)$$

con lo que aquella se reduce a:

$$y = \bar{y} + \frac{I_x}{2} X + \frac{I_z}{2} Z + \dots + \frac{I_{xz}}{2} XZ + \dots + \frac{I_{xzu}}{2} XZU + e \quad (9.23)$$

puesto que el valor medio de cualquier variable independiente es:

$$\bar{X} = \frac{X_s + X_i}{2} \quad \bar{Z} = \frac{Z_s + Z_i}{2} \quad \bar{XZ} = \frac{X_s Z_s + X_i Z_i}{2} \quad (9.24)$$

siendo los valores que toman las variables auxiliares x, z, \dots, xz siempre $+1$ para el nivel superior y -1 para el nivel inferior.

Las influencias de las variables (I_x, I_z, \dots) e interacciones entre ellas (I_{xz}, I_{xu}, \dots), pueden calcularse de forma rápida y sencilla mediante el algoritmo de Yates (Akhazarova y Kafarov, 1982), esquematizado en la ecuación 9.25.

$$\begin{array}{llll}
 y_1 & y_2 + y_1 & (y_4 + y_3) + (y_2 + y_1) & (y_8 + y_7) + (y_6 + y_5) + (y_4 + y_3) + (y_2 + y_1) = m 2^{N-1} \\
 y_2 & y_4 + y_3 & (y_8 + y_7) + (y_6 + y_5) & (y_8 - y_7) + (y_6 - y_5) + (y_4 - y_3) + (y_2 - y_1) = I_A 2^{N-1} \\
 y_3 & y_6 + y_5 & (y_4 - y_3) + (y_2 - y_1) & (y_8 + y_7) - (y_6 + y_5) + (y_4 + y_3) - (y_2 + y_1) = I_B 2^{N-1} \\
 y_4 & y_8 + y_7 & (y_8 - y_7) + (y_6 - y_5) & (y_8 - y_7) - (y_6 - y_5) + (y_4 - y_3) - (y_2 - y_1) = I_{AB} 2^{N-1} \\
 y_5 & y_2 - y_1 & (y_4 + y_3) - (y_2 + y_1) & (y_8 + y_7) + (y_6 + y_5) - (y_4 + y_3) - (y_2 + y_1) = I_C 2^{N-1} \\
 y_6 & y_4 - y_3 & (y_8 + y_7) - (y_6 + y_5) & (y_8 - y_7) + (y_6 - y_5) - (y_4 - y_3) - (y_2 - y_1) = I_{AC} 2^{N-1} \\
 y_7 & y_6 - y_5 & (y_4 - y_3) - (y_2 - y_1) & (y_8 + y_7) - (y_6 + y_5) - (y_4 + y_3) + (y_2 + y_1) = I_{BC} 2^{N-1} \\
 y_8 & y_8 - y_7 & (y_8 - y_7) - (y_6 - y_5) & (y_8 - y_7) - (y_6 - y_5) - (y_4 - y_3) + (y_2 - y_1) = I_{ABC} 2^{N-1}
 \end{array} \quad (9.25)$$

Este consiste en construir una tabla en cuya primera columna se disponen los valores de las respuestas siguiendo un orden estándar. La primera parte de la segunda columna se construye sumando sucesiva y ordenadamente dos a dos, todos los números de la primera columna. La segunda mitad de la segunda columna se obtiene restando por parejas, también sucesiva y ordenadamente los valores de la primera columna. La tercera columna se obtiene a partir de la segunda, por el mismo procedimiento. Si el número de

puntos experimentales es 2^n , se construyen $(n+1)$ columnas, obteniéndose directamente en la última los valores de las influencias de los factores y las interacciones multiplicadas por 2^{n+1} , tal como se esquematiza en la ecuación 9.25.

9.3.2.- Estimación del error en la respuesta.

En una experimentación perfecta, sin errores experimentales, sólo tomarán valores distintos de cero aquellas influencias correspondientes a las variables e interacciones que afecten realmente a la respuesta.

En la práctica esto no ocurre así, por lo que al analizar los resultados es necesario discernir entre las influencias reales de las variables y las debidas al error experimental. Para ello hay que analizar estadísticamente los resultados, considerando que los ensayos realizados son una muestra extraída de una población constituida por repeticiones, en número infinito, de dichos ensayos. Esto equivale a suponer que el error experimental sigue una distribución normal. Existen dos métodos para estimar el error en la respuesta:

- Métodos sin experimentación adicional:

- a) Variables fantasma.
- b) Interacciones de más alto nivel.
- c) Método de Daniel.

- Métodos con experimentación adicional:

- a) Replicaciones del punto central.
- b) Replicaciones de los experimentos del diseño factorial.

Todos estos métodos consisten en determinar la desviación típica (s) o la varianza (s^2) como medida indirecta del error experimental. A continuación se describe el método de replicaciones del punto central, utilizado en la presente investigación.

Desde un punto de vista estadístico el número de replicaciones debe ser como mínimo de $r = N/4$, siendo N el número de experimentos de diseño factorial.

La desviación típica se calcula a partir de las respuestas $y_{c,i}$ obtenidas en dichas replicaciones:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (y_{c,i} - \bar{y}_c)^2}{r-1}} \quad (9.26)$$

donde: $y_{c,i}$ es el valor de la respuesta en la replicación i -ésima del punto central.
 \bar{y}_c es el valor medio de la respuesta en las replicaciones del punto central.
 r es el número de replicaciones del punto central.

9.3.3.- Pruebas de significación. Influencias significativas.

En general, son varios los criterios estadísticos para la determinación de las influencias, siendo los más utilizados el test F , el test de la t de Student (basados en las curvas de distribución F y de Student respectivamente) y el método de Daniel.

9.3.3.1.- Test de la t de Student.

Las curvas t muestran cómo se distribuye la relación:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{ET} \quad (9.27)$$

donde μ es la media verdadera de universo, que se obtendría con la realización de infinitos experimentos; \bar{x} es la media obtenida con g grados de libertad y ET es el error típico de la media. En la tabla 9.3 (Akhnazarova y Kafarov, 1982) se representan los valores de esa t en función de g y del área α que queda a la derecha e izquierda (prueba bilateral: μ puede ser mayor, menor o igual que el valor hipotético μ' con el que se compara), y que suele ser un 10 % del área total. Por tanto, en una prueba bilateral, si el valor experimental de t es superior a $+t_{\text{tab}}$ o inferior a $-t_{\text{tab}}$ se puede asegurar, con una probabilidad de error de α , que

μ es diferente de μ' supuesto. Es decir, se puede afirmar que el valor real μ está comprendido entre los límites $\bar{x} \pm t_{\alpha b} \cdot ET$ con un coeficiente de confianza de $(1-\alpha)$.

Tabla 9.3. Tabla de distribución de la t de Student.

g	Nivel de significación, α			
	0.20 (90%)	0.10 (95%)	0.05 (97.5%)	0.02 (99%)
1	3.08	6.31	12.71	31.82
2	1.89	2.92	4.30	6.97
3	1.64	2.35	3.18	4.54
4	1.53	2.13	2.78	3.75
5	1.48	2.02	2.57	3.37
...
∞	1.28	1.64	1.96	2.33

Para aplicar este test a las influencias se contrasta la hipótesis nula (hipótesis de que la influencia es nula, $\mu' = 0$) con el resultado de la prueba de la t de Student. Si los límites del intervalo de confianza no comprenden el valor cero, la hipótesis nula se rechaza y se admite que la influencia es significativa. El error típico se calcula mediante la siguiente ecuación donde s es la desviación típica del error experimental y r el número de replicaciones.

$$ET = \frac{s}{\sqrt{r}} \quad (9.28)$$

9.3.3.2.- Método de Daniel.

En este método se representan las influencias o efectos de las variables e interacciones en el eje de abscisas frente a la probabilidad en el eje de ordenadas, que se calcula de la forma:

$$P = 100 \frac{i - \frac{1}{2}}{m} \quad (9.29)$$

donde m es el número de influencias a estudiar e i es el orden de la influencia de menor a mayor valor absoluto; para la influencia de menor valor absoluto i será 1, y para la de mayor valor absoluto, i adquirirá el valor m .

Al realizar la representación, si no hay ninguna influencia significativa, todos los puntos se alinean según una recta, mientras que si realmente hay influencias significativas, serán aquellas cuyos puntos se alejen claramente de la recta que formen el resto de influencias no significativas.

9.3.4.- Efecto de curvatura. Diseños factoriales compuestos.

La curvatura del diseño factorial se determina como la diferencia entre el valor medio de la variable respuesta en todos los puntos del diseño (\bar{y}) y su valor medio en las repeticiones del punto central (\bar{y}_c). De la misma forma que las influencias, la curvatura así estimada afectada por el error experimental y su intervalo de confianza se obtiene mediante la expresión:

$$ET_c = s \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{r}} \quad (9.30)$$

siendo ET_c el error típico de curvatura, N el número de experimentos del diseño factorial, r el número de repeticiones del punto central y s la desviación típica del error experimental. El efecto de curvatura es:

$$E_c = \pm t \cdot ET_c \quad (9.31)$$

Si el valor absoluto de la curvatura es superior a su intervalo de confianza, se deduce que la consideración sólo de efectos lineales de las variables no describe adecuadamente el sistema y es necesaria la inclusión como mínimo de términos cuadráticos. La determinación de los parámetros asociados a esos términos en la superficie de respuesta no

se puede llevar a cabo únicamente con los experimentos del diseño factorial puro 2^n , sino que se requiere una experimentación adicional aumentando el número de niveles con que se ensaya cada factor por encima de 2. Para ellos existen dos alternativas:

- Ampliar el diseño a uno de 3^n experimentos.
- Completar el diseño 2^n con un diseño en estrella, que requiere la realización de sólo $2n$ experimentos adicionales.

Los experimentos en estrella son los correspondientes a ampliar los intervalos de las variables en los valores de $+\alpha$ y $-\alpha$. Los valores de α dependen del número de variables del diseño factorial y de las replicaciones del punto central mediante la expresión:

$$\begin{aligned} \alpha^4 + 2^k \alpha^2 - 2^{k-1} (k + 0.5 n_o) &= 0 \quad k < 5 \\ \alpha^4 + 2^{k-1} \alpha^2 - 2^{k-2} (k + 0.5 n_o) &= 0 \quad k \geq 5 \end{aligned} \quad (9.32)$$

siendo k el número de replicaciones del punto central, y los valores que toman las variables se calculan mediante:

$$\begin{aligned} x_{+\alpha} &= x_o + \alpha (x_s - x_i) / 2 \\ x_{-\alpha} &= x_o - \alpha (x_s - x_i) / 2 \end{aligned} \quad (9.33)$$

Este tipo de diseños compuestos permiten obtener ecuaciones empíricas matemáticas que describen con bastante aproximación el comportamiento del sistema dentro del intervalo de trabajo.

9.3.5.- Optimización de las funciones objetivo.

Para calcular analíticamente las condiciones de operación que conducen al valor óptimo (máximo absoluto o mínimo absoluto) se deriva la función objetivo respecto de cada variable y se igualan a cero sus expresiones:

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial Y}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = 0 \quad (9.34)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se calculan los valores de x_0, y_0, z_0 que cumplen la condición anterior.

Para saber si se trata de un máximo absoluto o un mínimo absoluto se calculan las derivadas segundas de las expresiones anteriores respecto de cada variable y se resuelve el determinante D que debe ser mayor que cero:

$$D = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 Y}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 Y}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (9.35)$$

La función objetivo Y, tiene un máximo absoluto en (x_0, y_0, z_0) si $\delta^2 Y / \delta x^2$, $\delta^2 Y / \delta y^2$, $\delta^2 Y / \delta z^2$ son negativos y un mínimo absoluto en (x_0, y_0, z_0) si $\delta^2 Y / \delta x^2$, $\delta^2 Y / \delta y^2$, $\delta^2 Y / \delta z^2$ son positivos. Si el determinante D es negativo para (x_0, y_0, z_0) la función objetivo no tiene valor extremo en (x_0, y_0, z_0) , y si el determinante D es igual a cero el test no tiene conclusión, esto es, que puede tener valor extremo o no tenerlo.

Por otra parte, si los valores x_0, y_0 o z_0 quedan fuera del intervalo de las variables de estudiadas, podrá existir un extremo relativo en dicho intervalo pero no existe un extremo absoluto. Y además, no se puede afirmar que el óptimo se corresponde con las variables estudiadas por estar fuera de la zona de experimentación.

9.4.- CALCULO COMPLETO DE UN EXPERIMENTO.

A modo de ejemplo, a continuación se detallan los cálculos correspondientes al experimento E52, cuyos resultados se detallan en la tabla 5.21.

Las condiciones de operación del experimento E52 fueron las siguientes:

- Catalizador: ZnO/HZSM-5 (3.91 %, precursor: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$).
- Relación SiO_2/Al_2O_3 de la zeolita: 54.

- Alimento: n-Butano.
- Temperatura de reacción: 525 °C.
- Presión de reacción: 20 Kg/cm².
- Tiempo espacial: 0.2 h.
- Caudal de n-butano: 18.18 g/h.
- Temperatura de los gases de salida: 24 °C.
- Presión atmosférica: 709 mmHg.

Durante el experimento se analizaron en continuo los gases de reacción. Los líquidos recogidos en el separador gas-líquido se analizaron al terminar el experimento.

Una vez alcanzadas las condiciones de operación, se esperó unos 60 minutos para alcanzar el estado estacionario y se procedió, seguidamente, a desviar el flujo de gas por el cromatógrafo y a efectuar la toma de muestra para análisis, según se especifica en el apartado 9.1. Se realizaron otras dos tomas de muestra para comprobar que se había alcanzado el estado estacionario.

La composición resultante de los análisis de gases de reacción en ambas muestras se presenta en la tabla 9.4.

Los líquidos se analizaron por cromatografía de gases según se detalla en el apartado 9.1, una vez finalizado el análisis de gases de reacción. Se analizaron dos muestras de líquidos, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla 9.5.

Una vez obtenida la composición de los distintos productos resultantes de la reacción, se realizó el balance de materia en el sistema, tomando como base de cálculo una hora.

El butano que entra al sistema en una hora, según las condiciones de operación, es de 18.18 g. La cantidad de gases que sale del sistema en esa hora se mide mediante el contador de gases que hay instalado a la salida del reactor. Se realizaron dos tomas de muestras de gases durante esa hora, una al principio y otra al final, a partir de las cuales se calcula la composición media de cada componente (% en peso).

Tabla 9.4. Composición de los gases de salida del experimento E52.

Compuesto	% en peso (M1)	% en peso (M2)
Hidrógeno	0.28	0.25
Metano	17.17	15.52
Etileno	0.60	0.60
Etano	23.94	24.78
Propileno	0.42	0.45
Propano	9.95	10.53
i-Butano	3.46	3.56
1-Butenos	0.28	0.38
n-Butano	30.58	32.64
2-Butenos	0.00	0.00
C ₅	1.16	0.82
C ₆	12.16	10.47

Con la composición media obtenida para cada compuesto gaseoso se calcula el peso molecular medio (PM), mediante la siguiente ecuación:

$$PM = \sum \frac{PM_i \cdot n_i}{n_T} \quad (9.36)$$

donde: PM_i es el peso molecular de cada compuesto.
 n_i es el número de moles de cada compuesto.
 n_T es el número de moles totales.

El número de moles de cada componente se calcula suponiendo una base de cálculo de 100 gramos de gas producto. Conocido el porcentaje en peso de cada elemento, se calculan los gramos de cada compuesto y, dividiendo por su peso molecular, se obtiene el número de moles. Por ejemplo, para el n-butano, el número de moles sería:

Producto gaseoso total: 100 g.

Porcentaje en peso de n-butano: 30.58 %.

Gramos de n-butano: 30.58 g.

Número de moles de n-butano = (gramos de n-butano)/(PM n-butano) = 0.52

Tabla 9.5. Composición de los líquidos de salida del experimento E52.

Compuesto	% en peso (M1)	% en peso (M2)
C ₄	3.35	3.35
C ₅	0.14	0.12
C ₆	0.04	0.05
C ₇	0.00	0.00
C ₈	0.00	0.00
C ₉	0.03	0.03
C ₁₀	2.74	3.38
C ₁₁	0.77	0.94
C ₁₂	9.25	9.55
C ₁₃	0.00	0.03
C ₁₄	11.88	13.59
C ₁₅	2.37	3.77
C ₁₆	0.23	0.36
Benceno	6.07	5.17
Tolueno	30.57	27.13
Xilenos	29.58	29.28
Etilbenceno	1.76	1.90
C₉₊ar	1.22	1.35

Procediendo de forma análoga con el resto de los componentes gaseosos se obtiene el número de moles de cada uno de ellos. Sumándolos se obtiene el número de moles totales, y sustituyendo en la ecuación 9.36 se calcula el peso molecular medio del producto gaseoso.

Para calcular el número de gramos de gas que salen del sistema en una hora se utiliza la ecuación de los gases perfectos:

$$\text{Número de gramos} = \frac{P \cdot V \cdot PM}{R \cdot T} \quad (9.37)$$

donde:

P es la presión a la salida del sistema.

V es el volumen medido por el contador de gases en una hora.

PM es el peso molecular medio (33.48 g/mol en el experimento E52).

R es la constante de los gases perfectos, 0.082 (atm · l)/(mol · K).

T es la temperatura de los gases en el contador.

Sustituyendo estos valores en la ecuación 9.37 se obtienen los gramos que salen del sistema:

Gramos de gas: 14.87 g.

La masa de líquido se obtiene por pesada:

Gramos de líquido: 2.91 g.

Una vez obtenida la cantidad de alimento que entra al sistema y la cantidad de producto que sale se realiza el balance de materia:

Entrada al sistema: 18.18 g.

Salida del sistema: 14.87 + 2.91 = 17.78 g.

El error relativo cometido en el balance de materia es:

$$e = \frac{18.18 - 17.78}{17.78} \cdot 100 = 2.25\%$$

Por lo tanto se puede decir que el balance de materia se cumple.

9.5.- PROGRAMA PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS DE EXPERIMENTOS.

A continuación aparece el programa utilizado para tratar los datos obtenidos en los experimentos, así como para archivar, leer e imprimir los datos y resultados obtenidos.

```

10 '*****
20' *
30' * Programa de Balances de Materia *
40 '*
50 '*****
60 cls:dim cg(12,5),cl(18,5),cga(12),cm(18),tpcg(12),tpcla(18)
70 Locate 3,1:for i=1 to 70:print "*";:next i
80 Locate 5,1:Print spc (20) "PROGRAMA DE BALANCES DE MATERIA"
90 LOCATE 7,1:FOR I=1 TO 70 :PRINT "*";:NEXT I
100 LOCATE 13,20:PRINT "1. INTRODUCIR DATOS DEL EXPERIMENTO"
110 LOCATE 14,20:PRINT "2. GRABAR DATOS EN DISCO"
120 LOCATE 15,20:PRINT "3. LEER DATOS DEL DISCO"
130 LOCATE 16,20:PRINT "4. INICIAR CALCULOS DEL BALANCE"
135 locate 17,20:print "5. SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA"
140 LOCATE 18,20:PRINT "6. SALIR DEL PROGRAMA"
150 A$=INKEY$
160 IF A$="" THEN 150
170 IF A$="2" THEN GOSUB 1000
180 IF A$="1" THEN GOSUB 3000
190 IF A$="3" THEN GOSUB 2000
200 IF A$="4" THEN GOSUB 4000
210 IF A$="6" THEN GOSUB 230
215 IF A$="5" THEN GOSUB 5100
220 GOTO 60
230 CLS:END
1000 '*****
1010' * GRABAR DATOS EN DISCO *
1020' *****
1030'
1040 CLS
1042 locate 3,1:for i=1 to 70:print "*";:next i
1045 LOCATE 5,30:PRINT "GRABAR DATOS EN DISCO"
1050 locate 7,1:for i=1 to 70:print "*";:next i
1060 LOCATE 11,20:PRINT "DATOS DE ENTRADA"
1070 LOCATE 14,20:PRINT "REACCION ";REAC$
1080 LOCATE 16,20:PRINT "CATALIZADOR ";CATA$
1090 LOCATE 18,20:PRINT "Peso de catalizador (gr) ";pcat
1100 locate 19,20:print "Caudal de n-butano (gr/h) ";cbut
1110 locate 20,20:print "Temperatura de reacción (°C) ";treac
1120 locate 21,20:print "Presión de reacción (kg/cm2) ";preac
1122 locate 22,20:print "Número de muestras gaseosas ";nmg
1124 locate 23,20:print "Número de muestras líquidas ";nml
1130 locate 25,30:print "¿ Más datos ? (S/N)"
1140 a$=inkey$:if a$="" then 1140
1150 if a$="s" or a$="S" then 1170
1160 return
1170 cls:locate 6,30:print "% PESO"
1180 LOCATE 8,10:PRINT "COMPUESTO"

```

```
1190 locate 10,5:print "Hidrógeno"
1200 locate 11,5:print "Metano"
1210 locate 12,5:print "Etileno"
1220 locate 13,5:print "Etano"
1230 locate 14,5:print "Propileno"
1240 locate 15,5:print "Propano"
1250 locate 16,5:print "Isobutano"
1260 locate 17,5:print "1-butenos"
1270 locate 18,5:print "n-butano"
1280 locate 19,5:print "2-butenos"
1290 locate 20,5:print "C-5"
1300 locate 21,5:print "C-6"
1310 for i=1 to 12
1320 for j=1 to nmg
1330 locate 9+i,25+10*(j-1):print using "##.####" ;cg(i,j);
1340 next j:print
1350 next i
1360 locate 23,20:print "¿ Más datos ? (S/N)"
1370 a$=inkey$
1380 if a$="" then goto 1370
1390 if a$="s" or a$="S" then 1410
1400 return
1410 cls
1420 locate 2,30:print "% PESO"
1430 locate 3,5:print "COMPUESTOS"
1440 locate 4,5:print "C-4"
1450 locate 5,5:print "C-5"
1460 locate 6,5:print "C-6"
1470 locate 7,5:print "C-7"
1480 locate 8,5:print "C-8"
1490 locate 9,5:print "C-9"
1500 locate 10,5:print "C-10"
1510 locate 11,5:print "C-11"
1520 locate 12,5:print "C-12"
1530 locate 13,5:print "C-13"
1540 locate 14,5:print "C-14"
1550 locate 15,5:print "C-15"
1560 locate 16,5:print "C-16"
1570 locate 17,5:print "Benceno"
1580 locate 18,5:print "Tolueno"
1590 locate 19,5:print "Xilenos"
1600 locate 20,5:print "Etilbenceno"
1610 locate 21,5:print "C-9 Ar"
1620 for i=1 to 18
1630 for j=1 to nml
1640 locate 3+i,25+10*(j-1):print using "##.####" ;cl(i,j);
1650 next j:print
1660 next i
1670 locate 23,20:print "¿ Grabar estos datos ? (s/n) "
1680 a$=inkey$
1690 if a$="" then 1680
1700 if a$="s" or a$="S" then 1720
1702 if a$="n" or a$="N" then goto 6000
1705 goto 1680
1720 cls:locate 12,20:input "NOMBRE DE FICHERO (sin extensión) ";ficd$
1725 LOCATE 14,20:INPUT "UNIDAD DE DISCO Y SUBDIRECTORIO ";C$
1730 ficd$=C$+"\\"+ficd$+".DAT"
```

```

1740 open "o",#1,fi$d
1750 write #1,rea$,cata$,pcat,cbut,trea$,preac,nmg,nml
1760 for i=1 to 12:for j=1 to nmg
1770 write #1,cg(i,j)
1780 next j
1790 next i
1800 for i=1 to 18:for j=1 to nml
1810 write #1,cl(i,j)
1820 next j
1830 next i
1840 close #1
1850 cls
1860 return
2000 *****
2010 '*               Leer datos del disco               *
2020' *****
2030 `
2040 cls
2050 Locate 4,20:print "LEER DATOS DEL DISCO"
2060 locate 12,20:input "NOMBRE DEL FICHERO (sin extensión): ",fi$d
2065 locate 14,20:input "UNIDAD DE DISCO Y SUBDIRECTORIO ";C$
2070 fi$d=C$+"\ "+fi$d+".DAT"
2080 cls
2090 open "j",#1,fi$d
2100 input #1,rea$,cata$,pcat,cbut,trea$,preac,nmg,nml
2110 for i=1 to 12:for j=1 to nmg
2120 input #1,cg(i,j)
2130 next j
2140 next i
2150 for i=1 to 18:for j=1 to nml
2160 input #1,cl(i,j)
2170 next j
2180 next i
2190 close #1
2200 LOCATE 3,1:PRINT "DATOS DE ENTRADA"
2210 LOCATE 6,1:PRINT "REACCION ";REA$
2220 LOCATE 8,1:PRINT "CATALIZADOR ";CATA$
2230 LOCATE 10,1:PRINT "Peso de catalizador (gr) ";pcat
2240 locate 11,1:print "Caudal de n-butano (gr/h) ";cbut
2250 locate 12,1:print "Temperatura de reacción (°C) ";trea$
2260 locate 13,1:print "Presión de reacción (kg/cm2) ";preac
2270 locate 20,20:print "¿ Más datos ? (S/N)"
2280 a$=inkey$:if a$="" then 2280
2290 if a$="s" or a$="S" then 2310
2300 return
2310 cls:locate 7,30:print "% PESO"
2320 LOCATE 8,8:PRINT "COMPUESTO"
2330 locate 10,5:print "Hidrógeno"
2340 locate 11,5:print "Metano"
2350 locate 12,5:print "Etileno"
2360 locate 13,5:print "Etano"
2370 locate 14,5:print "Propileno"
2380 locate 15,5:print "Propano"
2390 locate 16,5:print "Isobutano"
2400 locate 17,5:print "1-butenos"
2410 locate 18,5:print "n-butano"
2420 locate 19,5:print "2-butenos"

```

```

2430 locate 20,5:print "C-5"
2440 locate 21,5:print "C-6"
2450 for i=1 to 12
2460 for j=1 to nmg
2470 locate 9+i,25+10*(j-1):print using "##.###" ;cg(i,j);
2480 next j:print
2490 next i
2500 locate 23,20:print "¿ Más datos ? (S/N)"
2510 a$=inkey$
2520 if a$="" then goto 2510
2530 if a$="s" or a$="S" Then 2550
2540 return
2550 cls
2560 locate 2,40:print "% PESO"
2570 locate 3,18:print "COMPUESTOS"
2580 locate 4,15:print "C-4"
2590 locate 5,15:print "C-5"
2600 locate 6,15:print "C-6"
2610 locate 7,15:print "C-7"
2620 locate 8,15:print "C-8"
2630 locate 9,15:print "C-9"
2640 locate 10,15:print "C-10"
2650 locate 11,15:print "C-11"
2660 locate 12,15:print "C-12"
2670 locate 13,15:print "C-13"
2680 locate 14,15:print "C-14"
2690 locate 15,15:print "C-15"
2700 locate 16,15:print "C-16"
2710 locate 17,15:print "Benceno"
2720 locate 18,15:print "Tolueno"
2730 locate 19,15:print "Xilenos"
2740 locate 20,15:print "Etilbenceno"
2750 locate 21,15:print "C-9 Ar"
2780 for i=1 to 18
2790 for j=1 to nml
2800 locate 3+i,35+10*(j-1):print using "##.###" ; cl(i,j);
2810 next j:print
2820 next i
2830 locate 23,35:print "Pulse una tecla para continuar "
2840 a$=inkey$
2850 if a$="" then 2840
2870 return
3000 '*****
3010' *          INTRODUCIR DATOS DEL EXPERIMENTO          *
3020' *****
3030 '
3035 cls
3040 locate 3,1:for i=1 to 70:print " ";:next i
3050 locate 5,1:print spc(20) "INTRODUCIR DATOS DEL EXPERIMENTO"
3060 locate 7,1:for i=1 to 70:print " ";:next i
3070 LOCATE 10,25:input "REACCION ";REAC$
3080 LOCATE 12,25:input "CATALIZADOR ";CATAS$
3090 LOCATE 14,25:input "Peso de catalizador (gr) ";pcat
3100 locate 15,25:input "Caudal de n-butano (gr/h) ";cbut
3110 locate 16,25:input "Temperatura de reacción (°C) ";treac
3120 locate 17,25:input "Presión de reacción (kg/cm2) ";preac
3130 locate 21,30:print "¿ Más datos ? (s/n)"

```

```

3140 a$=inkey$:if a$="" then 3140
3150 if a$="s" or a$="S" then 3170
3160 return
3170 cls
3180 locate 3,25:input "Número de muestras gaseosas: ";nmg
3190 for j=1 to nmg
3195 cls
3210 locate 5,20:print "% Hidrógeno ";
3220 locate 6,20:Print "% Metano ";
3230 locate 7,20:Print "% Etileno ";
3240 locate 8,20:Print "% Etano ";
3250 locate 9,20:Print "% Propileno ";
3260 locate 10,20:Print "% Propano ";
3270 locate 11,20:Print "% Isobutano ";
3280 locate 12,20:Print "% 1-butenos ";
3290 locate 13,20:Print "% n-butano ";
3300 locate 14,20:Print "% 2-butenos ";
3310 locate 15,20:Print "% C-5 ";
3320 locate 16,20:Print "% C-6 ";
3330 locate 5,40:input cg(1,j):locate 6,40:input cg(2,j):locate 7,40:input cg(3,j)
3340 locate 8,40:input cg(4,j):locate 9,40:input cg(5,j):locate 10,40:input cg(6,j)
3350 locate 11,40:input cg(7,j):locate 12,40:input cg(8,j):locate 13,40:input cg(9,j)
3355 locate 14,40:input cg(10,j):locate 15,40:input cg(11,j):locate 16,40:input cg(12,j)
3405 next j
3407 locate 20,30:print "¿ Más datos ? (s/n)"
3410 a$=inkey$
3411 if a$="" then goto 3410
3412 if a$="s" or a$="S" then goto 3420
3415 return
3420 cls
3430 locate 3,5:input "Número de muestras líquidas: ";nml
3440 for j=1 to nml
3445 cls
3460 locate 5,20:print "C-4 ";locate 6,20:print "C-5 ";locate 7,20:print "C-6 ";
3470 locate 8,20:print "C-7 ";locate 9,20:print "C-8 ";locate 10,20:print "C-9 ";
3480 locate 11,20:print "C-10 ";locate 12,20:print "C-11 ";locate 13,20:print "C-12 ";
3490 locate 14,20:print "C-13 ";locate 15,20:print "C-14 ";locate 16,20:print "C-15 ";
3500 locate 17,20:print "C-16 ";locate 18,20:print "Benceno ";locate 19,20:print "Tolueno ";
3510 locate 20,20:print "Xilenos ";locate 21,20:print "Etilbenceno ";locate 22,20:print "C-9 Ar ";
3520 locate 5,40:input cl(1,j):locate 6,40:input cl(2,j):locate 7,40:input cl(3,j)
3530 locate 8,40:input cl(4,j):locate 9,40:input cl(5,j):locate 10,40:input cl(6,j)
3540 locate 11,40:input cl(7,j):locate 12,40:input cl(8,j):locate 13,40:input cl(9,j)
3550 locate 14,40:input cl(10,j):locate 15,40:input cl(11,j):locate 16,40:input cl(12,j)
3560 locate 17,40:input cl(13,j):locate 18,40:input cl(14,j):locate 19,40:input cl(15,j)
3570 locate 20,40:input cl(16,j):locate 21,40:input cl(17,j):locate 22,40:input cl(18,j)
3580 next j
3590 return
4000 '*****
4010 '* Balance de materia *
4020 '*****
4030'
4040 cls:vesp=cbut/pcat:locate 3,1:print "Velocidad espacial (hr-1): ";using "####.##";vesp
4050 locate 5,10:input "Gramos de líquido: ";gl
4060 locate 7,10:input "Volumen de gas (l): ";vg
4070 locate 9,10:input "Temperatura de los gases: ";tg
4080 locate 11,10:input "Presión atmosférica (mm Hg): ";patm
4090 vgc=(patm*vg*273/760)/(tg+273):nmoles=vgcn/22.41383

```

```

4100 locate 13,10:input "Peso molecular medio: ";pmm
4110 gg=pmm*nmoles:locate 15,10:print "Gramos de gas ";using "####.####";gg
4120 gp=gg+gl:locate 16,10:print "Gramos de productos ";using "####.####";gp
4130 locate 18,10:input "Tiempo de estado estacionario (min): ";tee
4140 gebut=cbut*tee/60
4150 if gebut>gp then 4170
4160 errel=(gp-gebut)*100/gebut:goto 4190
4170 errel=(gebut-gp)*100/gp
4190 locate 20,10:print "Error relativo del balance (%): ";using "####.####";errel
4220 for i=14 to 18
4225 c(i)=0
4230 for j=1 to nml
4240 c(i)=c(i)+cl(i,j)
4250 next j
4260 cm(i)=c(i)/nml
4270 next i
4275 arom=0
4280 for i=14 to 18
4290 arom=arom+cm(i)
4300 next i
4305 btx=0
4310 for i=14 to 16
4320 btx=btx+cm(i)
4330 next i
4340 for i=1 to nmg
4350 butsal=butsal+cg(9,i)
4360 next i
4370 butsal=butsal/nmg
4390 sliq=gl*100/gp
4400 sgas=100-sliq
4410 sbtx=sliq*btx/100
4420 for i=14 to 18
4430 p(i)=(cm(i))*100/arom
4440 next i
4442 locate 22,20:Print "¿ Más resultados ? (s/n)"
4444 b$=inkey$:if b$="" then 4444
4450 if b$="s" or b$="S" then 4470
4460 return
4470 cls
4480 locate 3,20:print "% aromáticos en líquido: ";using "####.####";arom
4490 locate 5,20:print "% BTX en líquido: ";using "####.####";btx
4510 locate 9,20:print "Selectividad hacia líquidos: ";using "####.####";sliq
4520 locate 11,20:print "Selectividad hacia gases: ";using "####.####";sgas
4530 locate 13,20:print "Selectividad hacia BTX: ";using "####.####";sbtx
4540 locate 16,20:print "% de aromáticos en líquido"
4550 locate 18,10:print "Benceno      ";
4560 locate 19,10:print "Tolueno      ";
4570 locate 20,10:print "Xilenos      ";
4580 locate 21,10:print "Etilbenceno  ";
4590 locate 22,10:print "C9 aromáticos ";
4600 for i=14 to 18
4610 locate i+4,27:print using "####.####";p(i)
4620 next i
4630 locate 24,20:print "Continuar (s/n)"
4640 a$=inkey$:if a$="" then 4640
4650 if a$<>"s" and a$<>"S" then end
4660 cls

```

```

4670 for i=1 to 12
4675 cga(i)=0
4680 for j=1 to nmg
4690 cga(i)=cga(i)+cg(i,j)
4700 next j
4710 cga(i)=cga(i)/nmg
4720 next i
4730 for i=1 to 12
4740 tpcg(i)=cga(i)*gg/gp
4750 next i
4755 conver=100-tpcg(9)
4760 tpnal=(100-arom)*gl/gp
4770 for i=14 to 18
4780 tpcla(i)=cm(i)*gl/gp
4790 next i
4800 cls:locate 1,30:Print "GASES"
4805 locate 2,20:print "Hidrógeno"
4810 locate 3,20:Print "% Metano ";
4820 locate 4,20:Print "% Etileno ";
4830 locate 5,20:Print "% Etano ";
4840 locate 6,20:Print "% Propileno ";
4850 locate 7,20:Print "% Propano ";
4860 locate 8,20:Print "% Isobutano ";
4870 locate 9,20:Print "% 1-butenos ";
4880 locate 10,20:Print "% n-butano ";
4890 locate 11,20:Print "% 2-butenos ";
4900 locate 12,20:Print "% C-5 ";
4910 locate 13,20:Print "% C-6 ";
4920 for i=1 to 12
4930 locate i+1,40:print using "####.####";tpcg(i)
4940 next i
4945 locate 14,30:print "TOTAL GASES (%)" ;using "####.####";sgas
4950 locate 15,30:print "LIQUIDOS"
4955 locate 16,20:print "No aromáticos":locate 17,20:print "Benceno":locate 18,20:print "Tolueno"
4960 locate 19,20:print "Xilenos":locate 20,20:print "Etilbenceno":locate 21,20:print "C9Ar"
4965 locate 16,40:print using "####.####";tpnal
4970 for i=14 to 18:locate i+3,40:print using "####.####";tpcla(i):next i
4975 locate 22,30:print "TOTAL LIQUIDOS (%)" ;using "####.####";SLIQ
4980 rtobtx=tpcla(14)+tpcla(15)+tpcla(16)+tpcg(12)*htx/100
4985 locate 23,30:print "RENDIMIENTO EN BTX (%)" ;using "####.####";rtobtx
4990 locate 24,30:print "Pulse una tecla para continuar"
4994 a$=inkey$:if a$="" then goto 4994
4996 return
5100 *****
5110 ***          SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA          ***
5120 *****
5125 cls
5130 locate 3,1:for i=1 to 70:print "*";:next i
5140 locate 5,1:print spc(21);"SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA"
5160 locate 7,1:for i=1 to 70:print "*";:next i
5170 LPRINT SPC(30);CHR$(14);"REACCION ";REAC$;CHR$(20):lprint
5180 LPRINT SPC(30);CHR$(27);CHR$(69);"CATALIZADOR ";CATAS$;CHR$(27);CHR$(70):lprint
5190 LPRINT SPC(20);"Peso de catalizador (g) ";tab(65);using "####.####";pcat
5200 lprint spc(20);"Caudal de n-butano (g/h) ";tab(65);using "####.####";cbut
5210 lprint spc(20);"Temperatura de reacción (°C) ";tab(65);using "####.####";treac
5220 lprint spc(20);"Presión de reacción (kg/cm2) ";tab(65);using "####.####";preac:lprint
5230 lprint spc(20);"Velocidad espacial WHSV (h-1) ";tab(65);using "####.####";vesp

```

```

5240 lprint spc(20);"Gramos de líquido (g) ";tab(65);using "####.####";gl
5250 lprint spc(20);"Gramos de gases (g) ";tab(65);using "####.####";gg
5260 lprint spc(20);"Gramos de productos (g) ";tab(65);using "####.####";gp
5270 lprint spc(20);"Peso molecular medio del gas ";tab(65);using "####.####";pmm
5280 lprint spc(20);"Error relativo en balance de materia (%) ";tab(65);using "####.####";errel
5290 lprint
5300 lprint spc(20);"Conversión de n-butano (%) ";tab(65);using "####.####";conver
5310 lprint spc(20);"Aromáticos en líquido (%) ";tab(65);using "####.####";arom
5320 lprint spc(20);"BTX en líquido (%) ";tab(65);using "####.####";btx
5330 lprint
5340 lprint spc(30);"Porcentaje de los aromáticos "
5350 for i=1 to 5
5360 on i goto 5370,5380,5390,5400,5410
5370 lprint spc(20);"Benceno ";tab(40);using "####.####";p(i+13):goto 5420
5380 lprint spc(20);"Tolueno ";tab(40);using "####.####";p(i+13):goto 5420
5390 lprint spc(20);"Xilenos ";tab(40);using "####.####";p(i+13):goto 5420
5400 lprint spc(20);"Etilbenceno ";tab(40);using "####.####";p(i+13):goto 5420
5410 lprint spc(20);"C9Ar ";tab(40);using "####.####";p(i+13):goto 5420
5420 next i
5430 cls:locate 20,30:print "Introduzca papel y pulse una tecla"
5440 a$=inkey$:if a$="" then goto 5440
5450 lprint spc(30);chr$(14);"Porcentaje de productos";chr$(20)
5460 lprint
5465 lprint spc(25);"GASES "
5470 for i=1 to 12
5480 on i goto 5490,5500,5510,5520,5530,5540,5550,5560,5570,5580,5590,5600
5490 lprint spc(20);"Hidrógeno ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5500 lprint spc(20);"Metano ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5510 lprint spc(20);"Etileno ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5520 lprint spc(20);"Etano ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5530 lprint spc(20);"Propileno ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5540 lprint spc(20);"Propano ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5550 lprint spc(20);"I-butano ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5560 lprint spc(20);"1-butenos ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5570 lprint spc(20);"n-butano ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5580 lprint spc(20);"2-buteno ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5590 lprint spc(20);"C5 ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5600 lprint spc(20);"C6 ";tab(40);using "####.####";tpcg(i):goto 5610
5610 next i
5615 lprint:lprint:lprint
5620 lprint spc(30);chr$(27);chr$(69);"Total gases (%) ";chr$(27);chr$(70);using "####.####";sgas
5630 lprint
5640 lprint spc(25);"LIQUIDOS"
5650 lprint spc(20);"No aromáticos ";tab(40);using "####.####";tpnal
5660 for i=1 to 5
5670 on i goto 5680,5690,5700,5710,5720
5680 lprint spc(20);"Benceno ";tab(40);using "####.####";tpcla(i+13):goto 5730
5690 lprint spc(20);"Tolueno ";tab(40);using "####.####";tpcla(i+13):goto 5730
5700 lprint spc(20);"Xilenos ";tab(40);using "####.####";tpcla(i+13):goto 5730
5710 lprint spc(20);"Etilbenceno ";tab(40);using "####.####";tpcla(i+13):goto 5730
5720 lprint spc(20);"C9Ar ";tab(40);using "####.####";tpcla(i+13):goto 5730
5730 next i
5740 lprint spc(30);chr$(27);chr$(69);"Total líquidos (%) ";chr$(27);chr$(70);using "####.####";sliq
5745 lprint spc(25);chr$(27);chr$(69);"Rendimiento en BTX (%) ";chr$(27);chr$(70);using "####.####";rtobtx
5750 return
6000 *****
6010' CORRECCION DE DATOS DE UN EXPERIMENTO

```

```

6020' *****
6030 cls:LOCATE 3,1:PRINT "DATOS DE ENTRADA"
6040 LOCATE 6,1:PRINT "1.-REACCION ";REAC$
6050 LOCATE 8,1:PRINT "2.-CATALIZADOR ";CATA$
6060 LOCATE 10,1:PRINT "3.-Peso de catalizador (gr) ";pcat
6070 locate 11,1:print "4.-Caudal de n-butano (gr/h) ";cbut
6080 locate 12,1:print "5.-Temperatura de reacción (°C) ";treac
6090 locate 13,1:print "6.-Presión de reacción (kg/cm2) ";preac
6100 locate 20,20:print "¿ Corregir algún dato ? (S/N)"
6110 a$=inkey$:if a$="" then 6110
6120 if a$="n" or a$="N" then 6220
6130 locate 22,20:input "Número de dato que hay que modificar ";w
6140 cls:on w goto 6150,6160,6170,6180,6190,6200
6150 locate 15,20:INPUT "REACCION ";REAC$:GOTO 6210
6160 LOCATE 15,20:INPUT "CATALIZADOR ";CATA$:GOTO 6210
6170 LOCATE 15,20:INPUT "Peso de catalizador (g) ";pcat:goto 6210
6180 Locate 15,20:input "Caudal de alimento (g/h) ";cbut:goto 6210
6190 locate 15,20:input "Temperatura de reacción (°C) ";treac:goto 6210
6200 locate 15,20:input "Presión de reacción (kg/cm2) ";preac
6210 goto 6030
6220 cls:locate 7,30:print "% PESO"
6230 LOCATE 8,8:PRINT "COMPUESTO"
6240 locate 10,5:print "1.-Hidrógeno"
6250 locate 11,5:print "2.-Metano"
6260 locate 12,5:print "3.-Etileno"
6270 locate 13,5:print "4.-Etano"
6280 locate 14,5:print "5.-Propileno"
6290 locate 15,5:print "6.-Propano"
6300 locate 16,5:print "7.-Isobutano"
6310 locate 17,5:print "8.-1-butenos"
6320 locate 18,5:print "9.-n-butano"
6330 locate 19,5:print "10.-2-butenos"
6340 locate 20,5:print "11.-C-5"
6350 locate 21,5:print "12.-C-6"
6360 for i=1 to 12
6370 for j=1 to nmg
6380 locate 9+i,25+10*(j-1):print using "##.###" ;cg(i,j);
6390 next j:print
6400 next i
6410 locate 22,20:print "¿ Corregir algún dato ? (S/N)"
6420 a$=inkey$:if a$="" then goto 6420
6430 if a$="n" or a$="N" Then 6470
6440 Locate 23,20:input "Introduzca número de análisis ";e
6445 locate 24,20:input "Introduzca número de compuesto ";r
6450 cls:locate 15,20:input "Valor corregido ";cg(r,e)
6460 goto 6220
6470 cls
6480 locate 2,40:print "% PESO"
6490 locate 3,18:print "COMPUESTOS"
6500 locate 4,15:print "1.C-4"
6510 locate 5,15:print "2.C-5"
6520 locate 6,15:print "3.C-6"
6530 locate 7,15:print "4.C-7"
6540 locate 8,15:print "5.C-8"
6550 locate 9,15:print "6.C-9"
6560 locate 10,15:print "7.C-10"
6570 locate 11,15:print "8.C-11"

```

```

6580 locate 12,15:print "9.C-12"
6590 locate 13,15:print "10.C-13"
6600 locate 14,15:print "11.C-14"
6610 locate 15,15:print "12.C-15"
6620 locate 16,15:print "13.C-16"
6630 locate 17,15:print "14.Benceno"
6640 locate 18,15:print "15.Tolueno"
6650 locate 19,15:print "16.Xilenos"
6660 locate 20,15:print "17.Etilbenceno"
6670 locate 21,15:print "18.C-9 Ar"
6680 for i=1 to 18
6690 for j=1 to nml
6700 locate 3+i,35+10*(j-1):print using "##.####"; cl(i,j);
6710 next j:print
6720 next i
6730 locate 22,20:print "Corregir algún dato (S/N) "
6740 a$=inkey$:if a$="" then 6740
6750 if a$="n" or a$="N" then goto 1670
6760 locate 23,20:input "Número de análisis ";e
6765 locate 24,20:input "Número de compuesto";r
6770 cls:locate 15,20:input "Valor corregido ";cl(r,e)
6780 goto 6470

```

9.6.- PROGRAMA PARA EL AJUSTE DE ECUACIONES NO LINEALES.

Como ya se indicó en la discusión de resultados (capítulo 6), los datos experimentales correspondientes a diseños factoriales se ajustaron a ecuaciones no lineales mediante un algoritmo de regresión no lineal. Dicho algoritmo (Marquardt, 1963) proporciona los valores de los parámetros deseados de forma que la suma de los cuadrados de los residuos sea mínima. También se utilizó este algoritmo en el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético propuesto, en combinación con un método de resolución de ecuaciones diferenciales (Runge Kutta de cuarto orden).

El programa diseñado para lograr el ajuste de los parámetros comprende una rutina central (algoritmo de Marquardt propiamente dicho) y una serie de subrutinas adicionales de lectura, escritura y diferentes tests. Para el ajuste al modelo cinético es necesario la incorporación de una subrutina que contenga el método de Runge Kutta de resolución de ecuaciones diferenciales.

A continuación se adjunta el listado del programa en lenguaje FORTRAN.

```

PROGRAM MARQ
C -----
C ***** PROGRAMA PARA EFECTUAR REGRESIONES NO LINEALES MEDIANTE LA *****

```

C ***** UTILIZACION DEL ALGORITMO DE MARQUARDT, ASI COMO PARA RE- *****
 C ***** SOLVER SISTEMAS DE ECUACIONES LINEALES O NO LINEALES *****

C
 C ===== CARACTERISTICAS MOS IMPORTANTES =====
 C = - NUMERO MAXIMO DE PARAMETROS = 50 =
 C = - NUMERO MAXIMO DE VARIABLES INDEPENDIENTES = 6 =
 C = - NUMERO MAXIMO DE ECUACIONES = 50 =
 C = - NUMERO MAXIMO DE PUNTOS A AJUSTAR = 80 =
 C = (SE MODIFICA CON LA DIMENSION DE P EN SUBROUTIN. MARQUAR) =
 C =====

C
 C ----- ADAPTADO POR JESUS SERNA MOLINERA -----
 C ^^^ (JULIO DE 1988) ^^^
 C ----- READAPTADO POR RAFAEL VAN GRIEKEN -----
 C ^^^ (MARZO DE 1989) ^^^
 C ----- UTILIZADO POR DAVID SERRANO -----
 C ^^^ (ABRIL DE 1989) ^^^
 C ----- UTILIZADO POR JUAN CARLOS RAMIREZ -----
 C ----- PARA DISEÑO FACTORIAL 2 ELEVADO A 3 -----
 C ^^^ (JUNIO DE 1991) ^^^

C EL USUARIO DEBE INTRODUCIR EL FORMATO CON QUE QUIERE QUE SALGAN
 C LOS RESULTADOS EN LAS LINEAS 12 Y 13 PUES NO FUNCIONAN LAS DEFI
 C NICIONES DE LOS FORMATOS DE LA CORRESPONDIENTE SUBROUTINA

C
 COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
 COMMON/VARIA2/Y(100),Z(100)
 COMMON/PARAM1/B(50),ERROR
 COMMON/PARAM2/BMIN(50),BMAX(50)
 COMMON/MATRIZ/C(51,51),E(51),XX(50)
 COMMON/MODO/TIPO,METODO
 DOUBLE PRECISION C,E

C
 5 CALL LECTOR (*100)
 IF (NOPTIM.EQ.0) THEN
 DO 10 I=1,N
 10 YE(I)=1
 ELSE
 DO 20 I=1,N
 YE(I)=Y(I)
 20 Y(I)=1
 ENDIF
 CALL MARQUAR

C --- SI NO HAY MAS DATOS SE DETIENE EL PROGRAMA
 GOTO 5
 100 STOP
 END

C
 SUBROUTINE LECTOR (*)
 C
 COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
 COMMON/VARIA2/Y(100),Z(100)
 COMMON/PARAM1/B(50),ERROR
 COMMON/PARAM2/BMIN(50),BMAX(50)
 CHARACTER TITULO*80
 DOUBLE PRECISION C,E

C
 READ(1,10,END=100) TITULO
 10 FORMAT(A70)
 WRITE(2,400) TITULO
 400 FORMAT(5X,5('*'),A70,5('*')//)
 READ(1,*) N,K,NX

```

C —                COMPROBACION DE LOS DATOS INTRODUCIDOS
  IF (NX.EQ.0.AND.N.NE.K) THEN
    WRITE(2,300)
300  FORMAT(10X,10('*'),'EL NUMERO DE ECUACIONES ES DISTINTO AL'
1    ,' NUMERO DE INCOGNITAS',10('*')//)
    STOP
  ELSEIF (N.LT.K) THEN
    WRITE(2,200)
200  FORMAT(10X,20('*'),2X,'***** HAY MAS INCOGNITAS QUE ',
1    ' ECUACIONES *****',2X,20('*')//)
    STOP
  ENDIF
  IF (NX.NE.0) THEN
C —                SE LLEVA A CABO UNA REGRESION NO LINEAL
    DO 30 I=1,N
30   READ(1,*) (X(J,I),J=1,NX),Y(I)
    ELSE
C —                SE RESUELVE UN SISTEMA DE ECUACIONES,
C —                LOS TERMINOS INDEPENDIENTES SON CERO
    DO 60 I=1,N
60   Y(I)=0.
    ENDIF
    DO 70 J=1,K
70   READ(1,*) BMIN(J),BMAX(J)
    DO 80 J=1,K
80   READ(1,*) B(J)
    NOPTIM=0
    READ (1,*,END=1000) NOPTIM
1000 WRITE(2,500)(J,J=1,K)
500  FORMAT(//30X,'ALGORITMO DE MARQUARDT',//14X,50('=')//,40X,
1    'PARAMETROS'/2X,'ITERACION',5X,'SCUAD',8(12X,11))
    WRITE(2,*)
    RETURN
100  RETURN1
    END

C
  SUBROUTINE MARQUAR

C
  COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
  COMMON/VARIA2/Y(100),Z(100)
  COMMON/PARAM1/B(50),ERROR
  COMMON/PARAM2/BMIN(50),BMAX(50)
  COMMON/ANGLE/G(51),DELTA(50)
  COMMON/LAMBDA/FLA,FLAO,FLAMIN,FLAMAX,FNU,FK
  CHARACTER TITULO*80
  DOUBLE PRECISION P(80,51),A(51,51),AC(51,51)
  DOUBLE PRECISION PHI(0:100),PH,G,GC(51)
  DIMENSION ZD(100),BN(50)

C
C —                INICIALIZACION DE VARIABLES
  DERO=0.001
  TAU=1.0E20
  EPS=1.0E-5
  FNU=10.
  PH=0.D0
  IFINAL=0
  ICON=0
  FLAO=0.01
  FLAMIN=1.0E-4
  FLAMAX=1.0E4
  FLA=FLAO
  ERROR=0.01

```

```

C --          CALCULO DEL COEFICIENTE TAU QUE ES
C --          0.001 VECES EL PARAMETRO MAS PEQUENO
      DO 5 J=1,K
      5 TAU=AMINI(TAU,ABS(B(J)))
      TAU=0.001*TAU
C --          ITER ES EL NUMERO DE ITERACIONES
      ITER=0
C --          CALCULO DE LA FUNCION OBJETO,PHI CON LOS
C --          VALORES INICIALES DE LOS PARAMETROS
      CALL FUNC (B,Z)
      DO 10 I=1,N
      10 PH=PH+(Y(I)-Z(I))**2
      PHI(ITER)=PH
      JB=0
      DO 15 J=1,K
      IF (BMIN(J).EQ.BMAX(J)) JB=JB+1
      15 CONTINUE
      IF (JB.EQ.K) THEN
C --          TODOS LOS BMIN=BMAX => SE DETIENE LA EJECUCION
          IFINAL=1
          ICON=0
          ENDIF
          CALL SALIDA (ITER,PH,B,IFINAL,ICON)
C --          FINAL LOGICO DEL PROGRAMA SUANDO TODOS LOS
C --          VALORES MAXIMOS DE LOS PARAMETROS SON IGUALES
C --          A LOS MINIMOS Y NO SE PUEDE ITERAR
          IF (IFINAL.EQ.1) THEN
              RETURN
          ENDIF
          PH=0.D0
C --          COMIENZAN LOS TANTEOS DEL MARQUARDT
      200 ITER=ITER+1
          DO 35 J=1,K
          35 BN(J)=B(J)
          NOTEXT=1
          FK=1.
C --          CALCULO DE LA DERIVADA DE LA FUNCION
C --          RESPECTO A LOS PARAMETROS PARA CALCULAR EL
C --          JACOBIANO QUE SE ALMACENA EN LA MATRIZ P
          DO 20 J=1,K
          DER=DERO
C --          SI BMIN(J)=BMAX(J) TOMA EL VALOR DE DERO
          IF (BMIN(J).NE.BMAX(J)) THEN
      25 CONTINUE
              IF (B(J)*(1.+DER).GT.BMAX(J)) THEN
                  DER=-DER
              IF (B(J)*(1.+DER).LT.BMIN(J)) THEN
                  DER=DER/2.
              GOTO 25
C --          SE REPITE EL PROCESO PARA VER SI EL NUEVO VALOR
C --          DE B ESTA DENTRO DE LOS LIMITES ESTABLECIDOS
          ENDIF
          ENDIF
          ENDIF
          IF (B(J).NE.0.) THEN
              BN(J)=B(J)*(1.+DER)
          ELSE
              BN(J)=DER
          ENDIF
          CALL FUNC (BN,ZD)
          BN(J)=B(J)
          IF (B(J).NE.0.) THEN

```

```

        DENOM=B(J)*DER
    ELSE
        DENOM=DER
    ENDIF
    DO 30 I=1,N
30 P(I,J)=(ZD(I)-Z(I))/DENOM
20 CONTINUE
C ---          CALCULO DE LA MATRIZ A:(K X K ) Y DEL VECTOR G
    DO 40 I=1,K
    DO 40 J=1,K
    A(I,J)=0.D0
    DO 40 II=1,N
40 A(I,J)=A(I,J)+P(II,I)*P(II,J)
    DO 50 J=1,K
    G(J)=0.D0
    DO 50 I=1,N
50 G(J)=G(J)+(Y(I)-Z(I))*P(I,J)
C ---          ESCALADO DE LA MATRIZ A Y DEL VECTOR G
    DO 60 I=1,K
    DO 70 J=1,K
70 AC(I,J)=A(I,J)/(DSQRT(A(I,I))*DSQRT(A(J,J)))
60 GC(I)=G(I)/DSQRT(A(I,I))
C ---          CALCULO DEL FACTOR LAMBDA (FLA) SEGUN EL ORDEN
C ---          DE MAGNITUD DE LOS ELEMENTOS DE LA DIAGONAL
C ---          DE LA MATRIZ A
C ---          SOLO SE CALCULA EN LA PRIMERA ITERACION
C ---          SE ELIGE FLA DE MODO QUE SEA UN 1% DE LA MEDIA
C ---          DE LOS ELEMENTOS ED LA DIAGONAL
C ---          SE APLICA EL TEXT 1 A LAS NUEVAS ITERACIONES
C ---          FLA(IT)=FLA(IT-1)/FNU
    FLA=FLAO/FNU
    IF (FLA.LT.FLAMIN) FLA=FLAMIN
C ---          CALCULO DE LOS TERMINOS DE LA DIAGONAL DE LA
C ---          MATRIZ AC AC(I,I)=AC(I,I)+LAMBDA
90 DO 100 J=1,K
    AC(J,J)=1.D0+FLA
100 CONTINUE
C ---          RESOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES POR EL
C ---          METODO DE GAUSS-JORDAN UTILIZANDO LA TECNICA
C ---          DEL MAXIMO PIVOTE
    CALL GAUJO (AC,DELTA,GC)
C ---          LAS VARIACIONES DE LOS PARAMETROS SE ELMACENAN
C ---          EN EL VECTOR DELTA
    DO 110 J=1,K
110 DELTA(J)=DELTA(J)/DSQRT(A(J,J))
C ---          COMPROBACION DE QUE EL ANGULO GAMMA ES MENOR DE
C ---          90. SI NO, SE AUMENTA EL FACTOR LAMBDA
    CALL ANGULO (K,GAMMA)
    IF (GAMMA.GT.90.AND.FLA.LT.FLAMAX) THEN
        FLA=AMIN1(FLA*FNU,FLAMAX)
        GOTO 90
    ENDIF
C ---          CALCULO DE LOS NUEVOS PARAMETROS
115 DO 120 J=1,K
    BN(J)=B(J)+DELTA(J)*FK
120 BN(J)=AMAX1(BMIN(J),AMIN1(BN(J),BMAX(J)))
C ---          CALCULO DE LA NUEVA FUNCION OBJETO : PHI
    CALL FUNC (BN,Z)
    PH=0.D0
    DO 130 I=1,N
130 PH=PH+(Y(I)-Z(I))**2
    PHI(ITER)=PH

```

```

C --          COMPROBACION DE QUE LA NUEVA FUNCION ES MENOR
C --          QUE LA DE LA ITERACION ANTERIOR
          CALL TEST (K,ITER,ICON,PHI,NOTEXT,*90,*115,*180)
C --          COMPROBACION DE QUE SE HA ALCANZADO LA CONVERGENCIA
          IER=0
          DO 140 J=1,K
          EP=ABS(DELTA(J))/(TAU+ABS(BN(J)))
          IF (EP.GT.EPS) IER=IER+1
140 CONTINUE
          IERB=0
          DO 150 J=1,K
          IF (B(J).EQ.0) THEN
              DEN=1.0E-50
          ELSE
              DEN=B(J)
          ENDIF
          ER=ABS((BN(J)-B(J))/DEN)
          IF (ER.GT.ERROR/100.) IERB=IERB+1
150 CONTINUE
          DO 160 J=1,K
160 B(J)=BN(J)
          IF (IER.EQ.0.OR.IERB.EQ.0) THEN
C --          EL ALGORITMO HA CONVERGIDO
              ICON=0
              IF (FLA.EQ.FLAMAX) ICON=3
          ELSE
C --          NO SE HA ALCANZADO LA CONVERGENCIA
              IF (ITER.LE.98) THEN
                  FLAO=FLA
                  CALL SALIDA (ITER,PH,B,IFINAL,ICON)
C --          SE INICIA UN NUEVO TANTEO
                  GOTO 200
              ENDIF
              ICON=1
          ENDIF
180 IFINAL=1
          CALL SALIDA (ITER,PH,B,IFINAL,ICON)
          RETURN
          END
C
          SUBROUTINE TEST (K,ITER,ICON,PHI,NOTEXT,*,*,*)
          COMMON/ANGLE/G(51),DELTA(50)
          COMMON/LAMBDA/FLA,FLAO,FLAMIN,FLAMAX,FNU,FK
C
          DOUBLE PRECISION PHI(0:100),G
          IF (PHI(ITER).GT.PHI(ITER-1)) THEN
C --          NO HA DISMINUIDO LA FUNCION OBJETO
              IF (NOTEXT.EQ.1) THEN
C --          SE APLICA EL TEST NO 2 FLA(IT)=FLA(IT-1)
                  FLA=FLAO
                  NOTEXT=NOTEXT+1
                  RETURN 1
              ELSE
C --          SE APLICA EL TEST NO 3 FLA(IT)=FLA(IT-1)*FNU
                  FLA=FLA*FNU
                  IF (FLA.LE.FLAMAX) RETURN 1
C --          SE APLICA EL TEST NO 3 MODIFICADO
                  CALL ANGULO (K,GAMMA)
                  IF (GAMMA.GT.45.OR.FK.LT.8.0E-4) THEN
C --          EL ALGORITMO NO CONVERGE
                      ICON=2
                      RETURN 3
                  ENDIF
              ENDIF
          ENDIF

```

```

      ELSE
C ---      NO SE AUMENTA LAMBDA Y SE DISMINUYE FK
          FK=FK/2.
          RETURN 2
          ENDIF
      ENDIF
C ---      SE CONTINUA CON OTRA ITERACION
      ENDIF
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE ANGULO (K,GAMMA)
      COMMON/ANGLE/G(51),DELTA(50)
      DOUBLE PRECISION G
C ---      CALCULO DEL ANGULO GAMMA
      PI=3.141592654
      RNUM=0.
      DMOD=0.
      GMOD=0.
      DO 10 J=1,K
      RNUM=RNUM+DELTA(J)*G(J)
      DMOD=DMOD+DELTA(J)**2
      GMOD=GMOD+G(J)**2
10 CONTINUE
      DMOD=SQRT(DMOD)
      GMOD=SQRT(GMOD)
      IF (DMOD.EQ.0.OR.GMOD.EQ.0.) THEN
          COSGAM=0.
      ELSE
          COSGAM=RNUM/(DMOD*GMOD)
      ENDIF
      GAMMA=ACOS(COSGAM)
      GAMMA=GAMMA*180./PI
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE SALIDA (ITER,PH,B,IFINAL,ICON)
C
      COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
      COMMON/VARIA2/Y(100),Z(100)
      COMMON/PARAM2/BMIN(50),BMAX(50)
      CHARACTER FORM*80,TABLA*140
      DIMENSION ER(101),B(50)
      DOUBLE PRECISION PH
C
C
C ---      DEFINICION DE LOS FORMATOS A UTILIZAR
      IF (NX.EQ.1) THEN
          FORM='(8X,I2,7X,3(1PE10.3,5X),0PF7.2)'
          TABLA='(///5X,"CASO NO.",9X,"X",12X,"Y OBS",9X,"Y PRED",9X,
1 "ERROR"/)'
      ELSE IF (NX.EQ.2) THEN
          FORM='(8X,I2,8X,4(1PE10.3,5X),0PF7.2)'
          TABLA='(///5X,"CASO NO.",8X,"X1",13X,"X2",12X,"Y OBS",9X,
1 "Y PRED",9X,"ERROR"/)'
      ELSE IF (NX.EQ.3) THEN
          FORM='(8X,I2,7X,5(1PE10.3,5X),0PF7.2)'
          TABLA='(///5X,"CASO NO.",8X,"X1",13X,"X2",13X,"X3",12X,
1 "Y OBS",9X,"Y PRED",9X,"ERROR"/)'
      ELSE IF (NX.EQ.4) THEN
          FORM='(8X,I2,7X,6(1PE10.3,5X),0PF7.2)'
          TABLA='(///5X,"CASO NO.",8X,"X1",13X,"X2",13X,"X3",13X,"X4",

```

```

1 12X,"Y OBS",9X,"Y PRED",9X,"ERROR"/)
ELSE IF (NX.EQ.5) THEN
  FORM='(8X,I2,7X,7(1PE10.3,3X),0PF7.2)'
  TABLA='(///5X,"CASO NO.",8X,"X1",11X,"X2",11X,"X3",11X,"X4",
1 11X,"X5",10X,"Y OBS",7X,"Y PRED",7X,"ERROR"/)
ELSE IF (NX.EQ.6) THEN
  FORM='(6X,I2,5X,8(1PE10.3,2X),0PF7.2)'
  TABLA='(///3X,"CASO NO.",6X,"X1",10X,"X2",10X,"X3",10X,"X4",
1 10X,"X5",10X,"X6",9X,"Y OBS",6X,"Y PRED",6X,"ERROR"/)
ENDIF
C
SCUAD=PH
WRITE(2,200) ITER,PH,(B(J),J=1,K)
200 FORMAT(5X,I2,6X,1PE9.2,1X,8(4X,1PE10.3)/8(4X,1PE10.3))
C -- SI IFINAL = 1 SE DEVUELVE EL CONTROL
IF (IFINAL.EQ.0) RETURN
WRITE(2,*)
IF (ICON.EQ.1) THEN
  WRITE(2,*) ***** NO CONVERGE EN 100 ITERACIONES *****
ELSE IF (ICON.EQ.2) THEN
  WRITE(2,*) ***** EL ALGORITMO NO FUNCIONA *****
ELSE IF (ICON.EQ.3) THEN
  WRITE(2,*)** EL ALGORITMO CONVERGE CON UN FACTOR LAMBDA ALTO*
ENDIF
WRITE(2,300)
300 FORMAT(///28X,'***** RESULTADO DEL AJUSTE *****//)
DO 10 J=1,K
10 WRITE(2,100)J,B(J)
100 FORMAT(25X,'##### B(',I2,') = ',1PE12.5,' #####')
ERT=0.
IF (NX.NE.0) THEN
  WRITE(2,12)
12 FORMAT (///'CASO NO.',6X,'X1',13X,'X2',13X,
1'Y OBS',9X,'Y PRED',9X,'ERROR'/)
ELSE
  WRITE(2,400)
400 FORMAT(///'ECUACION',11X,'Y OBS',10X,'RESIDUO',10X,'ERROR'/)
ENDIF

DO 20 I=1,N
IF (Y(I).EQ.0.) THEN
  ER(I)=(Z(I)-Y(I))
ELSE
  ER(I)=(Z(I)-Y(I))/Y(I)*100.
ENDIF
IF (NX.NE.0) THEN
  WRITE(2,13) I,(X(JJ,I),JJ=1,NX),Y(I),Z(I),ER(I)
13 FORMAT (3X,I2,4X,4(1PE10.3,5X),0PF7.2)
ELSE
  WRITE(2,600)I,Y(I),Z(I),ER(I)
600 FORMAT(8X,I2,7X,2(1PE10.3,5X),E8.1)
ENDIF
ERT=ERT+ABS(ER(I))
20 CONTINUE
ERM=ERT/N
WRITE(2,700) ERM
700 FORMAT(///25X,'##### ERROR MEDIO = ',F7.2,' #####')
RETURN
END
C
SUBROUTINE VECTOR
COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM

```

```

COMMON/MATRIZ/C(51,51),E(51),XX(50)
DOUBLE PRECISION C,E
C
WRITE(2,*) '***** SOLUCION DEL SISTEMA *****'
DO 5 I=1,N
5 WRITE(2,200)(C(I,J),J=1,N),E(I)
200 FORMAT(10X,G11.4,4X,T25,G11.4,4X,T40,G11.4,4X,T55,G11.4,4X,T70,
1 G11.4)
DO 10 J=1,N
10 WRITE(2,100)J,XX(J)
100 FORMAT(25X,'***** X('I2,') = ',IPE11.4)
RETURN
END
C
SUBROUTINE GAUJO (CL,XX,EL)
C
COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
DOUBLE PRECISION CL(51,51),EL(51)
DOUBLE PRECISION C(51,51),E(51),PIVOT,DET
DIMENSION JPIV(50),IPIV(50),XX(50)
C
C -- LA MATRIZ DE LOS COEFICIENTES Y EL VECTOR DE
C -- LOS TERMINOS INDEPENDIENTES SE ALMACENAN EN
C -- LAS VARIABLES C Y E PARA EFECTUAR LA REDUCCION
C -- DE LOS MISMOS SIN ALTERAR LOS VALORES SUMINIS-
C -- TRADOS POR EL PROGRAMA DE LLAMADA :CL Y EL
DO 5 I=1,K
DO 15 J=1,K
15 C(I,J)=CL(I,J)
E(I)=EL(I)
5 CONTINUE
PIVOT=0.D0
DET=1.D0
C -- CALCULO DEL MAXIMO COEFICIENTE QUE SE ALMACENA
C -- EN LA VARIABLE PIVOT,OCUPA LA POSICION(IFIL,JCOL)
DO 10 KK=1,K
DO 20 I=1,K
DO 20 J=1,K
C -- SE SIGUEN BUSCANDO LOS SIGUIENTES ELEMENTOS
C -- PIVOTANTES EXCLUYENDO LAS FILAS Y COLUMNAS
C -- DONDE YA SE ENCONTRARON LOS ANTERIORES
DO 25 JJ=1,KK-1
25 IF (J.EQ.JPIV(JJ).OR.I.EQ.IPIV(JJ)) GOTO 20
IF (DABS(C(I,J)).GT.DABS(PIVOT)) THEN
PIVOT=C(I,J)
IFIL=I
JCOL=J
ENDIF
20 CONTINUE
IPIV(KK)=IFIL
JPIV(KK)=JCOL
C -- NORMALIZACION DE LA FILA CON MAYOR COEFICIENTE
DO 30 J=1,K
30 C(IFIL,J)=C(IFIL,J)/PIVOT
C(IFIL,JCOL)=1.D0
E(IFIL)=E(IFIL)/PIVOT
C -- REDUCCION DE LAS FILAS DE LA MATRIZ
DO 40 I=1,K
IF (I.EQ.IFIL) GOTO 40
CIFJC=C(I,JCOL)
DO 50 J=1,K
50 C(I,J)=C(I,J)-CIFJC*C(IFIL,J)

```

```

      C(I,JCOL)=0.D0
      E(I)=E(I)-CIFJ/C*E(IFIL)
40  CONTINUE
C —           EL VALOR ABSOLUTO DEL DETEMINANTE DE LA MA-
C —           TRIZ DE LOS COEFICIENTES SE ALMACENA EN DET
      DET=DET*PIVOT
      PIVOT=0.D0
10  CONTINUE
C —           LA SOLUCION DEL SISTEMA SE ALMACENA EN XX
      DO 60 I=1,K
      XX(JPIV(I))=E(IPIV(I))
60  CONTINUE
      RETURN
      END
C
C SUBROUTINE FUNC (B,Z)
C
COMMON/VARIA1/X(6,100),N,K,NX,YE(100),NOPTIM
DIMENSION B(50),Z(100)
DO 10 I=1,N
C   Z(I)=1.-(B(1)*EXP(X(1,I)*B(2))+B(3)*EXP(X(1,I)*B(4))+B(5)*EXP(
C 1  B(6)*X(1,I)))
C   Z(I)=1/(1/(B(1)*X(1,I))+1/(B(2)*X(1,I)**B(3)))
C   Z(I)=B(1)*X(1,I)**B(2)/(1.+B(3)*X(1,I)**B(4)+B(5)*X(2,I)**B(6)
C 1**B(6))
C   Z(I)=B(1)*X(1,I)/(1.+B(2)*X(1,I))
      Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(3,I)+
1B(5)*X(1,I)*X(2,I)+B(6)*X(1,I)*X(3,I)+B(7)*X(2,I)*X(3,I)+
1B(8)*X(1,I)*X(2,I)*X(3,I)
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(3,I)+B(5)*
C 1X(4,I)+B(6)*X(1,I)*X(2,I)+B(7)*X(1,I)*X(3,I)+B(8)*X(1,I)
C 1*X(4,I)+B(9)*X(2,I)*X(3,I)+B(10)*X(2,I)*X(4,I)+B(11)*X(3,I)*
C 1X(4,I)+B(12)*X(1,I)**2.+B(13)*X(2,I)**2.+B(14)*X(3,I)
C 1**2.+B(15)*X(4,I)**2.
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)
C 1+B(4)*X(1,I)**2.
C 1+B(5)*X(2,I)*X(3,I)+B(6)*X(3,I)*X(4,I)
C 1+B(6)*X(1,I)**2+B(7)*X(2,I)**2+B(8)*X(3,I)**2+B(9)*X(4,I)**2
C 1+B(6)*X(4,I)**2.
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(3,I)+B(5)*
C 1X(4,I)+B(6)*X(1,I)*X(4,I)+B(7)*X(1,I)**2.+B(8)*X(4,I)**2.
C 1+B(9)*X(1,I)*X(2,I)*X(3,I)+B(10)*X(1,I)*X(3,I)*X(4,I)
C   Z(I)=B(1)*X(1,I)
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(3,I)+B(4)*X(2,I)*X(3,I)
C 1+B(5)*X(2,I)*X(4,I)+B(6)*X(2,I)*X(3,I)*X(4,I)
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)*X(4,I)
C 1+B(7)*X(1,I)**2
C 1+B(8)*X(2,I)**2
C 1+B(9)*X(3,I)**2
C 1+B(10)*X(4,I)**2
C   Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(1,I)*X(2,I)
C 1+B(5)*X(3,I)+B(6)*X(1,I)*X(3,I)+B(7)*X(2,I)*X(3,I)
C 1+B(8)*X(1,I)*X(2,I)*X(3,I)+B(9)*X(4,I)+B(10)*X(1,I)*X(4,I)
C 1+B(11)*X(2,I)*X(4,I)+B(12)*X(1,I)*X(2,I)*X(4,I)
C 1+B(13)*X(3,I)*X(4,I)+B(14)*X(1,I)*X(3,I)*X(4,I)
C 1+B(15)*X(2,I)*X(3,I)*X(4,I)
C 1+B(16)*X(1,I)*X(2,I)*X(3,I)*X(4,I)
C   Z(1)=-23.2028*B(1)
C   Z(2)=-5.0*B(4)+7.0*B(3)*B(4)+4.5*B(3)
C   Z(3)=4.5*B(2)+7.0*B(2)*B(4)-12.1996*B(3)
C   Z(4)=-5.0*B(2)+7.0*B(2)*B(3)
C   Z(I)=B(1)*(1-(1-B(2)*X(1,I))**3)+B(3)*(1-EXP(-B(4)*(X(1,I)-0.5)))

```

```
C  Z(I)=B(1)*(((1.+B(2)*X(1,I))**(B(3)))-1.)
C  Z(I)=B(1)*EXP(-B(3)/X(1,I))*EXP(B(2)/X(1,I))
C  Z(I)=B(1)*EXP(-B(2)/(X(1,I)**.666))
C  Z(I)=B(1)*X(1,I)+B(2)*X(2,I)
C  Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(3,I)+B(5)*X(1,I)*X(2,I)
C  1+B(6)*X(1,I)*X(3,I)+B(7)*X(2,I)*X(3,I)+B(8)*X(1,I)*X(2,I)*X(3,I)
C  1+B(9)*X(1,I)**2+B(10)*X(2,I)**2+B(11)*X(3,I)**2
C  Z(I)=B(1)+B(2)*X(1,I)+B(3)*X(2,I)+B(4)*X(3,I)+B(5)*X(2,I)*X(3,I)
C  1+B(6)*X(1,I)**2+B(7)*X(2,I)**2+B(8)*X(3,I)**2
  Z(I)=Z(I)/YE(I)
10 CONTINUE
  RETURN
  END
```

10.- BIBLIOGRAFIA

- Akhnazarova, S.; Kafarov, V.; "*Experiment optimization in Chemistry and Chemical Engineering*", Ed. Mir Publishers, 1982.
- Bandeira, J.; Ben Taarit, Y.; *Appl. Catal.*, **62**, 309 (1990).
- Barrer, R. M.; *Chem. Ind. (Londres)*, 1203 (1968).
- Barri, S. A. I.; Smith, G. W.; White, D.; Young, D.; *Nature*, **312**, 533 (1984).
- Bermúdez, J. P.; *Métodos de difracción de rayos X. Principios y aplicaciones*. Ed. Pirámide, Madrid, 1981.
- Bessel, S.; Seddon, D.; *J. Catal.*, **195**, 270 (1987).
- Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D. D.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**(4), 431-480, (1989-90).
- Blanes, J.; *Tesina de Licenciatura*, Dpto. Ingeniería Química, Univ. Complutense de Madrid, 1982.
- Boucher, J. F. y col.; *Oil & Gas Journal*, **80**(13), 84 (1982).
- Box, E. P.; Wilson, K. B.; *J. Royal Statis. Soc.*, **XIII**(1), 1 (1951).
- Bragin, O. V.; Shpiro, E. S.; Preobrazhensky, A. V.; Isaev, S. A.; Vasina, T. V.; Dyusenbina, B. B.; Antoshin, G. V.; Minachev, Kh. M.; *Appl. Catal.*, **27**, 219 (1986).

- Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves*, Ed John Wiley, Nueva York (1974).
- Buckles, G. J.; Hutchings, G. J.; *J. Catal.*, **151**, 33 (1995).
- Chen, N. Y.; Schlenker, J. L.; Garwood, W. E.; Kokotailo, G. T.; *J. Catal.*, **86**, 24 (1984).
- Chen, N. Y.; Yan, T. Y.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 151 (1986).
- Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 185-264 (1986).
- Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Heck, R. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 706 (1987).
- Chen, N. Y.; Degnan, T. F.; *Chem. Eng. Prog.*, **84**(2), 32 (1988).
- Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G.; *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Ed. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1989.
- Chessik, J. J.; Zettlemyer, A. C.; *J. Phys. Chem.*, **62**, 1217 (1958).
- Cid, R.; Pechi, G.; *Appl. Catal.*, **14**, 15-21 (1985).
- Corma, A.; *XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. I, Segovia, 6-10 de Julio, 1992.
- Csicsery, S. M.; *J. Catal.*, **17**, 207 (1970a).
- Csicsery, S. M.; *J. Catal.*, **17**, 323 (1970b).
- Dejaifve, P.; Vadrine, J. C.; Bolis, V.; Derouane, E. G.; *J. Catal.*, **63**, 331 (1980).
- Dejaifve, P.; Aroux, A.; Gravelle, P. C.; Vadrine, J. C.; Gavelica, Z.; Derouane, E. G.; *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).

- Derouane, E. G.; André, J. M.; Lucas, A. A.; *Chem. Phys. Letters*, **137**, p. (1987).
- Derouane, E. G.; Nagy, J. B.; *Chem. Phys. Letters*, **137**, 341 (1987).
- Derrien, M. L.; Andrews, J. W.; Bonnifay, P.; Leonard, J.; *Chem. Eng. Prog.* **70**(1), 74 (1974).
- Derrien, M.; *Ingeniería Química*, **174**, 23 (1983).
- Doolan, P. C.; Pujado, P. R.; *Hydrocarbon Processing*, **68**(9), 72 (1989).
- Dwyer, F. G.; Jenkins, E. E.; *U.S. Pat. 3.941.871*, Mar. 2 (1976).
- Eisenman, G.; *The Glass Electrode*; Ed. Interscience, Nueva York (1971).
- Engelen, C. W. R.; Wolthuizen, J. P.; Van Hoof, J. H. C.; *Appl. Catal.*, **19**, 153 (1985).
- Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A.; *Zeolites*, **8**, 268-272 (1988).
- Garwood, W. E.; "Conversion of C₂-C₁₀ to Higher Olefins Over Synthetic Zeolite ZSM-5", *Prep. Div. of Petrol. Chem.*, ACS, Symp. Ser, **27**(2), 563 (1982).
- Garwood, W. E.; "Conversion of C₂-C₁₀ to Higher Olefins Over Synthetic Zeolite ZSM-5", *Prep. Div. of Petrol. Chem.*, ACS, Symp. Ser, **218**, 383 (1982).
- Ghosh, A. K.; Kydd, R. A.; *Zeolites*, **10**, 766-771 (1990).
- Giannetto, G.; Monque, R.; Galiasso, R.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**(2), 271 (1994).
- Gnep, N. S.; Doyemet, J. Y.; Seco, A. M.; Ramoa, F.; Guisnet, M.; *Appl. Catal.*, **35**, 93 (1987).

- Gnep, N. S.; Doyemet, J. Y.; Seco, A. M.; Ramoa, F.; Guisnet, M.; *Appl. Catal.*, **43**, 155 (1988).
- Gnep, N. S.; Doyemet, J. Y.; Guisnet, M.; *J. Mol. Catal.*, **45**, 281 (1988).
- Gnep, N. S.; Doyemet, J. Y.; Guisnet, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **46**, 153 (1989).
- Guisnet, M.; Gnep, N. S.; Alario, F.; *Appl. Catal.*, **89**, 1 (1992).
- Guisnet, M.; Gnep, N. S.; Aittaleb, D.; Doyemet, J. Y.; *Appl. Catal.*, **87**, 255 (1992).
- Haag, W. O.; Dessau, R. M.; *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*; Berlín, Dechema, Frankfurt, Vol. 2, 305 (1984).
- Harris, J. L.; Krisko, N.; Wang, X. M.; *Appl. Catal.*, **83**, 59-74 (1992).
- Hatch, L. F.; Matar, S.; *Hydrocarbon Processing*, **57**(1), 135 (1978).
- Hatch, L. F.; Matar, S.; *Hydrocarbon Processing*, **57**(1), 129 (1978).
- Hatch, L. F.; Matar, S.; *Hydrocarbon Processing*, **57**(11), 291 (1978).
- Hatch, L. F.; Matar, S.; *Hydrocarbon Processing*, **58**(1), 189 (1979).
- Hoffman, H. L.; *Hydrocarbon Processing*, **67**(2), 41 (1988).
- Hölderich, W.; Hesse, M.; Nädumann, F.; *Angw. Chemie*, **27**(2), 226-246 (1988).
- Iglesia, E.; Baumgartner, J. E.; Price, G. L.; *J. Catal.*, **134**, 549 (1992).
- Ipatieff, V. N.; *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 684 (1976).

- Inui, T.; Okazumi, F.; *J. Catal.*, **90**, 366 (1984).
- Inui, T.; Makino, Y.; Okazumi, F.; Miyamoto, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571 (1986).
- Inui, T.; Makino, Y.; Okazumi, F.; Nagano, S.; Miyamoto, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 647 (1987).
- Inui, T.; Nagata, H.; Matsuda, H.; Kim, J. B.; Ishihara, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 995 (1992).
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a Ed., Vol. 3, Ed. John Wiley & Sons, N. Y., 1981.
- Kitagawa, H.; Sendoda, Y.; Ono, Y.; *J. Catal.*, **101**, 12 (1986).
- Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M.; *Nature*, **272**, 437 (1978a).
- Kokotailo, G. T.; Chu, P.; Lawton, S. L.; Meier, W. M.; *Nature*, **275**, 119 (1978b).
- Kokotailo, G. T.; Meier, W. M.; *Chem. Soc. Spec. Publ.*, **33**, 133 (1980).
- Kokotailo, G. T.; Schlenker, J. L.; Dwyer, F. G.; Valyocsik, E. W.; *Zeolites*, **5**, 349 (1985).
- Kwak, B. S.; Sachtler, W. M. H.; Haag, W. O.; *J. Catal.*, **149**, 465 (1994).
- Le Van Mao, R.; Yao, J.; *Appl. Catal.*, **79**, 77 (1991).
- Le Van Mao, R.; Dufresne, L.; *Appl. Catal.*, **52**, 175 (1989).

- Lukyanov, D. B.; Gnep, N. S.; Guisnet, M. R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 516-523 (1995).
- Mank, L.; Minkkinen, A.; Shaddick, J.; *Hydrocarbon Tech. Int.*, **69** (1992).
- Marquardt, D. W.; *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**(2), 471-481 (1963).
- Matar, S.; Mirbach, M. J.; Tayim, H. A.; *Catalysis in Petrochemical Processes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1989.
- Maxwell, I. E.; *Catalysis Today*, **1**, 385-413 (1987).
- Meier, W. E.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, Int. Zeolite Assoc., Polycristal Book Service, Pittsburgh (1978).
- Meier, W. E.; *Z. Kristallogr.*, **115**, 439 (1979).
- Meisel, S. L. y col.; "Hydrocarbon Conversion and Synthesis over ZSM-5 Catalysts", Adv. Catal. Chem. II Symp., Salt Lake City, Mayo 1982.
- Meitzner, G. D.; Iglesia, E.; Baumgartner, J. E.; Huang, E. S.; *J. Catal.*, **140**, 209 (1993).
- Meriaudeau, P.; Sapaly, G.; Naccache, C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1423 (1989).
- Meriaudeau, P.; Naccache, C.; *J. Mol. Catal.*, **50**, L7 (1987).
- Meriaudeau, P.; Naccache, C.; *J. Mol. Catal.*, **59**, L31 (1990).
- Mole, T.; Anderson, J. R.; Green, G.; *Appl. Catal.*, **17**, 145 (1985).
- Moncó, G.; *Tesis Doctoral*, Dpto. de Ingeniería Química, Univ. Complutense de Madrid, 1990.

- Mowry, J. R.; Anderson, R. F.; Johson, J. A.; *Oil & Gas Journal*, Dec. 2 (1985).
- Obenaus, F. y col.; *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem*, **33**(6), 271 (1980).
- Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1251 (1971).
- Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960 (1973).
- Ono, Y.; Kitagawa, H.; Sendoda, Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**(9), 2913 (1987).
- Ono, Y.; Adachi, H.; Sendoda, Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 109 (1988).
- Ono, Y.; Nakatani, H.; Kitagawa, H.; Suzuki, E.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, 279 (1989).
- Ono, Y.; Kanae, K.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **87**(4), 663 (1991a).
- Ono, Y.; Kanae, K.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **87**(4), 669 (1991b).
- Ono, Y.; Kanae, K.; Osako, K; Nakashiro, K.; *Materials Research Society, Symposium Proceedings*, Vol. 233, 1-3 Mayo (1991c).
- Ono, Y.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**(3), 179-226 (1992).
- Plank, C. J.; Rosinski, E. J.; Honthorne, M. P.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**, 165 (1964).
- Poustma, M. L.; "*Zeolite Chemistry and Catalysis*", Ed. J. A. Rabo, 488. Amer. Soc. Washington D. C., 1976.

- Quann, R. J.; Green, L. A.; Tabak, S. A.; Krambeck, F. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 565 (1988).
- Ramõa, F.; *XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. I, Segovia, 6-10 de Julio, 1992.
- Rao, V. U. S.; Gormley, R. J.; *Hydrocarbon Processing*, **59**(11), 139 (1980).
- Reschetilowski, W.; Mroczek, U.; Steinberg, K.-H.; Wendlandt, K.-P.; *Appl. Catal.*, **78**, 257 (1991).
- Rohrman, A. C.; La Pierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Wood, J. D.; Valyocsik, E. W.; Rubin, M. K.; Higgins, J. B.; Rohrbaugh, W. J.; *Zeolites*, **5**, 352 (1985).
- Rollman, L. D.; Walsh, D. E.; *Prog. Catal. Deactiv.*, Nighoff, La Haya, 1982.
- Roosen, N. G.; Orioux, A.; Andrews, J.; *Dewitt's Petrochemical Review Meeting*, Houston, TX (1989).
- Ruthven, T. H.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, 1984.
- Scharfe, G.; *Hydrocarbon Processing*, **52**(4), 171 (1973).
- Schlenker, J. L.; Rohrbaugh, W. J.; Chu, P.; Valyocsik, E. W.; Kokotailo, G. T.; *Zeolites*, **5**, 355 (1985).
- Scurrrell, M. S.; *Appl. Catal.*, **32**, 1 (1987).
- Seddon, D.; *Catal. Today*, **6**(3), 351-372 (1990).
- Sendoda, Y.; Ono, Y.; *Zeolites*, **8**, 101 (1988).

-
- Serrano, D. P.; *Tesis Doctoral*, Dpto. Ingeniería Química, Univ. Complutense de Madrid, 1990.
 - Shigeishi, R.; Garforth, A.; Harris, I.; Dwyer, J.; *J. Catal.*, **130**, 423 (1991).
 - Sirokman, G.; Sendoda, Y.; Ono, Y.; *Zeolites*, **6**, 299 (1986).
 - Tabak, S. A.; *AIChE Nat. Meet.*, Philadelphia, Agosto 1984.
 - Tomas, F.; Aranguren, A.; *Ing. Química*, 151-156, Mayo (1988).
 - Uguina, M.A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; Van Grieken, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1875-1880 (1992).
 - Uguina, M.A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 49-55 (1993).
 - Uguina, M.A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71**, 558-563 (1993).
 - Uguina, M.A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; Valverde, J. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 26-31 (1994).
 - Ullmann, F.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a Ed., 1985.
 - Venuto, P. B.; *Advance in Catal.*, **18**, 259 (1968).
 - Venuto, P. B.; *Chem. Tech.*, **1**, 265 (1971).
 - Welner, P. C.; Egloff, P.; *Pet. Process.*, **3**, 585 (1948).
 - Yao, J.; Le Van Mao, R.; Dufresne, L.; *Appl. Catal.*, **65**, 175 (1990).