

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



HIDROISOMERIZACION DE n-DECANO CON
CATALIZADORES Ni/ZSM-5

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta:

ARACELI RODRIGUEZ RODRIGUEZ

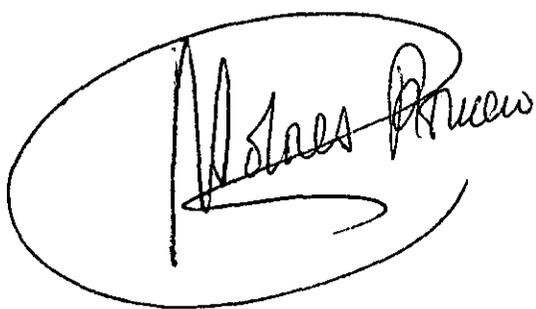


MADRID, 1996

D^a. MARIA DOLORES ROMERO DIAZ, PROFESORA 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 "*Hidroisomerización de n-decano con catalizadores Ni/ZSM-5*", constituye la Memoria que presenta la licenciada D^a. Araceli Rodríguez Rodríguez para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizado en los Laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense bajo mi dirección.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Madrid, a veinticinco de enero de mil novecientos noventa y seis,

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval. The signature is written in a cursive style and appears to read "M. Dolores Romero Díaz".

M. Dolores Romero Díaz

A mis padres, a mi esposo y a mi hija

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 de la profesora Dra. Dña. María Dolores Romero Díaz, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por la paciencia, estímulo y consejos que de ella he recibido.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química tanto por la inestimable ayuda que de ellos he recibido como por los buenos momentos vividos con ellos durante la realización de este trabajo.

Conste también mi agradecimiento al Claustro de Profesores y al Personal Laboral de la Facultad de Ciencias Químicas a quienes debo mi formación científica y técnica.

Por último, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos familiares, amigos y compañeros por el apoyo continuo que de ellos he recibido durante la realización de esta investigación y redacción de la presente memoria.

Madrid, Enero 1996

ÍNDICE

1.RESUMEN	1
2.INTRODUCCIÓN	9
2.1 GENERALIDADES	11
2.2 PROCESOS DE HIDROISOMERIZACIÓN	19
2.3 CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE HIDROISOMERIZACIÓN ...	24
2.3.1 Función ácida	24
<i>i) Estructura, propiedades y clasificación de las zeolitas</i>	24
<i>ii) Zeolita ZSM-5</i>	30
2.3.2 Función hidrogenante-deshidrogenante	34
2.3.3 Relación centros metálicos/centros ácidos	35
2.4 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES	37
<i>i) Introducción del compuesto precursor</i>	37
<i>ii) Tratamiento de preactivación</i>	40
<i>iii) Tratamiento de activación</i>	41
2.5 MECANISMO DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES	43
2.6 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	49
3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	51
3.1 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE GASES	53

3.2 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE n-DECANO	55
3.3 SISTEMA DE REACCIÓN Y CONTROL DE LA TEMPERATURA	55
3.4 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS Y CONTROL DE PRESIÓN	57
4.MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	59
4.1 PRODUCTOS EMPLEADOS	61
4.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	61
4.2.1 Síntesis de la zeolita ZSM-5	62
4.2.2 Incorporación de la función ácida	63
4.2.3 Incorporación de la función hidrogenante	64
a) <u>Mezcla física</u>	64
b) <u>Impregnación</u>	64
c) <u>Intercambio iónico en fase acuosa</u>	65
d) <u>Intercambio iónico en estado sólido</u>	66
4.2.4 Reducción	67
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	67
4.3.1 Difracción de Rayos-X	67
i) <i>Cristalinidad de las zeolitas</i>	68
ii) <i>Identificación de especies cristalinas</i>	68
4.3.2 Absorción Atómica	69
4.3.3 Microscopía electrónica	71
i) <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	71
ii) <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	72
4.3.4 Termogravimetría	72
4.3.5 Desorción Térmica Programada	74
4.3.6 Reducción Térmica Programada	78
4.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	79

4.4 PROCEDIMIENTO	81
4.4.1 Variables de operación	81
4.4.2 Reacción de reducción del metal en el catalizador	85
4.4.3 Reacción de hidroisomerización	86
5.RESULTADOS	87
5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS	90
5.1.1 Selección de las condiciones de operación	90
i) <i>Selección de la temperatura</i>	90
ii) <i>Selección de la presión</i>	91
iii) <i>Selección del tiempo espacial</i>	
<i>y de la relación molar $H_2/n-C_{10}$</i>	91
5.1.2 Reproducibilidad	91
5.2 CATALIZADORES PREPARADOS POR MEZCLA FÍSICA	92
5.2.1 Relación centros metálicos/centros ácidos	92
5.3 CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IÓNICO	92
5.3.1 Intercambio iónico en fase acuosa	92
5.3.2 Intercambio iónico en estado sólido	92
5.4 CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACIÓN	93
5.4.1 Reproducibilidad del método de preparación	93
5.4.2 Selección de las condiciones de preparación	93
i) <i>Selección del precursor de la función metálica</i>	93
ii) <i>Selección de las condiciones de secado</i>	93
- Velocidad de calefacción	94
- Temperatura	94
- Tiempo	94
iii) <i>Selección de las condiciones de calcinación</i>	94
- Temperatura	94
- Velocidad de calefacción	94
- Tiempo	95

<i>iv) Selección de las condiciones de reducción</i>	95
- Temperatura	95
- Caudal de hidrógeno	95
- Tiempo	95
- Presión	95

5.4.3 Influencia de la relación

centros metálicos/centros ácidos	96
--	----

6. DISCUSIÓN 7

6.1 EXPERIMENTOS PREVIOS 130

6.1.1 Selección de las condiciones de operación 130

<i>i) Selección de la temperatura</i>	130
---	-----

<i>ii) Selección de la presión</i>	131
--	-----

iii) Selección del tiempo espacial y

<i>de la relación molar $H_2/n-C_{10}$</i>	134
---	-----

6.1.2 Reproducibilidad 138

6.2 CATALIZADORES PREPARADOS POR MEZCLA FÍSICA 139

6.2.1 Relación centros metálicos/ centros ácidos 139

<i>i) Influencia de la relación Si/Al</i>	139
---	-----

<i>ii) Influencia del contenido de metal</i>	142
--	-----

6.3 CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IÓNICO 148

6.3.1 Intercambio iónico en fase acuosa 148

6.3.2 Intercambio iónico en estado sólido 151

6.4 CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACIÓN 166

6.4.1 Reproducibilidad del método de preparación 168

6.4.2 Selección de las condiciones de preparación 168

<i>i) Selección del precursor de la función metálica</i>	170
--	-----

<i>ii) Selección de las condiciones de secado</i>	182
---	-----

- Velocidad de calefacción	183
--------------------------------------	-----

- Temperatura	185
-------------------------	-----

- Tiempo	186
iii) Selección de las condiciones de calcinación	186
- Temperatura	189
- Velocidad de calefacción	197
- Tiempo	199
iv) Selección de las condiciones de reducción	201
- Temperatura	201
- Caudal de hidrógeno	203
- Tiempo	205
- Presión	208
6.4.3 Influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos	209
7.CONCLUSIONES	225
8.RECOMENDACIONES	231
9.APÉNDICE	235
9.1 MÉTODOS ANALÍTICOS	237
9.1.1 Productos gaseosos	237
9.1.2 Productos líquidos	239
9.2 CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	241
9.3 PROGRAMA DE CALCULO	246
10. BIBLIOGRAFÍA	275

1.RESUMEN

1. RESUMEN

La investigación motivo del presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se viene desarrollando desde hace algunos años en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre aplicaciones de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 y metales.

En esta memoria se informa de los resultados alcanzados al modificar el método de preparación de un catalizador constituido por zeolita ZSM-5 y níquel, cuya actividad catalítica se ha ensayado en la hidroisomerización de n-decano.

La hidroisomerización catalítica de hidrocarburos tiene como objeto transformar las parafinas lineales de las fracciones petrolíferas en productos más ramificados, con miras a mejorar propiedades físicas tales como punto de fusión, viscosidad, etc. para su utilización fundamentalmente en aceites lubricantes, mejora del índice de octano en gasolinas u obtención de combustibles (gasolina, diesel, keroseno).

Los catalizadores más utilizados en los procesos de hidroisomerización poseen dos funciones: una función hidrogenante-deshidrogenante, generalmente un metal de transición del grupo VIII en

estado metálico, que a través de intermedios olefínicos, inicia y termina la reacción y una función ácida generalmente aportada por un soporte (alúmina, zeolitas, etc.) que presentan átomos de Al electrodeficientes que le permiten actuar como centros ácidos Lewis, que promueve las reacciones de hidroisomerización y craqueo mediante la formación de carbocationes. La relación entre el número de centros metálicos y ácidos en estos catalizadores bifuncionales, así como su dispersión relativa determinan de forma decisiva el comportamiento del catalizador.

El método de preparación de un catalizador bifuncional es tan importante como la propia composición química, determinando ambas las características del mismo. Variaciones en las etapas del método de preparación, para un catalizador de la misma composición, conducen a diferentes propiedades catalíticas, debido a la influencia de cada etapa sobre cada una de las funciones y a las posibles interacciones entre los centros ácidos y metálico.

Los métodos de preparación de los catalizadores bifuncionales siguen tres etapas fundamentales:

i) Introducción del compuesto precursor de la función metálica, que consiste en la distribución de la sal o complejo sobre la superficie del soporte. El precursor puede introducirse mediante distintas técnicas: mezcla física, intercambio iónico en fase acuosa o en estado sólido, impregnación, coprecipitación del compuesto precursor en la síntesis del soporte, etc. Así mismo pueden emplearse distintos compuestos como precursores de la función metálica.

ii) Tratamiento de preactivación, que esta constituido a su vez por dos etapas, la etapa de secado y la etapa de calcinación. La etapa de secado tiene por objeto eliminar el disolvente si el compuesto precursor se encuentra en disolución.

El objetivo de la etapa de calcinación es descomponer el compuesto precursor, eliminando los aniones que acompañan al catión metálico, aunque paralelamente se producen fenómenos tales como: interacción del óxido con el soporte, sinterización del compuesto precursor u óxido metálico, deshidroxilación de centros ácidos, etc..

iii) Tratamiento de activación, que consiste en la transformación del compuesto metálico a su estado metálico. Se lleva a cabo habitualmente por reducción en flujo de hidrógeno.

La utilización de zeolitas ZSM-5 como función ácida en los catalizadores de hidroisomerización presenta la ventaja, frente a otros, de convertir selectivamente las parafinas lineales, permaneciendo prácticamente inalteradas las ramificadas, debido a que el tamaño de sus microporos les confiere selectividad de forma hacia los reaccionantes, impidiendo el acceso a su interior donde se encuentran la mayor parte de los centros ácidos, a las moléculas muy ramificadas. Como función metálica se utilizan metales de transición con orbitales d o f incompletos bien en su estado metálico (Pt, Pd o Ni) o bien mezcla de óxidos o sulfuros de Mo, W con Ni Co o Fe que presentan mayor resistencia a la desactivación, pero son menos activos que los primeros por lo que utilizan éstos en mayor medida y fundamentalmente el níquel debido a su menor coste.

Por todo ello, y partiendo de la experiencia adquirida en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre aplicaciones catalíticas de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 y distintos metales (*Calleja y col., 1991; Lucas y col., 1993*) se consideró de interés estudiar la influencia de las distintas variables del método de preparación de catalizadores bifuncionales, técnica de introducción del metal, compuesto precursor de la función metálica, variables de las distintas etapas, relación centros metálicos/centros ácidos, ensayando la actividad de los catalizadores Ni/ZSM-5 preparados en la hidroisomerización de n-decano.

A fin de estudiar las variaciones producidas en las dos funciones presentes en el catalizador al modificar el método de preparación, se emplearon como técnicas de caracterización, desorción térmica programada de amoníaco (TPD), reducción térmica programada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), absorción atómica (AA), análisis termogravimétricos (TG, DTG), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM, TEM).

El programa de investigación planteado se centró fundamentalmente en el estudio de los puntos que a continuación se relacionan:

- Selección de las condiciones de operación en la reacción de hidroisomerización de n-decano para ensayar la actividad catalítica de los catalizadores preparados.
- Estudio de catalizadores preparados por mezcla física de zeolita HZSM-5 y NiO.

- Estudio de catalizadores preparados por intercambio iónico en fase acuosa y en estado sólido.
- Estudio de catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación: selección del compuesto precursor de la función metálica y de las distintas variables de cada etapa, estudio de la influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos.

A tal fin, se procedió al montaje de una instalación a presión, operando en continuo, constituida por un reactor de lecho fijo, dotada de los correspondientes sistemas de alimentación de reaccionantes, recogida de productos y medida y control de las variables de reacción. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases, recogiendo el líquido efluente del reactor en un depósito separador durante un período de 30 minutos y los gases en bolsas instaladas en el sistema a tal efecto. La reducción de los catalizadores se llevaba a cabo en la misma instalación empleada para la hidroisomerización de n-decano.

En primer lugar, se seleccionaron unas condiciones de operación para ensayar la actividad catalítica, estableciéndose los siguientes valores de las variables:

Temperatura de reacción, $T = 300^{\circ}\text{C}$

Presión de reacción, $P = 50 \text{ kg/cm}^2$

Tiempo espacial, $W/F = 26,6 \text{ g h/mol}$

Relación molar $\text{H}_2/\text{n-C}_{10} = 10,9$

Para realizar el estudio de los catalizadores preparados por mezcla física, se realizaron experimentos variando la relación centros metálicos/centros ácidos con zeolitas de diferentes relaciones Si/Al y contenidos de níquel entre 0 y 10%, poniéndose de manifiesto que los catalizadores preparados mediante esta técnica no presentan grandes diferencias de actividad catalítica en la hidroisomerización de n-decano al variar el contenido de metal, indicativo de que no se consigue una adecuada interacción entre los centros metálicos y los centros ácidos.

El estudio de los catalizadores preparados por intercambio iónico en fase acuosa pone de manifiesto, debido a la baja capacidad de cambio de la zeolita, la imposibilidad de alcanzar contenidos de metal en el catalizador efectivos para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización.

Para llevar a cabo el estudio de los catalizadores preparados por intercambio iónico en estado sólido, se seleccionó como compuesto precursor el cloruro de níquel, de acuerdo con la bibliografía consultada, y se llevaron a cabo experimentos con catalizadores en los que se varió, el contenido de metal y la temperatura de preparación de estos catalizadores. Así mismo se prepararon catalizadores en flujo de gas deduciéndose lo siguiente:

-El contenido de metal ejerce una débil influencia en los parámetros de la reacción de hidroisomerización de *n*-decano, de manera similar a los catalizadores preparados por mezcla física.

- El aumento en la temperatura de preparación provoca un descenso de la reducibilidad de la especie metálica que puede ser compensado en parte por un aumento de la temperatura de hidrogenación. Así mismo, el hecho de que la preparación se realice estáticamente o en flujo de gas tiene una gran influencia.

Finalmente, para realizar el estudio de los catalizadores por impregnación se llevaron a cabo experimentos con catalizadores preparados con distintos compuestos precursores de la función metálica, seleccionándose el nitrato de níquel y un contenido de metal del 5%. Posteriormente se realizaron experimentos, modificando las variables de las distintas etapas de preparación: secado (temperatura, velocidad de calefacción, tiempo), calcinación (temperatura, velocidad de calefacción, tiempo), reducción (temperatura, caudal de hidrógeno, tiempo, presión), seleccionándose los siguientes valores:

SECADO:	$T_s = 110^{\circ}\text{C}$	$V_s = \text{brusca}$	$t_s = 5 \text{ h}$	
CALCINACION:	$T_c = 300^{\circ}\text{C}$	$V_c = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$t_c = 5 \text{ h}$	
REDUCCION:	$T_b = 300^{\circ}\text{C}$	$Q_b = 490 \text{ mlN}/\text{min}$	$t_b = 6 \text{ h}$	$P_b = 10 \text{ Kg}/\text{cm}^2$

De los resultados obtenidos cabe destacar:

- La etapa de secado ejerce una débil influencia en la actividad de estos catalizadores
- La etapa de calcinación tiene gran influencia en la preparación de catalizadores Ni/ZSM-5, existiendo un valor máximo de conversión para una temperatura de calcinación de 450°C .

A temperaturas de calcinación superiores, la conversión resulta inferior por fenómenos de sinterización y por debajo de esta temperatura, la reducción de las especies metálicas existentes, origina valores de conversión similares a los obtenidos con el catalizador sin calcinar.

- En cuanto a la etapa de reducción, hay que destacar, que un aumento de la temperatura de reducción favorece la conversión total y hacia isómeros totales. Por otra parte la influencia del caudal de hidrógeno depende de la temperatura a la que se lleve a cabo la hidrogenación.

Finalmente, con objeto de determinar la influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos se llevaron a cabo experimentos con catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de distintas relaciones Si/Al entre 15 y 44 y contenidos de níquel comprendidos entre 0 y 30% en peso. La tendencia de todos los parámetros de reacción al variar el contenido de metal resulta prácticamente independiente de la relación Si/Al empleada. El efecto de la relación centros metálicos/centros ácidos, y por tanto de la variación del contenido de metal, sobre la actividad de los catalizadores es la siguiente:

- Inicialmente la conversión total sufre un gran incremento al pasar de zeolita HZSM-5 a catalizadores bifuncionales (Ni/ZSM-5), sin efecto sobre la conversión a isómeros de n-decano.
- A continuación se observa un pronunciado descenso de la conversión con aumento de la selectividad hacia isómeros de n-decano, al aumentar el contenido de metal.
- Un aumento posterior en el contenido de metal, supone un nuevo incremento de la conversión total y de la selectividad hacia la isomerización.
- Finalmente, al superar cierto valor del contenido metálico, la conversión disminuye manteniéndose las selectividades hacia isómeros.

2.INTRODUCCION

2.INTRODUCCION

2.1 GENERALIDADES

La gran dependencia mundial del petróleo, así como el previsible agotamiento de las reservas disponibles del mismo, están originando cambios en la política energética de los países industrializados con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento del petróleo y de las fracciones que se pueden conseguir del mismo, como consecuencia de las nuevas leyes sobre contaminación atmosférica (Clean Air Act Amedments, CAAA, 1990). Esto requiere la adaptación de procesos catalíticos ya existentes así como el desarrollo de otros nuevos. En este sentido se puede decir que las fuerzas motrices que van a dirigir las transformaciones en la industria petrolífera en los próximos años son: consideraciones medioambientales, el uso de materias primas mas baratas y/o un mayor aprovechamiento de las reservas existentes.

Teniendo en cuenta la primera fuerza motriz, las futuras leyes sobre calidad de gasolinas que entrarán en vigor en 1995 y en 1997 en USA, y con toda seguridad inmediatamente después en Europa y Japón, implica las siguientes acciones: disminución de la presión de vapor de las gasolinas, contenido máximo en benceno del 1%, contenido máximo en aromáticos del 25%, reducción del

contenido de olefinas, introducción del 16% en volumen de compuestos oxigenados, eliminación de promotores de octanaje basados en Pb y Mn y mayores limitaciones en el contenido de azufre.

Considerando la procedencia de la fracción gasolina, Figura 2.1, cuya composición (% en volumen) referida a la contribución de las diferentes corrientes de refinería se indica en la Tabla 2.1, se deduce que la disminución de presiones de vapor obligará a eliminar la fracción correspondiente a n-butano, con la consiguiente disminución de la cantidad de gasolina y octanaje. La reducción en el contenido de aromáticos, tendrá el mismo efecto, y la disminución de olefinas se podrá conseguir extrayendo la fracción C₅ de la corriente de procedente del craqueo catalítico, con disminución en el octanaje de la gasolina. Por todo ello habrá que recurrir a aditivos oxigenados como MTBE (metil tercbutil eter), ETBE (etil tercbutil eter) o TAME (metil tercamil eter) para cuya producción serán precisos isobutenos e isopentenos respectivamente, lo que implicará la isomerización de la gasolina de destilación directa y el aumento de la producción de gasolinas de alquilación.

Tabla 2.1: Contribución de las distintas corrientes de refinería a la fracción gasolina.

CORRIENTES	% Volumen	Indice de Octano
n-butano	7	83
Reformado	34	90
FCC	34	86
Destilación directa	13	68
Alquilación + oligomerización	7	92
C ₅ /C ₆ isomerizados	2	88
Otras	3	103

La legislación anticontaminante también afectará al combustible diesel, ya que será necesario disminuir el contenido de azufre manteniendo el índice de cetano. En este caso, existen además otras propiedades tales como viscosidad, punto de fluidez y punto de congelación a tener en cuenta. En la Figura 2.2 se muestran los puntos de fusión de parafinas puras en función de la longitud y de la ramificación de la cadena. Para disminuir el punto de congelación habrá que reducir el porcentaje de parafinas lineales, bien por desparafinado catalítico (reducción del contenido de parafinas) o por

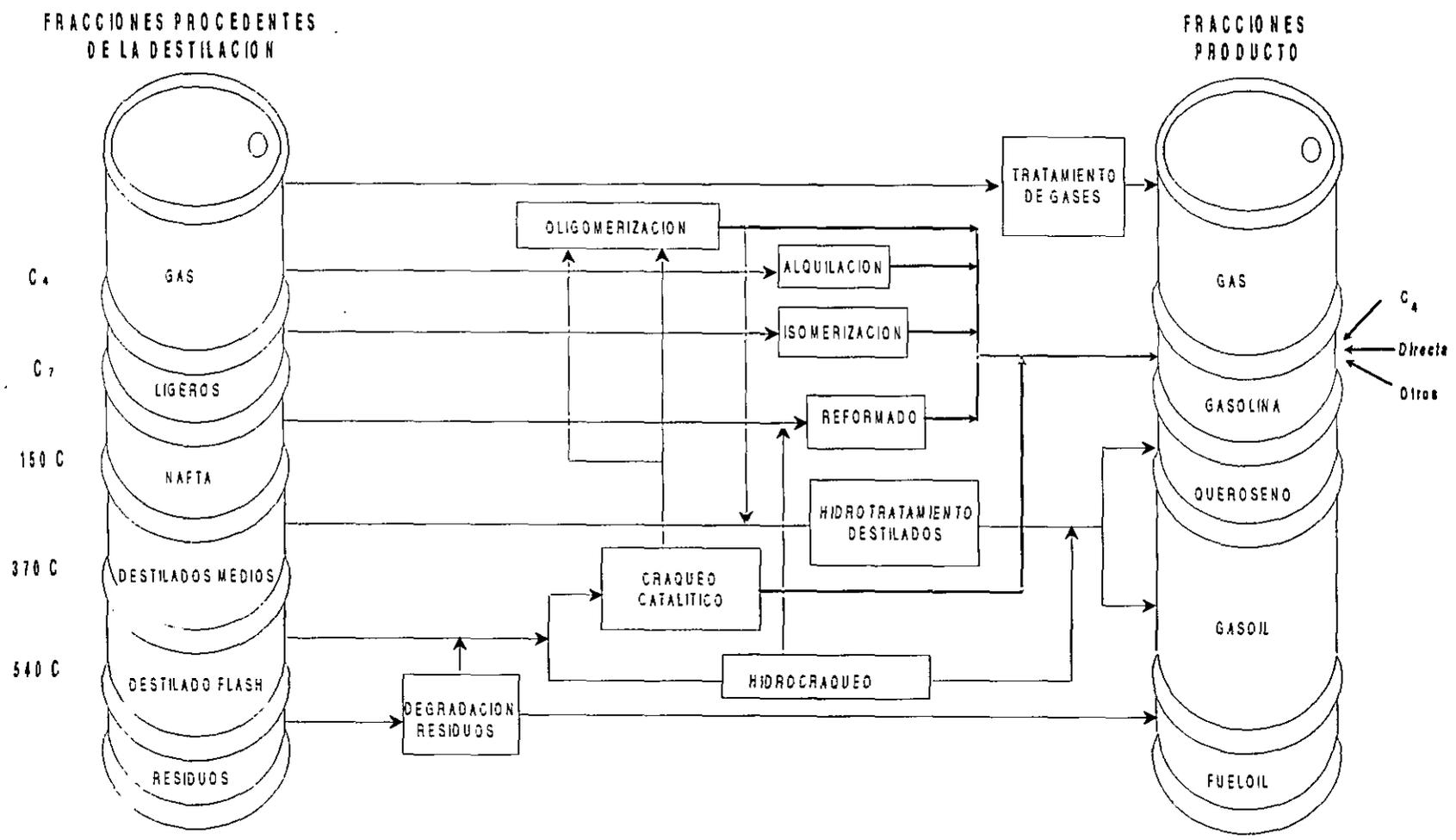


Figura 2.1: Esquema simplificado de una refinería.

hidroisomerización (transformación de n-parafinas a isoparafinas). Se han empleado catalizadores del tipo Pt/mordenita, zeolitas de poro medio como la ferrierita o la ZSM-5 capaces de desparafinar gasoil atmosférico, con un punto de fluidez de 15°C, para producir un diesel con un punto de fluidez de -25°C.

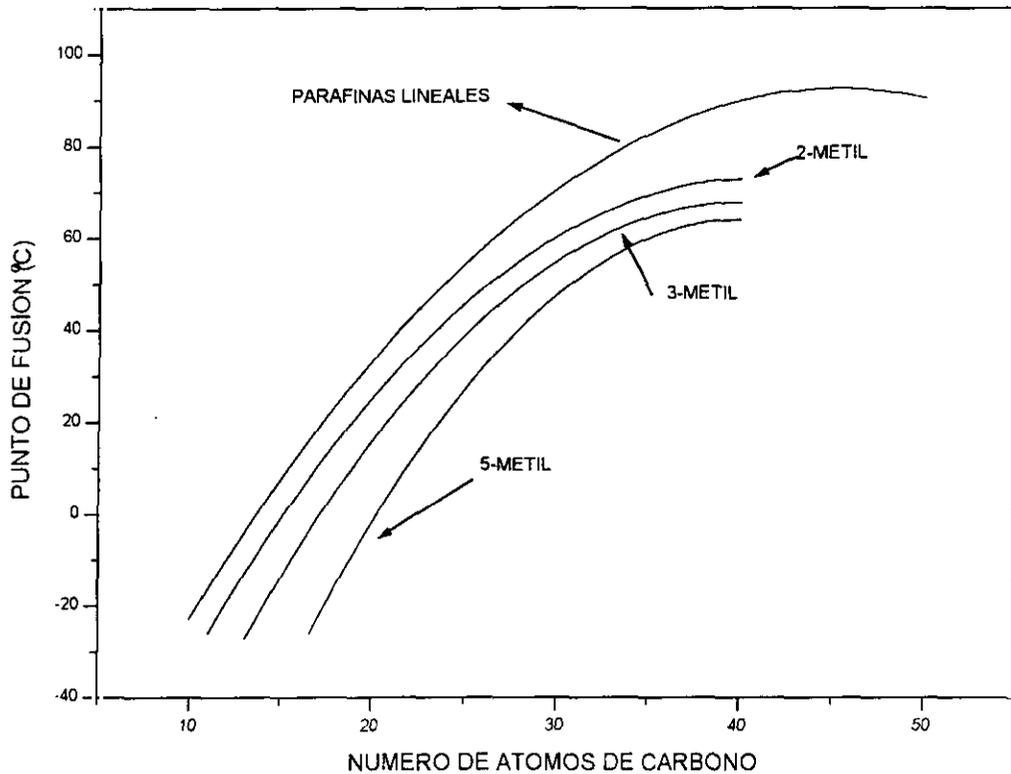
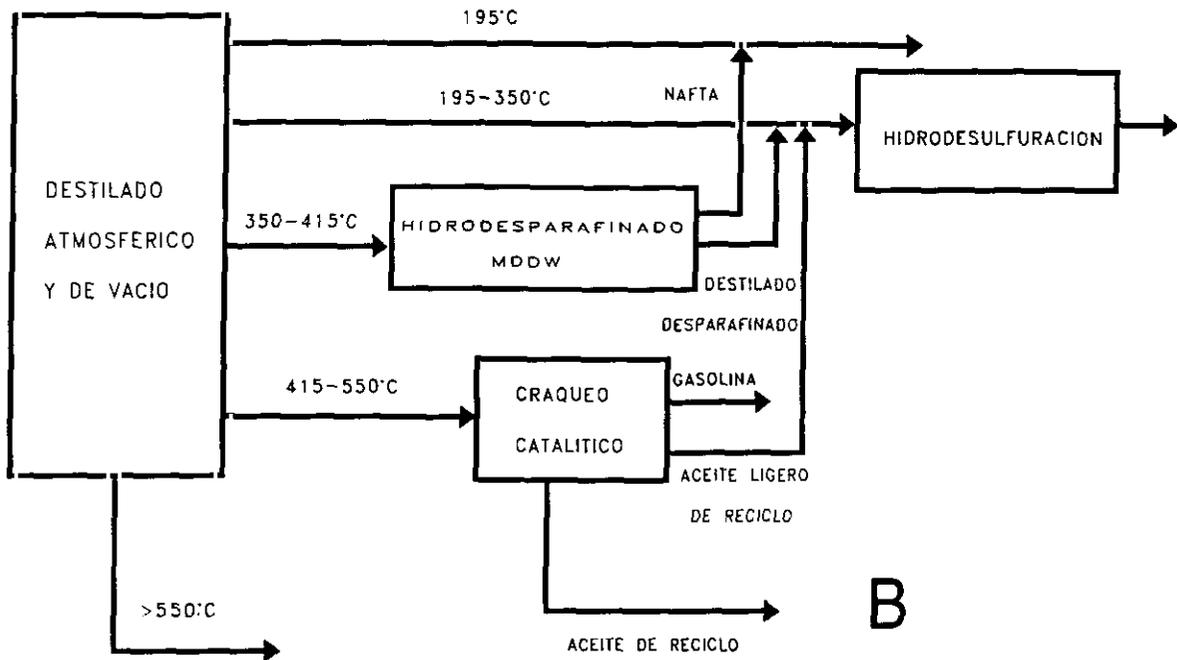


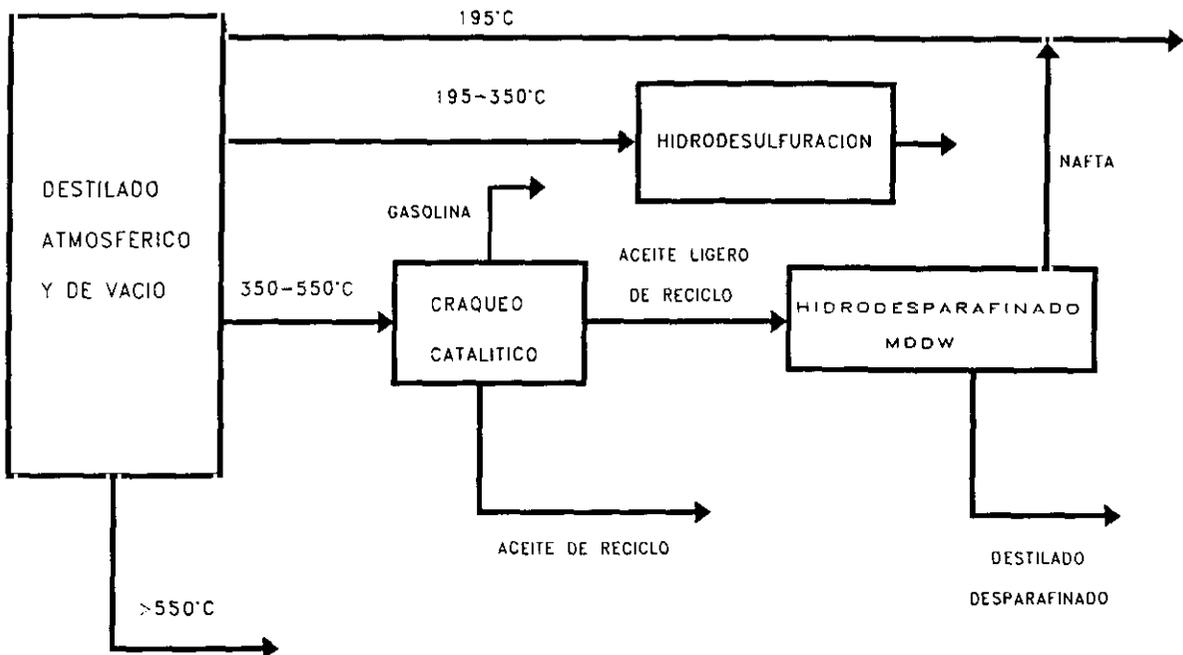
Figura 2.2: Punto de fusión de parafinas normales y ramificadas.

El proceso de desparafinado catalítico (MDDW) puede combinarse con una unidad de craqueo catalítico (FCC) en la que se procesen crudos muy parafínicos. En este caso existen dos opciones: desparafinar los aceites ligeros de reciclo procedentes del FCC (Figura 2.3.a) o bien separar la fracción ligera de la alimentación del FCC y enviarla a la unidad de desparafinado (Figura 2.3.b), permitiendo que el FCC procese la alimentación más pesada, aumentando así la producción y rendimiento a destilado medio.

La otra posibilidad de mejorar las propiedades del combustible diesel, sería la hidroisomerización de las parafinas lineales, mediante catalizadores bifuncionales metal-zeolita, diseñados adecuadamente manteniendo un buen balance de las dos funciones que dependerá del tipo



B



A

Figura 2.3: Combinaciones de las unidades de desparafinado (MDDW) y craqueo (FCC).

de catalizador y de la alimentación. Los últimos avances en este campo se refieren al tipo de catalizador empleándose recientemente zeolitas del tipo ZSM-22, ZSM-2, Beta o silicoaluminofosfatos.

Paralelamente se han desarrollado otras líneas de investigación en las que la disminución de parafinas lineales tiene interés. El desparafinado es un proceso destinado a mejorar las propiedades físicas (punto de fusión, índice de viscosidad, etc.) de fracciones petrolíferas cuando éstas se pretenden destinar a aceites lubricantes, mediante la eliminación de parafinas lineales de elevado peso molecular. Tradicionalmente el desparafinado se ha llevado a cabo por extracción con disolventes selectivos (furfural, fenol, metiletil cetonas) o por congelación con propano.

En la actualidad dicha operación puede llevarse a cabo mediante desparafinado catalítico, con lo que no sólo se eliminan las parafinas indeseables, sino que éstas se convierten en productos de mayor interés industrial. El desparafinado puede llevarse a cabo por hidrocraqueo, con lo que las moléculas lineales y ligeramente ramificadas se degradan mediante reacciones de craqueo, a moléculas de menor peso molecular. Simultáneamente se produce la hidroisomerización de n-parafinas a parafinas ramificadas, las cuales contribuyen a disminuir el punto de congelación del producto y mejorando su índice de viscosidad. No obstante es conveniente limitar el grado de craqueo durante el proceso para no obtener productos muy ligeros, de menor interés.

En lo que se refiere al mayor aprovechamiento de las reservas existentes, reducción en la severidad de tratamientos a fin disminuir las emisiones de CO₂ y el consumo de combustible, reducción de subproductos tóxicos, corrosivos o con daños para el medio ambiente los procesos que se están desarrollando giran en torno a dos tipos de transformaciones: hidrogenación-deshidrogenación, a fin de distribuir correctamente el hidrógeno en los hidrocarburos y procesos de catálisis ácida en la que se ajusta el tamaño (número de carbonos), estructura y tipo de estos compuestos. El objetivo es la reducción en la producción de residuos y de contaminantes.

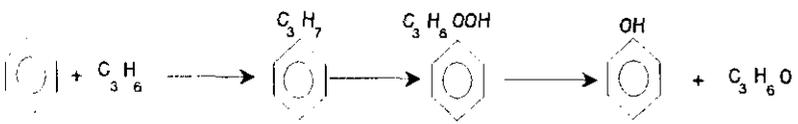
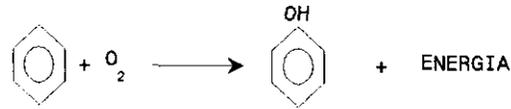
En la Tabla 2.2 se incluyen ejemplos de algunas tecnologías recientemente comercializadas o en vías de desarrollo, basadas en procesos catalíticos de acuerdo con alguna de las siguientes líneas de trabajo:

- Desarrollo de catalizadores multifuncionales que permitan convertir alcanos en compuestos funcionalizados, por desarrollo de múltiples transformaciones químicas en un único paso.

- Producción de alcoholes por oxidación selectiva de parafinas a fin de aprovechar los alcanos ligeros procedentes del gas natural y de otras corrientes de bajo valor añadido y evitar la etapa de deshidrogenación del proceso convencional de síntesis de alcoholes en dos etapas, fuertemente endotérmica. También sería posible la síntesis de fenoles a partir de aromáticos por esta vía.
- Desarrollo de procesos de deshidrogenación oxidativa, ya que aunque los procesos descritos anteriormente tuvieran aplicación industrial, seguiría siendo necesario producir alquenos a partir de alifáticos. Estos procesos presentan la ventaja de no estar limitados termodinámicamente y de ser endotérmicos, frente al proceso convencional, la deshidrogenación catalítica. Industrialmente se aplica ya a la obtención de butenos a partir de butanos.
- Eliminación de intermedios organoclorados para la obtención de HFC's, empleando para su síntesis la fluorización oxidativa directa de hidrocarburos.
- Sustitución de aromáticos y olefinas por parafinas como materias primas en distintos procesos, ya que aunque estas últimas son menos reactivas, son mas baratas ya que no proceden de procesos endotérmicos como reformado, craqueo o deshidrogenación.
- Producción de energía a partir de reacciones de oxidación comerciales. El problema que se plantea en este tipo de reacciones es el control de la selectividad hacia el producto de interés ya que las reacciones transcurren vía radicales libres y son difícilmente controlables.
- Producción directa de etanol, ácido acético , etilenglicol, acetaldehido, etc. a partir de gas de síntesis.
- Empleo de materias primas alternativas al petróleo y gas natural, como la biomasa (materiales procedentes de las plantas, como aceites y residuos celulósicos), o bien materiales residuales como plásticos, papel, y otros productos de deshecho. Para ello, debido a su heterogeneidad y a que los costes derivados de su transporte a las plantas de tratamiento supera los beneficios generados, se hace necesario un pretratamiento para convertirlos en metano y/o gas de síntesis, materia prima muy versátil.

Tabla 2.2: Nuevas tecnologías propuestas como alternativa a las convencionales.

Tabla 2.2: Comparación de las tecnologías convencionales con nuevas tecnologías propuestas

TECNOLOGIA CONVENCIONAL	NUEVA TECNOLOGIA
$\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{H}_2\text{O}} \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{Cat. deshidrog. + oxid.}]{\text{O}_2} \text{CH}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow[\text{O}_2]{1/2} \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl} + \text{HF} \longrightarrow \text{F}_3\text{CCHCl}_2 \longrightarrow \text{F}_3\text{CCH}_2\text{F} + \text{HCl}$	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + \text{HF} \longrightarrow \text{F}_3\text{CCFCl}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{F}_3\text{CCH}_2\text{F} + \text{HCl}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HF} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHF} + \text{H}_2\text{O}$
	

2.2 PROCESOS DE HIDROISOMERIZACION

La variación en la demanda de los productos derivados del petróleo hacia productos más ligeros, el empleo de materias primas más pesadas, la mayor calidad requerida en los productos (índice de octano y cetano en combustibles, mejora de las propiedades de flujo en frío de las fracciones más pesadas), y el hecho de que los costes medioambientales formen parte integrante del proceso, está teniendo una profunda influencia en el desarrollo tecnológico de la industria del refino. Una de las transformaciones más versátil y empleada es la isomerización de parafinas con un amplio intervalo de pesos moleculares, desde las fracciones más ligeras C_4 - C_6 , hasta las más pesadas, bases de aceites lubricantes.

Entre los procesos en los que se lleva a cabo esta transformación se encuentran la hidroisomerización y el desparafinado catalítico de combustibles diesel y aceites lubricantes. Los procesos de hidroisomerización e hidrocrackeo se llevan a cabo con catalizadores similares, siendo la única diferencia entre ambos el grado de isomerización frente al craqueo, predominando la hidroisomerización en condiciones de reacción menos severas y valores menores de conversión total. La versatilidad de este proceso lo hace aplicable a distintas materias primas y con distintos objetivos.

La isomerización de parafinas ligeras para el aumento del índice de octano en naftas ligeras data del período anterior a la segunda Guerra Mundial, empleándose catalizadores ácidos monofuncionales del tipo Friedel Crafts (cloruro de aluminio). La rápida desactivación de estos catalizadores y la necesidad de emplear grandes cantidades de ácido clorhídrico, eran los mayores inconvenientes de este proceso. El empleo de catalizadores bifuncionales (función ácida - función hidrogenante) supuso un gran avance en estos procesos. En los años cincuenta se desarrolló un proceso en el que se empleaba alúmina clorada como componente hidrogenante, catalizador que hoy en día se continúa utilizando en el proceso PENEX de UOP.

El proceso PENEX (*Erickson y col., 1965*) utiliza un catalizador bifuncional que opera a temperaturas superiores a los 200°C . La alimentación está compuesta por nafta y una corriente rica en hidrógeno. Una vez eliminada el agua en secaderos, se produce la hidrogenación de aromáticos a nafténicos y la apertura de cadenas cíclicas en un primer reactor, mientras que en un segundo tiene lugar la verdadera hidroisomerización. El proceso BP (*Burdidge y col., 1966*) utiliza un catalizador muy similar en parecidas condiciones. A finales de los años 60, se comenzaron a desarrollar

catalizadores bifuncionales en los que el componente ácido era zeolita. Existen otros procesos en los que la temperatura de operación es superior; así Rabo y col. emplean zeolita Y a 300°C en tanto que Ciapetta emplea sílice-alúmina como soporte de Pt a 400°C.

En la década de los 70, Shell comercializó un nuevo proceso de hidroisomerización (*Kouwenhoven, 1971*), HYSOMER, operando a una presión de 10 a 25 Kg/cm² y 250°C, utilizando un metal noble (Pt) bien distribuido en una zeolita ácida (mordenita) de bajo contenido en sodio. El catalizador tolera altos contenidos en S y relativamente altos en agua. Posteriormente la compañía MOBIL patentó un proceso de isomerización de parafinas ligeras sobre zeolitas de tamaño de poro medio (*Haag y col, 1983a*) con catalizadores de platino y zeolita ZSM-5. A estas temperaturas las parafinas normales no se convierten completamente y es conveniente combinar el proceso de isomerización con un proceso de separación con tamices moleculares de las parafinas iso y normales, reciclando estas últimas al reactor de isomerización.

Actualmente los procesos de hidroisomerización se combinan con procesos de adsorción/desorción en fase líquida (proceso MOLEX de UOP) o en fase gas (proceso ISOSIV de Union Carbide) dando lugar a procesos integrales como el TIP (Total Isomerization Package) resultado de la combinación de HYSOMER e ISOSIV.

Sería ventajoso disponer de procesos de isomerización de parafinas C₇ y superiores, aumentando así el volumen de isoparafinas producidas en las refinerías. Ello no puede conseguirse con facilidad ya que a medida que aumenta el peso molecular de los alcanos aumenta su reactividad y la isomerización transcurre a mayor temperatura que el hidrocraqueo. Al utilizar alimentaciones con un amplio intervalo de temperatura de ebullición, las moléculas más pesadas se craquean y solo se isomerizan las moléculas más ligeras. Además, para conseguir índices de octano significativos en las isoparafinas de alto peso molecular se requiere un grado de ramificación de las moléculas relativamente alto, difícil de conseguir sin pérdidas significativas de la selectividad, debido a las reacciones secundarias de craqueo. Aunque los procesos de isomerización están siendo empleados intensivamente, se prevee un incremento en el futuro a medida que las refinerías intenten reducir el contenido en aromáticos de las gasolinas reformuladas.

La isomerización de parafinas de elevado peso molecular, de C₉ a C₁₆ ha sido estudiada extensamente por Jacobs, Weitkamp y sus colaboradores (*Jacobs y col, 1982*), (*Weitkamp y col.,*

1983). Los estudios sobre mecanismos de reacción o influencia de las condiciones de operación han sido llevados a cabo en general con moléculas modelo, de bajo peso molecular y alimentaciones puras (Martens, J.A. y col., 1986). En la Tabla 2.3 se indican algunos de los estudios llevados a cabo sobre hidroisomerización e hidrocraqueo, así como los catalizadores empleados y los alimentos tratados.

Tabla 2.3 : Procesos de hidroisomerización.

Soporte	Metal	Alimento	Referencia
X, A, Erionita	Pt, Ni	n-parafinas	Chen y col., 1978
USY	Pt	n-C ₁₀ , n-C ₁₂	Steijns y col., 1981
CaY	Pt	n-C ₆ - n-C ₁₅	Weitkamp y col., 1982
ZSM-5	Pt	C ₉ - C ₁₆	Jacobs y col., 1982
Y, Mordenita	Pt	n-C ₆	Ribeiro y col., 1982
Y, ZSM-5, ZSM-11	Pt	n-C ₁₀	Jacobs y col., 1982
ZSM-5	Pt	C ₉ - C ₁₆	Weitkamp y col., 1983
ZSM-5	Pt	C ₄ - C ₈	Haag y col., 1983
Hβ	Pt	n-C ₁₀ , n-C ₁₇	Martens y col., 1985
Y	Pt		Martens y col., 1985
Montmorillonita	Ni, Pt, Pd	n-C ₆	Van Santen y col., 1985
HY	Ni, Mo	n-C ₇	Vázquez y col., 1987
USY	Pt	n-C ₈	Baltanas y col., 1989
Na-Mordenita	Pt, Re	n-C ₇	Aboul-Gheit y col., 1990
ZSM-22, ZSM-5, USY	Pt	n-C ₁₀	Martens y col., 1991
Mordenita	Pt	n-C ₆	Guisnet y col., 1991
ZSM-5, SiO ₂	Pt	n-C ₅	Fujimoto y col., 1992
Al ₂ O ₃ /β	Pt	n-C ₇	Degnan y col., 1993
SAPO 11	Pt	n-C ₈ , n-C ₁₆	Miller y col., 1993
Mordenita, Al ₂ O ₃	Pt		Grau y col., 1993
MCM-22	Pt	n-C ₁₀	Corma y col., 1994
Y, ZSM-5, SAPO 11	Pd	n-C ₁₆	Taylor y col., 1994
SAPO-5, SAPO-11	Pt	n-C ₆	Campelo y col., 1995

Entre los catalizadores más recientemente utilizados se encuentran los formados por mordenita en forma ácida y un metal noble (Pt, Pd) (*Grau y col., 1994*) o mezclas físicas de dos catalizadores: Pt/ α Al₂O₃ con mordenita en forma ácida, mezclas Pt/ZSM-22 con Pt/Y o zeolitas sin metal, mezclas de erionita o mordenita con Pt / α Al₂O₃, que presentan una actividad superior a la correspondiente a la suma de los dos componentes puros debido a un efecto sinérgico.

En cuanto a los procesos catalíticos desarrollados para el desparafinado de distintas fracciones o destilados de refinería, en la Figura 2.4 se muestran los esquemas correspondientes a los desarrollados por la Mobil Oil Corporation: Mobil Distillate Dewaxing Process (MDDW) y Mobil Lube Dewaxing Process (MLDW).

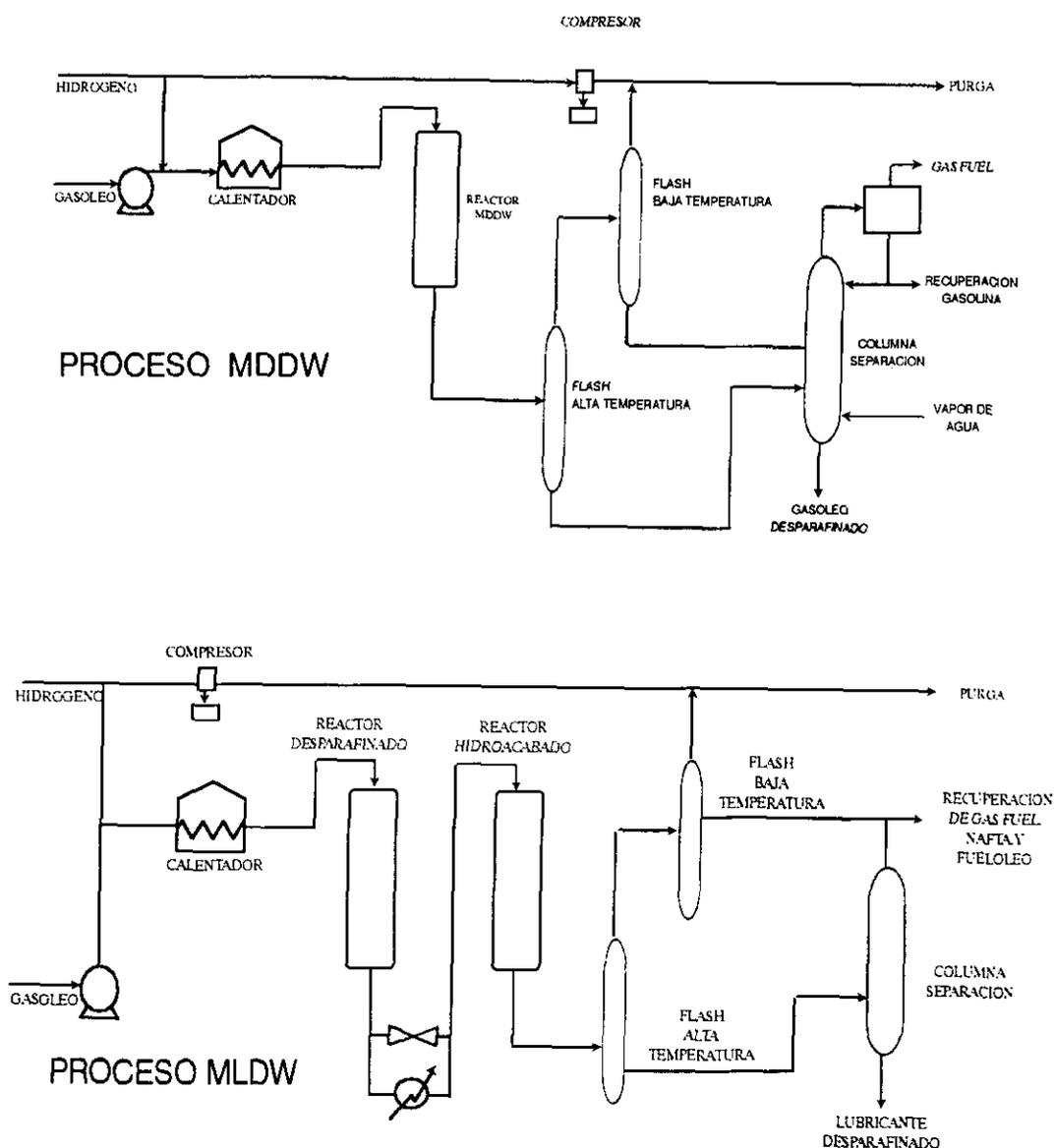


Figura 2.4: Esquema de los procesos MDDW y MDLW.

El proceso MDDW (*Smith y col., 1980*) se emplea para mejorar la fluidez de gasóleos a baja temperatura. Entre los productos de craqueo se obtiene mayoritariamente gasolina de elevado octanaje. El proceso MLDW (*Chen y col., 1977*) fue el primero en emplearse para el desparafinado de fracciones lubricantes y después otras compañías desarrollaron sus propios procedimientos: UOP (*Hargrove y col., 1979*), Chevron (*Farrell y col., 1986, Zakarian y col., 1982*) y Uncoal (*Abdo y col., 1989*), diferenciándose entre sí en las condiciones de operación, tipo de reactores y catalizador utilizado. En general son catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita sintética (ZSM-5, beta, SAPO o borosilicatos), un metal (Ni, Pt, Pd) y en la mayoría de los casos alúmina como aglomerante. En la Tabla 2.4 se indican algunos catalizadores patentados para llevar cabo estos procesos.

Tabla 2.4: Catalizadores de desparafinado

Zeolita	Metal	Agglomerante	Referencia
ZSM-5	Pt	Al ₂ O ₃	<i>Oleck y col., 1984</i>
ZSM-5	Ni	AlPO ₄	<i>Kirker y col., 1986</i>
ZSM-5	Ni	Al ₂ O ₃	<i>Dwyer y col., 1984</i>
ZSM-5	Pd	Al ₂ O ₃	<i>Wilson y col., 1981</i>
ZSM-5,β	Pt	Al ₂ O ₃	<i>Angevine y col., 1987</i>
ZSM-11	Ni	Al ₂ O ₃	<i>Chester y col., 1985</i>
ZSM-22	--	Al ₂ O ₃	<i>Dwyer y col., 1985</i>
β	Pt	--	<i>Lapierre y col., 1986</i>
AMS-1B	Ni	Al ₂ O ₃	<i>Hopkins y col., 1985</i>
SAPO-11	Pt	Al ₂ O ₃	<i>Miller, 1987</i>

Recientemente se ha desarrollado un proceso para el tratamiento de aceites bases lubricantes de alto contenido en ceras. Este proceso, llamado ISODEWAXING (*Miller, S.J. y col., 1994*), emplea un catalizador bifuncional que contiene un componente hidrogenante soportado en un silicoaluminofosfato (SAPO) de tamaño de poro medio y estructura de canales unidireccional, a fin de aprovechar su selectividad de forma hacia los reaccionantes y hacia los productos. En las bases de aceites lubricantes no es recomendable la existencia de hidrocarburos altamente ramificados, al contrario que en las gasolinas debido al mayor índice de octano de estos compuestos, ya que altas concentraciones de estos supone una reducción considerable del índice de viscosidad.

2.3 CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE HIDROISOMERIZACION

El proceso de hidroisomerización de parafinas lineales, requiere, debido a las reacciones de craqueo e isomerización que conlleva, el empleo de catalizadores bifuncionales (*Wilson y Cooper, 1981*). Estos catalizadores deben poseer una función ácida y una función hidrogenante-deshidrogenante. La función ácida da lugar a la formación de iones carbenio, por activación de los enlaces C-C y C-H, y a las reacciones de craqueo e isomerización. La función hidrogenante-deshidrogenante, activa homolíticamente el enlace C-H, lo que posibilita la formación de olefinas por deshidrogenación de las parafinas y la hidrogenación de los restos insaturados formados, así como de los precursores de coque, manteniéndose limpios los centros ácidos.

La proporción relativa entre las dos funciones es uno de los factores determinantes de la naturaleza y distribución de los productos obtenidos (*Degnan y Kennedy, 1993*).

2.3.1 Función ácida

Los portadores de la función ácida pueden ser óxidos irreducibles amorfos, tipo gamma-alúmina y sílices-alúminas de elevada superficie específica y distribución de poros apropiada, y especialmente zeolitas (aluminosilicatos cristalinos de origen natural o sintético). Este tipo de sólidos poseen átomos de aluminio electrodeficientes en su red cristalina, que pueden actuar como centros ácidos de Lewis, aunque en presencia de agua algunos pueden hidroxilarse y dar lugar a una acidez protónica o de Brønsted.

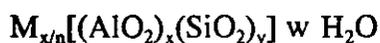
Actualmente se utilizan principalmente zeolitas como portadoras de la función ácida debido a sus mejores propiedades físicas y químicas y superior actividad catalítica.

i) Estructura, propiedades y clasificación de las zeolitas

Las zeolitas constituyen un tipo especial de sólido microporoso que posee estructura cristalina con canales y cavidades de dimensiones comprendidas entre 3 y 10 Å. Las numerosas aplicaciones de estos materiales como agentes de intercambio iónico, adsorbentes y en especial, catalizadores heterogéneos, se han desarrollado en los últimos 30 años con la obtención en el laboratorio de zeolitas sintéticas.

Según la definición clásica, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen una estructura tridimensional formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- unidos a través de oxígenos. La sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} genera un exceso de carga negativa que tiene que ser compensada por la presencia, en posiciones externas, de cationes alcalinos o alcalino-térreos. El intercambio de estos cationes por protones origina la forma ácida de la zeolitas, empleada por sus propiedades catalíticas en reacciones orgánicas que transcurren a través de iones carbenio.

La fórmula estructural de la zeolita está basada en la celdilla unidad cristalográfica representada por:



donde n es la valencia del catión M , w es el número de moléculas de agua por celdilla unidad, x e y son el número total de tetraedros por celdilla unidad.

Estructuralmente, las zeolitas se pueden considerar como polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional infinita de estructuras tetraédricas de AlO_4^- y SiO_4 , que tienen átomos de silicio o aluminio en el centro denominados átomos T, y los oxígenos en los vértices (figura 2.4.a). Cada AlO_4^- introduce en la estructura una carga negativa que es compensada por un catión externo. En la mayoría de las zeolitas, la estructura primaria o tetraedro unidad, se une para dar una estructura mas compleja, denominada secundaria, con forma de poliedros simples, como cubos o prismas hexagonales u octaedros (figura 2.5.b). Las estructuras secundarias se unen a su vez para formar estructuras terciarias (figura 2.5.c) y finalmente las distintas disposiciones en el espacio de estas estructuras terciarias pueden dar lugar a una red tridimensional que caracteriza a los tamices moleculares microporosos.

La estructura contiene canales y/o grandes cavidades interconectadas que están ocupados parcialmente por los cationes y las moléculas de agua.

El diámetro de poro de las zeolitas viene dado por el número de átomos T que forman los anillos de los canales de la estructura (*Chen y col., 1989*). Según el número de átomos T de los anillos, las zeolitas pueden clasificarse en:

- Zeolitas de poro pequeño: presentan un tamaño de poro comprendido entre 3,5 Å y 4,5 Å. Sus canales están constituidos por anillos de 8 átomos T, pudiendo ser circulares o elípticos. Los miembros de este grupo adsorben moléculas de diámetro efectivo pequeño como n-parafinas de bajo peso molecular y alcoholes primarios. A este grupo pertenecen las zeolitas de tipo A, chabazita, erionita y phillipsita. El sistema de poros de estas zeolitas contiene huecos interconectados, causantes en gran medida de su desactivación, cuando moléculas policíclicas formadas en ellos no pueden salir a través de la estructura fina de los canales.

- Zeolitas de poro medio: en este grupo los canales se forman por la unión de anillos poliédricos, constituidos por diez átomos T, mediante átomos de oxígeno. Incluye las zeolitas de la familia pentasil (ZSM-5, ZSM-11, etc.) entre otras. Presentan un tamaño de poro comprendido entre 4,5 Å y 6 Å. Casi todas las zeolitas de este grupo son sintéticas, entre ellas cabe destacar las zeolitas ZSM-5, ZSM-11- ZSM-23, ferrierita, etc.. Solamente las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 tienen canales bidireccionales interconectados y son marcadamente estables como catalizadores ácidos. Concretamente la zeolita ZSM-5, a diferencia de otras, tiene poros de dimensión uniforme y no posee grandes cavidades, lo que dificulta la deposición de coque cuando actúa como catalizador ácido.

- Zeolitas de poro grande: son zeolitas con canales interconectados formados por anillos de ocho y doce átomos o bien de ocho y diez átomos, de las que un ejemplo es la mordenita. Presentan un tamaño de poro comprendido entre 6 y 8 Å. Como catalizadores ácidos, el sistema de canales interconectados de dos tamaños diferentes se desactiva rápidamente por formación de coque. Es evidente que la estructura de poros ejerce un gran efecto en la velocidad de desactivación.

Para una efectiva isomerización sin aumento excesivo de hidrocraqueo, se requiere conversión selectiva de las n-parafinas. El diámetro crítico de las mismas está alrededor de 5 Å, y es mayor para las parafinas ramificadas. Desde este punto de vista, se puede distinguir entre las zeolitas de tamaño de poro próximo a los 5 Å, como la zeolita ZSM-5, y las zeolitas que tiene un diámetro de poro entre 6 y 8 Å representadas por las zeolitas X e Y. Con las primeras se consigue una selectividad de forma hacia los reaccionantes, por lo que solo reaccionan las n-parafinas que pueden entrar en los poros de la zeolitas, en perjuicio de las parafinas ramificadas que ven dificultada su entrada. Además también se presenta en estas zeolitas la selectividad de forma del complejo de transición, consistente en que debido al pequeño diámetro de poros no se pueden formar determinados intermedios de reacción ni parafinas muy ramificadas. Por ello, pueden obtenerse distintas distribuciones de productos

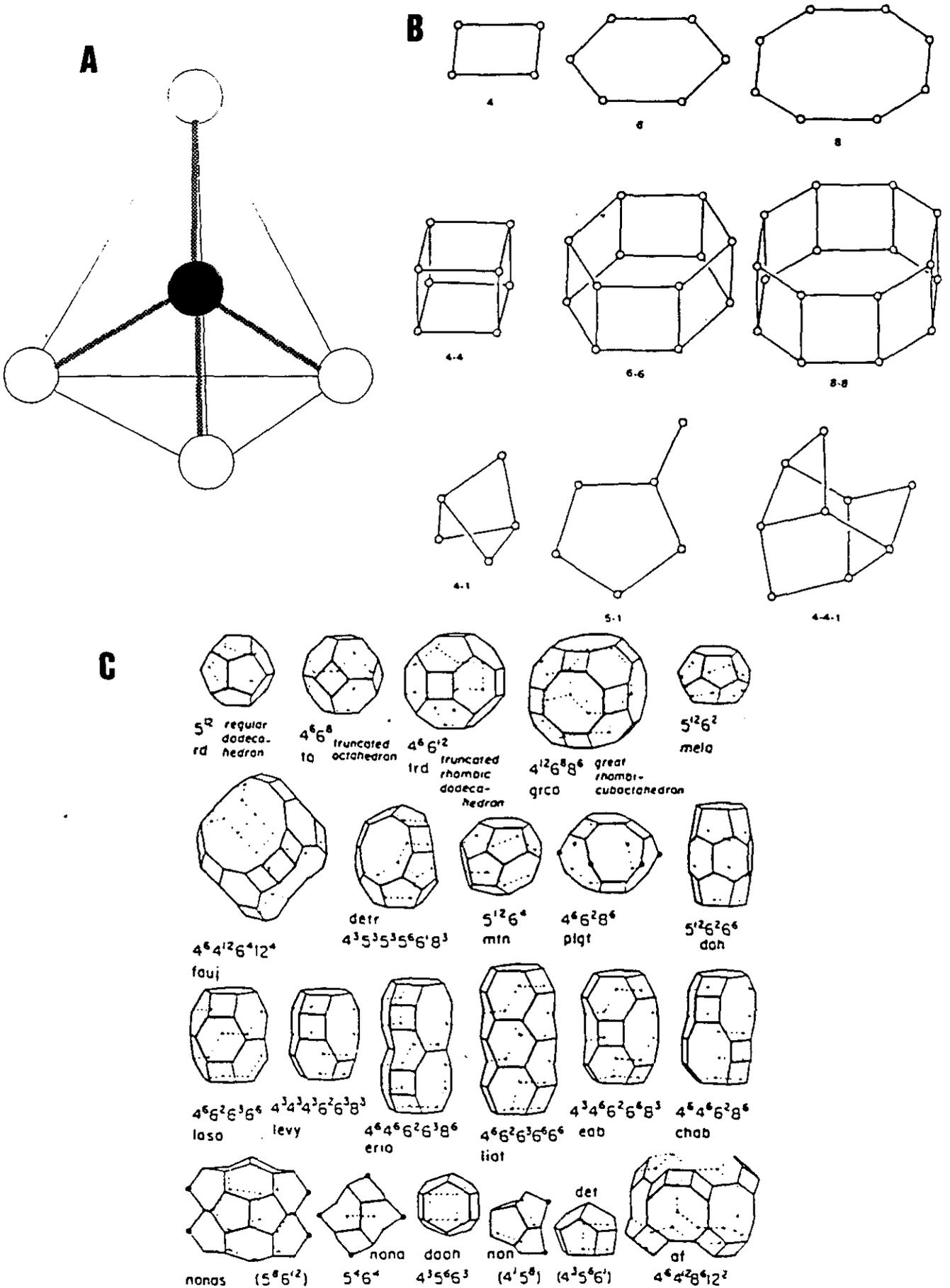


Figura 2.5: Unidades estructurales de las zeolitas: a) primaria, b) secundaria, c) terciaria.

del tipo de zeolita utilizada, ya que zeolitas de mayor tamaño de poro favorecerán las reacciones de craqueo (*Weitkamp y col., 1983*).

Las propiedades más importantes de las zeolitas y que motivan su utilización son:

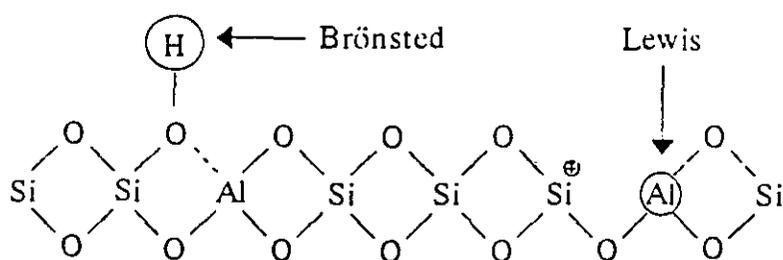
- Elevada superficie interna y buena estabilidad térmica.
- Estructura química y cristalina bien definida, distribución uniforme de poros y con tamaños próximos a las dimensiones moleculares de un gran número de compuestos, lo que permite ejercer un efecto tamiz molecular (selectividad de forma).
- Elevada capacidad de adsorción e intercambio iónico.
- Centros ácidos fuertes en su estructura que les confieren actividad catalítica, con gran resistencia a la desactivación.

Las propiedades ácidas de las zeolitas se deben a los átomos trivalentes de aluminio, que generan una deficiencia de carga en la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia es compensada con cationes y si el catión es un protón los centros activos son ácidos de Brønsted. Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio de los grupos AlO_3 , aceptores de electrones y se pueden originar por deshidroxilación de parte de los centros de Brønsted a temperaturas elevadas, como se indica en la Figura 2.6. Así pues, cuanto menor es la relación Si/Al de la zeolita, mayor es el número de centros ácidos en la misma.

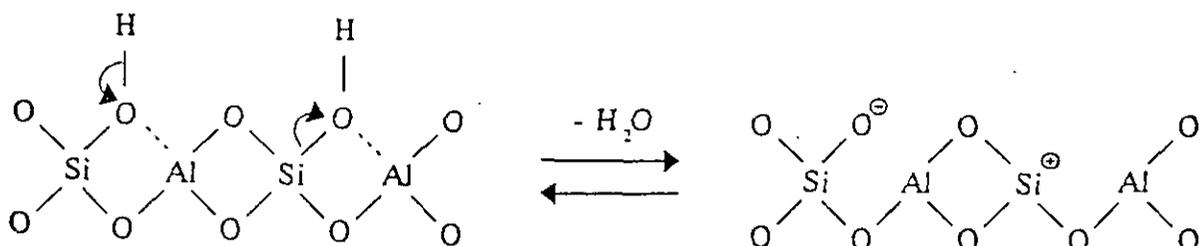
Con respecto a la función ácida hay que tener en cuenta que no todos los centros existentes tienen la misma fuerza para catalizar las reacciones químicas. La fuerza de un centro ácido asociado a un átomo de aluminio depende del entorno químico que le rodea y en general se admite que ésta aumenta cuanto menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en las proximidades, es decir, cuanto mayor es la relación Si/Al (*Barthomeuf y col., 1973; Guisnet y col., 1991; Senchenya y col., 1986*). También es necesario considerar el tipo de catión presente en la zeolita que compensa el exceso de carga negativa, observándose que cuanto mayor es la relación carga/diámetro del catión, mayor es la acidez de la zeolita (*Blanes, 1985*). Por ello se suele utilizar en su forma protónica debido a que el pequeño tamaño del protón le confiere un fuerte carácter ácido.

En los últimos años, en esta continua búsqueda de materiales zeolíticos, el interés se ha centrado especialmente en la síntesis de compuestos con diferente estructura manteniendo una

composición similar a las zeolitas existentes, y en la síntesis de compuestos con la misma o similar estructura cristalina que las zeolitas ya conocidas, en los que el aluminio o el silicio están total o parcialmente sustituidos por otros elementos.



a) Centros ácidos de Brønsted y Lewis.



b) Deshidroxilación.

Figura 2.6: Centros ácidos Brønsted y Lewis, deshidroxilación.

El interés en este tipo de compuestos está particularmente centrado en la síntesis de materiales con estructura pentasil, y muy especialmente con estructura de zeolita ZSM-5 (MFI). Se han sintetizado zeolitas pentasil en las que el aluminio está sustituido por hierro (*Rubin, 1980*), cromo (*Mausi, 1980*), boro (*Klotz, 1981*), galio (*Bassi, 1980*), titanio (*Taramasso y col., 1983*) y otros con los que se modifican sus propiedades y se amplía el campo de sus aplicaciones. La sustitución de aluminio por hierro, boro o galio produce una variación en sus propiedades ácidas, mientras que la sustitución por titanio, vanadio o circonio abre las puertas a la catálisis de reacciones de oxidación en

fase líquida y condiciones suaves.

La sustitución isomórfica de silicio por fósforo ha permitido la síntesis de dos importantes grupos de compuestos: los aluminofosfatos (*Wilson, 1982*), ALPO, donde la sustitución es total y los silicoaluminofosfatos (*Lok, 1984*), SAPO, donde la sustitución es parcial. Otros ejemplos de estos materiales son los borosilicatos o los Ti-silicalitas. La síntesis de estos nuevos materiales e investigación de sus estructuras y propiedades constituye una de las áreas de mayor investigación en los últimos años (*Uguina y col., 1994*).

ii) Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética de la familia pentasil (*Arganer y col., 1972*) que pertenece al grupo de las zeolitas de tamaño de poro medio. Su nombre procede de las siglas de Zeolite Syntetic Mobil. La estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 consiste en una red cristalina de tetraedros de SiO_4 o AlO_4^- enlazados a través de los átomos de oxígeno que dan lugar a una estructura poliédrica de caras pentagonales (Figura 2.7.a), que a su vez se unen por las aristas formando cadenas (Figura 2.7.b) y que, mediante una operación de inversión, planos estructurales (Figura 2.7.c) se unen hasta llegar a la estructura tridimensional (Figura 2.7.d) que contiene dos sistemas de canales que se cruzan, uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica ($5.7 \times 5.1 \text{ \AA}$) y otro sinusoidal de sección casi circular ($5.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$) que discurre en la dirección (001) (*Olson y col., 1981*).

Esta estructura de los canales, la ausencia de cavidades de gran tamaño y la alta relación Si/Al que varía entre $10-\infty$, confieren a esta zeolita una serie de propiedades tales como estabilidad térmica, carácter hidrófobo y pequeña capacidad de intercambio, aunque desde el punto de vista industrial resultan más interesantes las relacionadas con su utilización como catalizador ácido: actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

La acidez de la zeolita ZSM-5 depende de la relación Si/Al de la misma y al ser ésta elevada el número de centros ácidos es menor en relación con otras zeolitas, aunque no todos los centros ácidos existentes en la zeolita se pueden considerar activos para el desarrollo de una reacción química, sino que sólo una parte de los mismos tendrá la suficiente fuerza ácida para catalizarlas, puesto que como se ha comentado anteriormente la acidez aumenta al disminuir el número de átomos de aluminio que rodean a dicho centro (*Gianetto y col., 1986*). La acidez de la zeolita puede modificarse además,

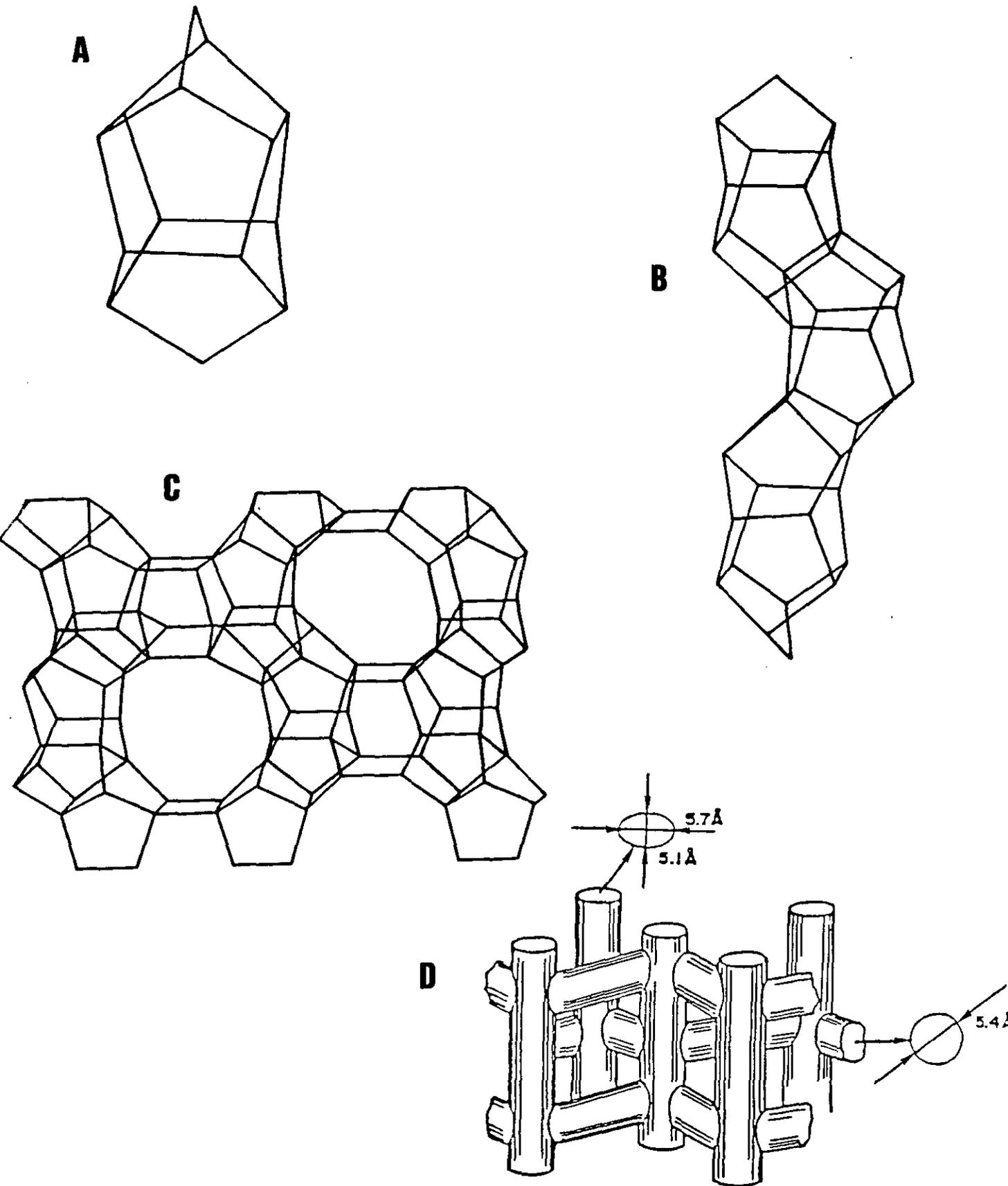


Figura 2.7: Estructura ZSM-5: a) unidad estructural, b) cadenas, c) planos, d) sistema de canales.

extrayendo aluminio de la red mediante fluoruro amónico, o activando y estabilizando los centros ácidos (Loelfler y col., 1990; Ghosh y col., 1990).

Por otro lado, la estructura de canales de la zeolita ZSM-5 le confiere selectividad de forma que puede ser de tres tipos:

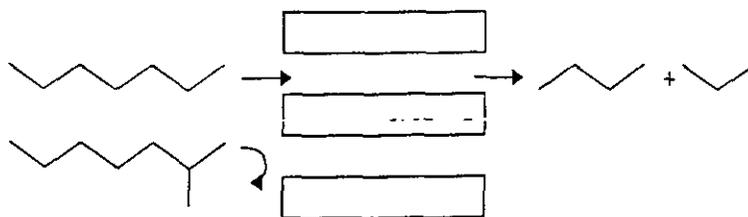
1.- Selectividad de reaccionantes: sólo las moléculas con tamaño suficientemente pequeño pueden acceder y difundirse por el interior de los poros de la zeolita (Figura 2.8.a).

2.- Selectividad de productos: uno o varios de los productos formados en el interior de los poros tiene una tamaño tal que les impide difundirse hacia el exterior, por lo que, o bien se convierten en moléculas más pequeñas, desplazando el equilibrio en este sentido, o bien desactivan el catalizador por bloqueo de los poros. Por otro lado, moléculas pequeñas se difunden rápidamente al exterior, mientras las mayores permanecen más tiempo en el interior de los canales (Figura 2.8.b).

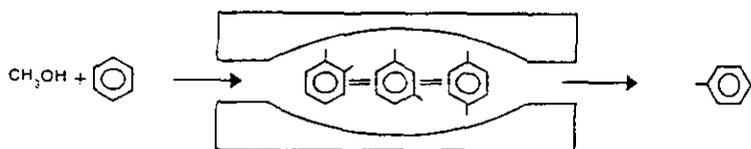
3.- Selectividad del estado de transición: se ejerce cuando una o varias reacciones no pueden tener lugar en el interior de la zeolita por transcurrir a través de intermedios voluminosos, más grandes que el tamaño de los poros y canales de la estructura (Figura 2.8.c).

En el proceso de hidroisomerización interesa principalmente el primer tipo de selectividad de forma, a fin de poder convertir las n-parafinas selectivamente, sin que reaccionen las parafinas ramificadas. Las n-parafinas se difunden hacia al interior de los poros con facilidad, sin embargo las parafinas ramificadas presentes en la alimentación tienen más limitada su difusión.

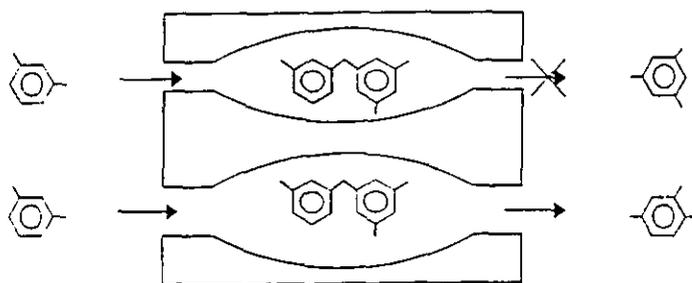
Por último, hay que destacar la resistencia a la desactivación por deposición de coque que presenta la zeolita ZSM-5 frente a otros tipos de zeolitas. Esto es debido a la ausencia de grandes cavidades que evita la formación de moléculas de tamaño superior al de los poros de acceso, a la existencia de canales interconectados en las tres direcciones que hace que el bloqueo de un poro no produzca la desactivación de todos los centros activos situados en el mismo (Dejaifve y col., 1981), y por último la selectividad del estado de transición que impide la polimerización de los precursores de ciertos tipo de coque en su interior (Rollman y col., 1982; Deroune y col., 1981), produciéndose preferentemente en el exterior de los cristales de zeolita.



a) Reaccionantes



b) Productos.



c) Estado de transición.

Figura 2.8: Selectividad de forma.

2.3.2 Función hidrogenante-deshidrogenante

Los elementos químicos que sirven de base para elaborar especies activas de hidrogenación pertenecen al grupo de metales de transición con orbitales d o f incompletos. Estos componentes pueden actuar en estado metálico, utilizándose entonces los metales del grupo VIII (Pt, Pd, Ni,...), o bien como mezclas de óxidos o sulfuros de los elementos del grupo VIb (Mo, W) con los del grupo VIII (Ni, Co, Fe), actuando estos últimos como promotores. Los segundos son más resistentes al envenenamiento por compuestos sulfurados y oxigenados, pero bastante menos activos, por lo cual suelen utilizarse los primeros.

Principalmente, los elementos más utilizados son el Pt, Pd y Ni en estado metálico, (*Satterfield, 1980*), obteniéndose buenos resultados con el Pt (*Chester, 1985*). El orden de actividad de estos metales en la hidrogenación de olefinas es: $Pd > Pt > Ni$. En el caso del Ni, y a diferencia de los metales nobles, dada su menor capacidad hidrogenante-deshidrogenante, se produce en extensión apreciable la reacción de hidrogenolisis (craqueo directo de una molécula en metano y el resto hidrocarbonado correspondiente a la molécula inicial) en los centros metálicos a temperaturas elevadas (*Vázquez, 1984*) y la aparición de pequeñas cantidades de olefinas y mayor relación craqueo/isomerización en los productos obtenidos. Sin embargo el elevado precio del Pt y del Pd respecto al Ni, conlleva la utilización de éste aunque se obtengan catalizadores de calidad ligeramente inferior en beneficio de una menor carestía de los mismos.

La cantidad de metal incorporado al catalizador no es muy elevada en el caso de los catalizadores de intercambio iónico oscilando entre un 0.2-2% para Pt y Pd y hasta un 5% en el caso del Ni, pudiendo ser mayor en catalizadores preparados mediante la técnica de impregnación y especialmente en el caso del Ni debido a su bajo coste. Esto es debido a que existe una concentración límite del componente hidrogenante a partir de la cual las reacciones de deshidrogenación en los centros metálicos no controlan la velocidad del proceso, como es habitual en un mecanismo de reacción bifuncional, y que depende tanto del metal como de la función ácida que se asocia al mismo.

La incorporación del metal al catalizador puede realizarse mediante distintas técnicas: mezcla física, impregnación, intercambio iónico (en fase acuosa y en estado sólido), coprecipitación del metal en la propia síntesis de la zeolita por el método sol-gel, etc.. Este último método, implica alteraciones en el proceso de obtención de la zeolita, modificándose significativamente la estructura de la misma.

La técnica y el precursor del metal, utilizados, determinan en gran medida la dispersión del metal obtenida en el soporte lo que influye en el comportamiento del mismo (*Gianetto y col., 1985*).

Las características de cada método de preparación se encuentran indicados en el apartado correspondiente a la preparación de catalizadores.

2.3.3 Relación centros metálicos /centros ácidos

Experimentalmente se ha observado que la relación entre el número de centros metálicos y ácidos, así como su dispersión relativa determinan de forma decisiva el comportamiento del catalizador. Debido al mecanismo de isomerización de alcanos sobre metales nobles, se pueden distinguir tres situaciones típicas dependiendo de la fuerza ácida del soporte (*Ribeiro y col., 1982*):

1.- Catalizadores con acidez fuerte: la isomerización se produce en los centros ácidos, y la única misión del metal es limitar la formación de coque evitando la desactivación de centros ácidos. Es la situación que se produce en catalizadores Pt/alúmina clorada (*Guisnet y col., 1976*).

2.- Catalizadores con acidez muy débil: la isomerización sólo se produce en centros metálicos dependiendo el mecanismo de reacción del tamaño de los cristales, como en el caso de catalizadores constituidos por Pt soportado en alúmina (*Dartigues y col., 1976*).

3.- Catalizadores con acidez moderada: La isomerización se produce vía mecanismo bifuncional convencional, los centros metálicos catalizan la formación de intermedios olefínicos y los centros ácidos catalizan la isomerización estructural. La importancia relativa de las actividades de las funciones metálica y ácida determinan cual es la etapa controlante. Un ejemplo representativo sería el de los catalizadores de Pt soportado en sílice-alúmina amorfa (*Weisz, 1963*).

En catalizadores preparados con zeolitas y metales nobles se han propuesto mecanismos de reacción del tipo 1 y 3 o bien combinaciones de ambos. Así en catalizadores de Pd sobre mordenita ácida, se ha propuesto un mecanismo ácido puro en el que el papel del metal es controlar la acidez superficial de la mordenita (*Chick, 1977*). Sin embargo en catalizadores de Pt soportado sobre zeolita USHY, se postula un mecanismo bifuncional (*Jacobs y col., 1980*) en tanto que en sistemas Pt/mordenita en forma ácida es posible una combinación de los dos mecanismos.

En el caso de existir un mecanismo bifuncional se pueden dar distintas situaciones. Así para pequeñas superficies metálicas o bajos contenidos de metal, las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación limitan el proceso bifuncional y la actividad isomerizante es proporcional al área metálica superficial. Para un determinado valor de la superficie metálica las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación son más rápidas que las que se producen en los centros ácidos, por lo que la isomerización ya no depende del área metálica. Para valores altos de contenido metálico disminuye la conversión a isómeros debido al envenenamiento de las centros ácidos por las partículas metálicas. En un catalizador bifuncional limitado en su función ácida la selectividad hacia el producto intermedio es alta y no varía al hacerlo la actividad de la función metálica (*Van Santen, 1983*)

Se define un catalizador bifuncional como "ideal" cuando el componente metálico está presente en suficiente exceso como para establecer el equilibrio entre especies saturadas y las correspondientes insaturadas. Cuando el número de centros ácidos es muy superior al número de centros metálicos, estos últimos no son suficientes para que aquellos se utilicen al máximo de su actividad (control de la función metálica). Si durante la difusión de los productos de craqueo e isomerización primarios se encuentran el suficiente número de centros ácidos, continuarán reaccionando (incluso más de lo necesario) hasta su transformación última en productos de craqueo y/o coque. Por el contrario, cuando la relación entre centros ácidos y metálicos no es tan elevada, los centros metálicos generan suficientes olefinas, y la actividad sólo depende de la acidez del catalizador (control de la función ácida), aumentando aquella, y en consecuencia la conversión, cuanto más ácido sea el mismo.

Al aumentar la relación Si/Al disminuye la relación entre centros ácidos y metálicos con lo que los isómeros primarios tienen menos centros ácidos disponibles para reaccionar, saturándose antes en un centro metálico, con lo que se explica tanto el aumento de selectividad hacia los isómeros del alimento como en general hacia los isómeros de cada una de las fracciones (*Calles, 1994*).

Por ello se puede afirmar que tanto la acidez como la relación entre el número y/o fuerza de los centros metálicos y ácidos determinan de forma decisiva la actividad y selectividad del catalizador, interesando que el número de centros metálicos sea el suficiente para que la etapa controlante del proceso sean las reacciones en los centros ácidos, y que estos tengan una distribución ácida adecuada para mantener la conversión y la selectividad lo más elevadas posible.

En general se puede afirmar que la catálisis bifuncional requiere la presencia de centros ácidos

próximos a los metálicos. Es posible que el grupo metálico modifique en gran medida la efectividad intercrystalina de los poros del catalizador (*Martens y col., 1986*).

2.4 PREPARACION DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES

El método de preparación de un catalizador es tan importante como la propia composición química, determinando ambas las características del mismo. Variaciones en las distintas etapas del método de preparación, para un catalizador de la misma composición, conducen a distintas propiedades catalíticas. Así mismo, con métodos de preparación similares para catalizadores de distintas composiciones (función ácida y metal hidrogenante), no se obtienen los mismos resultados debido a las distintas interacciones entre centros ácidos e hidrogenantes.

El objeto fundamental en la preparación de un catalizador es distribuir la fase activa (metal) de la forma más eficiente (alta dispersión, máxima actividad por unidad de peso de componente activo), sobre la superficie del soporte.

En cualquier proceso, por tanto, es necesario el diseño del catalizador en condiciones controladas y con propiedades definidas como requisito previo. Los métodos industriales de preparación de catalizadores siguen tres etapas fundamentales:

- i) Introducción del compuesto precursor: distribución de una sal metálica o complejo, sobre la superficie del soporte.
- ii) Tratamiento de preactivación: secado y calcinación del catalizador.
- iii) Tratamiento de activación: transformación del precursor en la fase metálica activa por reducción en fase líquida o gaseosa.

i) Introducción del compuesto precursor

Para obtener catalizadores reproducibles, es necesario controlar diferentes variables tales como el contenido de metal, dispersión y la ubicación del metal en el catalizador final. El precursor puede introducirse por: mezcla física, impregnación, intercambio iónico en fase acuosa, intercambio iónico en estado sólido, coprecipitación del metal en la síntesis del soporte mediante la técnica sol-gel o a

través de la reacción de un complejo metálico con grupos funcionales en la superficie del soporte.

Se podrían distinguir dos grupos en cuanto a las técnicas: aquellos métodos en los que el metal se introduce sobre el soporte o bien aquellos en los que el metal se introduce en la propia síntesis o en el medio de síntesis del propio soporte. Dentro de los primeros, se puede distinguir a su vez aquellos en los que el compuesto precursor se encuentra en fase sólida (mezcla física e intercambio iónico en fase sólida), los que el compuesto precursor se encuentra en una disolución (impregnación, adsorción e intercambio iónico en fase acuosa) y por último aquellos en los que el precursor de la función metálica se encuentra en fase gas. Algunos de los métodos más empleados se describen a continuación:

El método de mezcla física, consiste en la mezcla homogénea del soporte en forma ácida con el precursor de la fase metálica, generalmente un óxido. Presenta la ventaja de su sencillez, de la reproducibilidad en el contenido de metal, pero no se obtienen buenos catalizadores, debido a la mala distribución de la fase metálica y a la escasa interacción metal soporte.

En el intercambio iónico en fase sólida, el principio de incorporación de la fase metálica es el mismo que en el intercambio en fase acuosa, pero el proceso tiene lugar entre el soporte generalmente en su forma ácida y una sal del compuesto precursor, generalmente un cloruro, a elevada temperatura, estando el equilibrio de intercambio desplazado por la formación de compuestos gaseosos.

Cuando un soporte poroso se pone en contacto con una disolución que contiene un compuesto precursor de una concentración determinada, la disolución accede al interior de los poros por capilaridad. El equilibrio entre la fase adsorbida y la disolución está determinada por la isoterma correspondiente y se pueden considerar dos casos límite:

- Interacción precursor metálico-soporte débil (impregnación). En este caso las cantidades adsorbidas son pequeñas comparadas con las que quedan en disolución, por lo que se consigue una distribución uniforme en los poros de la partícula. En este caso, como el compuesto precursor está débilmente adsorbido, se produce una redistribución durante la etapa de secado que depende de la estructura porosa y de la velocidad de secado. Si el sistema de poros es uniforme el compuesto se deposita en las paredes del poro. Si el secado es lento, se deposita preferentemente en el interior de la partícula. Si existen macro y microporos conectados, el precursor se deposita preferentemente en

los microporos. A fin de conseguir distribuciones uniformes se emplean altas velocidades de calefacción, e incluso disoluciones impregnantes de alta viscosidad a fin de evitar las limitaciones difusionales.

- Fuerte interacción compuesto precursor-soporte (adsorción). La mayoría de los compuestos precursores se adsorben cerca de la boca del poro, desarrollándose un pronunciado gradiente de concentraciones a lo largo del poro. En este caso la distribución final queda determinada por la etapa de incorporación del metal, no resultando afectada por la etapa de secado.

La impregnación puede llevarse a cabo por varios métodos. En la impregnación a humedad incipiente el soporte se humedece con una cantidad de disolución que contiene el compuesto precursor correspondiente al volumen de poros de ese soporte, y posteriormente se seca. Tiene la ventaja de su simplicidad, bajo coste y cargas metálicas reproducibles. La desventaja de la limitación de solubilidad del compuesto metálico puede ser subsanada impregnando por etapas. Otro método de impregnación consiste en rociar una disolución del compuesto metálico sobre el soporte a presión atmosférica o haciendo vacío para permitir una mejor difusión de la disolución a través de los poros del catalizador.

En el intercambio iónico en fase acuosa el soporte se suspende en una disolución del compuesto metálico. Se agita un tiempo determinado, se filtra y posteriormente se seca. Las aguas madres pueden ser recirculadas, si se someten a un reajuste en la concentración del compuesto precursor. Se emplea este método si existe interacción precursor soporte, por lo que la carga de metal depende de los centros activos de intercambio en el soporte. Presenta por tanto el inconveniente del límite en la cantidad de metal a incorporar.

Pese a todo el intercambio iónico en fase acuosa presenta la ventaja de un mejor control y distribución del metal respecto a los centros ácidos, variable importante para conseguir una mayor eficiencia en el catalizador. En principio el proceso de intercambio está controlado por un lado por el tipo de soporte y estado de la superficie (grupos funcionales, acidez, basicidad, etc.) y por otra parte por la disolución del compuesto precursor (pH, tipo y concentración del compuesto metálico).

El número de centros de adsorción en general depende del tratamiento térmico del soporte y en general disminuye tras muy altas temperaturas de calcinación.

Otro método empleado es la reacción de un compuesto metálico en fase gas con grupos funcionales de la superficie del soporte, que conduce a buenas dispersiones de la fase metálica, aunque en concentraciones limitadas.

Entre los métodos en los que el metal se introduce durante la propia síntesis del soporte se encuentran: la coprecipitación conjunta de óxidos metálicos y soporte que implica alteraciones significativas en el proceso de obtención de la zeolita y en su estructura.

Una de las técnicas empleadas más recientemente para la coprecipitación es la técnica sol-gel, en la que el compuesto precursor metálico se introduce en la solución gelificante o bien el soporte se prepara como aerogel y se impregna con sales del metal requerido, reduciéndose posteriormente. Las ventajas de este método son la buena dispersión de la fase activa sobre un sólido de alta superficie específica y la extensa interacción metal-soporte de la que dependen factores como la actividad y selectividad del metal en algunas reacciones y fenómenos SMSI (Strong Metal Support Interaction) o efecto spillover.

ii) Tratamiento de preactivación

El secado constituye un tratamiento térmico suave en un rango de temperaturas entre 80 y 200°C que tiene por objeto eliminar el disolvente utilizado en la etapa de introducción del precursor. La etapa de secado puede ejercer influencia sobre la distribución y dispersión del metal en el catalizador final, teniendo en cuenta dos consideraciones: por un lado, puede producirse una redistribución del compuesto precursor en la etapa de secado si la interacción metal-soporte es débil y por otro que la distribución predominante, hacia el interior de la partícula o hacia la superficie depende de la estructura porosa del soporte y de la velocidad de secado.

La calcinación es un tratamiento a temperatura media-alta cuyo objetivo es descomponer el precursor. En algunos casos, la descomposición va acompañada de la reducción del metal, aunque generalmente es necesario un proceso de reducción posterior a fin de activar el catalizador. La calcinación, se lleva a cabo habitualmente en atmósfera oxidante y pueden tener lugar las siguientes transformaciones:

- a) descomposición del compuesto precursor y formación de un óxido metálico

- b) interacción del óxido formado o del compuesto precursor con el soporte (intercambio iónico en fase sólida).
- c) sinterización del compuesto precursor o del óxido metálico.
- d) deshidroxilación de centros ácidos Brönsted para originar centros Lewis.

Debido a lo anteriormente expuesto, la calcinación tiene efecto en la reducibilidad del metal, dispersión y distribución del mismo. El efecto en la reducibilidad sólo tiene importancia si la alta temperatura del tratamiento permite la formación de disoluciones sólidas estables entre el óxido y el soporte, lo que implica una mayor interacción metal-soporte, y por tanto un incremento en la temperatura de reducción. En algunos casos se originan altas dispersiones y en otros sin embargo, por sinterización, se llega a la formación de grandes cristales de óxido cuya presencia conviene evitar.

iii) Tratamiento de activación

Consiste en la transformación del compuesto metálico o su óxido en su estado metálico. Normalmente el proceso se lleva a cabo por reducción en flujo de hidrógeno. El proceso de reducción se puede representar de forma general, si se produce partiendo del óxido, según el siguiente esquema:



o bien, si se produce sobre la sal del compuesto metálico (MX) sin calcinar según:



Las dispersiones obtenidas de esta forma deberían ser mayores pues se realiza la calcinación y la reducción en un solo paso, no existe agua que facilite el transporte de metal para formar aglomerados, pero debe tenerse en cuenta la naturaleza de las especies HX (g) formadas en el proceso y de las reacciones (endo o exotérmicas) que pueden tener lugar.

Los procesos de reducción son reacciones topoquímicas, la reacción se inicia en puntos concretos de la superficie, llamados centros potenciales, y la zona de reacción se propaga a través del sólido, formándose núcleos metálicos, al consumirse el oxígeno, que crecen hasta que se completa la reducción. Las velocidades de reducción son menores en los óxidos soportados que las correspondien-

tes a los óxidos libres debido a los efectos de dispersión o bien a las interacciones del óxido con el soporte. El proceso de reducción está influenciado tanto por el tamaño y distribución de tamaño de cristales del óxido como por las condiciones de reducción (caudal de hidrógeno, temperatura) así como por las condiciones de preactivación. Por todo ello es necesario fijar las condiciones de reducción en cada catalizador particular, para lo que es de gran ayuda el análisis TPR (reducción térmica programada) del mismo.

Es difícil conocer como se modifican las propiedades del metal por efecto de la interacción metal-soporte, puesto que simultáneamente a esta interacción se producen una serie de fenómenos complejos entre los que hay que destacar: la variación en la distribución del tamaño de partícula, el envenenamiento del metal por presencia de impurezas en el soporte, la difusión del metal sobre el soporte, o la encapsulación de las partículas metálicas. Las interacciones metal soporte se clasifican en:

- WMSI, fuerzas de unión débiles, del tipo fuerzas de Van der Waals (8-30 KJmol⁻¹)
- MMSI, unión metal-soporte de fortaleza intermedia, suelen darse en las zeolitas
- SMSI, interacción metal-soporte fuerte, estan favorecidas por tratamientos con hidrógeno a alta temperatura.

Cuando se producen interacciones metal-soporte del tipo SMSI, el cambio en las propiedades relativas a la quimisorción y en las propiedades catalíticas de la fase metálica, son justificadas por algunos autores (*Campelo y col., 1982*) por la transferencia de electrones que se produce entre el metal y el soporte, por la aparición de enlaces químicos o por la distorsión de la estructura metálica. La extensión de todos estos procesos depende de la naturaleza del soporte y de la razón metal/soporte. Algunos efectos de este tipo de interacción son: disminución en las capacidades de adsorción de H₂ y CO, aumento de la quimisorción de N₂, descenso en las actividades de hidrogenolisis de hidrocarburos, isomerización o hidrogenación, y aparición de fenómenos de spillover y spillover inverso.

La definición de spillover propuesta en el Segundo Simposio Internacional sobre Spillover (*Zhang y col., 1995*) es la siguiente: el fenómeno de spillover conlleva el transporte de especies activas adsorbidas o formadas en una primera fase (centro primario) hasta otra fase (centro secundario) que no adsorbe o forma estas especies en las mismas condiciones. En el centro primario se genera una especie activa iónica o radicalica que migra a los centros secundarios donde se lleva a cabo la reacción

química. Los centros generadores o primarios son habitualmente metales del grupo VIII y IB, como Pt, Pd, Ru, Rh, Cu y Ni, y los centros aceptores o secundarios suelen ser óxidos, zeolitas o carbón activo. Dentro de los fenómenos de spillover el de mayor interés en las reacciones de hidroisomerización es el del spillover de hidrógeno. Las especies que sufren el fenómeno de spillover, contribuyen a mantener el catalizador limpio, creando y regenerando los centros activos, por lo que las reacciones catalíticas se ven favorecidas y la desactivación se reduce considerablemente.

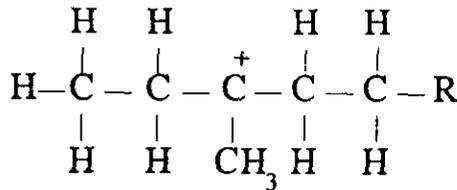
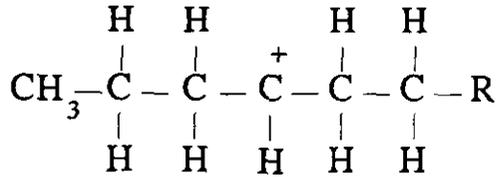
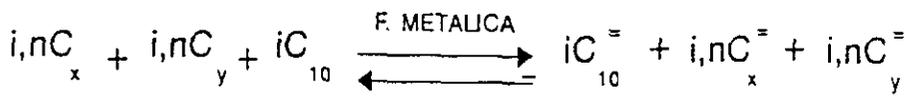
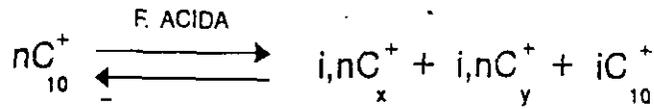
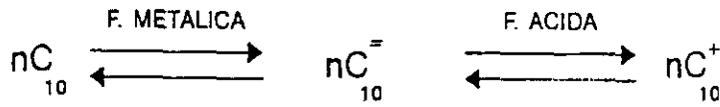
2.5 MECANISMO DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Para estudiar el mecanismo de reacción de hidroconversión con catalizadores bifuncionales, es frecuente la utilización de moléculas modelo, siendo el n-decano una de las n-parafinas más utilizada para este fin (*Steijns y col., 1981 a; Jacobs y col., 1982; Weitkamp y col. 1983; Degnan y col., 1993, Corma y col., 1994*). Así mismo la hidroconversión de n-decano se ha propuesto como reacción tipo para caracterizar la estructura porosa de zeolitas (volumen de poros), morfología y relación Si/Al (*Martens y col., 1986*).

Weisz en 1962 propuso una teoría general para catalizadores bifuncionales y definió los requisitos para la relación de actividad ácida y metálica en catalizadores bifuncionales, dependiendo del grado de conversión de los hidrocarburos. Coonradt y Garwood (1964) estudiaron el mecanismo para el hidrocraqueo de parafinas y el papel del componente hidrogenante en los catalizadores bifuncionales, proponiendo un esquema que consta de las siguientes etapas (Figura 2.9):

- a) Deshidrogenación de la parafina en la función metálica.
- b) Transporte de las olefinas desde los centros metálicos, donde se han generado, hasta los centros ácidos.
- c) Isomerización y/o craqueo de las olefinas en los centros ácidos, a través de carbocationes como intermedios de reacción.
- d) Transporte de las olefinas obtenidas en c) desde los centros ácidos a los metálicos.
- e) Hidrogenación de las olefinas en los centros metálicos.

En la etapa c) la olefina llega al centro ácido donde se protona el doble enlace, con la consiguiente formación de un ión carbenio. El ión carbenio puede generarse también directamente a partir de una parafina por separación de un ión hidruro en un centro ácido de Lewis.



Isomerización
(F. Ácida)

Craqueo
(F. Ácida)

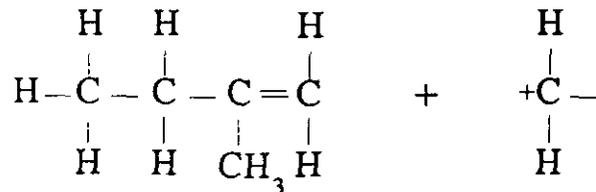
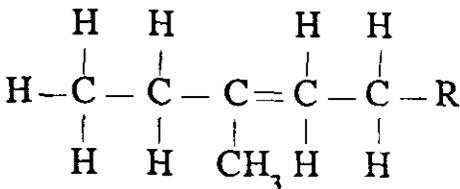
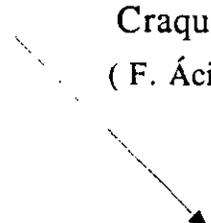
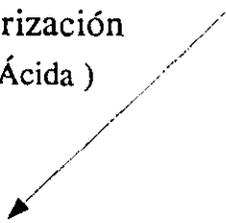


Figura 2.9: Mecanismo bifuncional de hidroconversión para el n-decano.

El ión carbenio originado puede evolucionar por migración de un ión hidruro o de un metilo para formar una especie más estable (isomerización). En un centro ácido este ión puede evolucionar de dos formas:

- Formación de una isoolefina por pérdida de un protón adyacente al ión carbenio, con formación de un doble enlace que posteriormente se hidrogena en el centro metálico (hidroisomerización).
- Escisión heterolítica del enlace C-C en posición β respecto al carbocatión (hidrocraqueo) dando lugar a un ión carbenio más una olefina que a su vez pueden iniciar un nuevo ciclo (craqueo secundario) o hidrogenarse y producir una parafina de menor peso molecular.

De todos los tipos de escisión en el carbono β (Figura 2.10), la de tipo A considera una estructura trimetilada inicial con poca probabilidad de producirse en zeolitas de tamaño de poro medio. Las escisiones tipo B1 o B2 (escisión con formación de carbocatión terciario o formación inicial de un ión carbenio terciario respectivamente) serían posibles, pero la distribución de isómeros en los productos de craqueo obtenidos sobre zeolita ZSM-5 se explican mejor considerando la escisión tipo C, puesto que se observa una muy reducida proporción de isómeros dimetilados, necesarios en los mecanismos B1 y B2. (Weitkamp y col., 1983). Además los productos de craqueo en la zeolita ZSM-5 contiene mayor proporción de fragmentos lineales que los obtenidos en otros tipos de zeolitas, lo que está de acuerdo con el craqueo tipo C que da lugar exclusivamente a fragmentos lineales (Martens y col., 1986).

De acuerdo con la Figura 2.10, las primeras moléculas formadas por craqueo según la escisión C son lineales, por lo que debe producirse una segunda isomerización de los productos de craqueo que reordene el esqueleto hidrocarbonado, justificando así la distribución de isómeros en los productos.

En el esquema inicial no se ha considerado el craqueo secundario, ni que la especie monometilada pueda conducir a una segunda ramificación. En cualquier caso la especie dimetilada evolucionará como la anterior, pero en la zeolita ZSM-5 se da en baja proporción.

Estudios más recientes (Martens y col., 1991; Tiong Sie, 1993 a y b), sugieren que isomerización y craqueo, además de ser reacciones consecutivas pueden darse en paralelo a través de un intermedio común, sustituyéndose el carbocatión clásico por un carbocatión del tipo dialquilciclo-

propáno protonado (PCP). Así considerando la formación de intermedios PCP, pueden explicarse ciertas características de las distribuciones de productos, como la ausencia de metano y etano y la pequeña proporción de C_3 y C_{N-3} en los productos de craqueo o la distribución de productos equimolecular desde la fracción C_4 hasta la C_{N-4} , donde N es el número de átomos de carbono en la parafina alimento. Debe destacarse que esta distribuciones se dan fundamentalmente cuando no se da craqueo secundario.

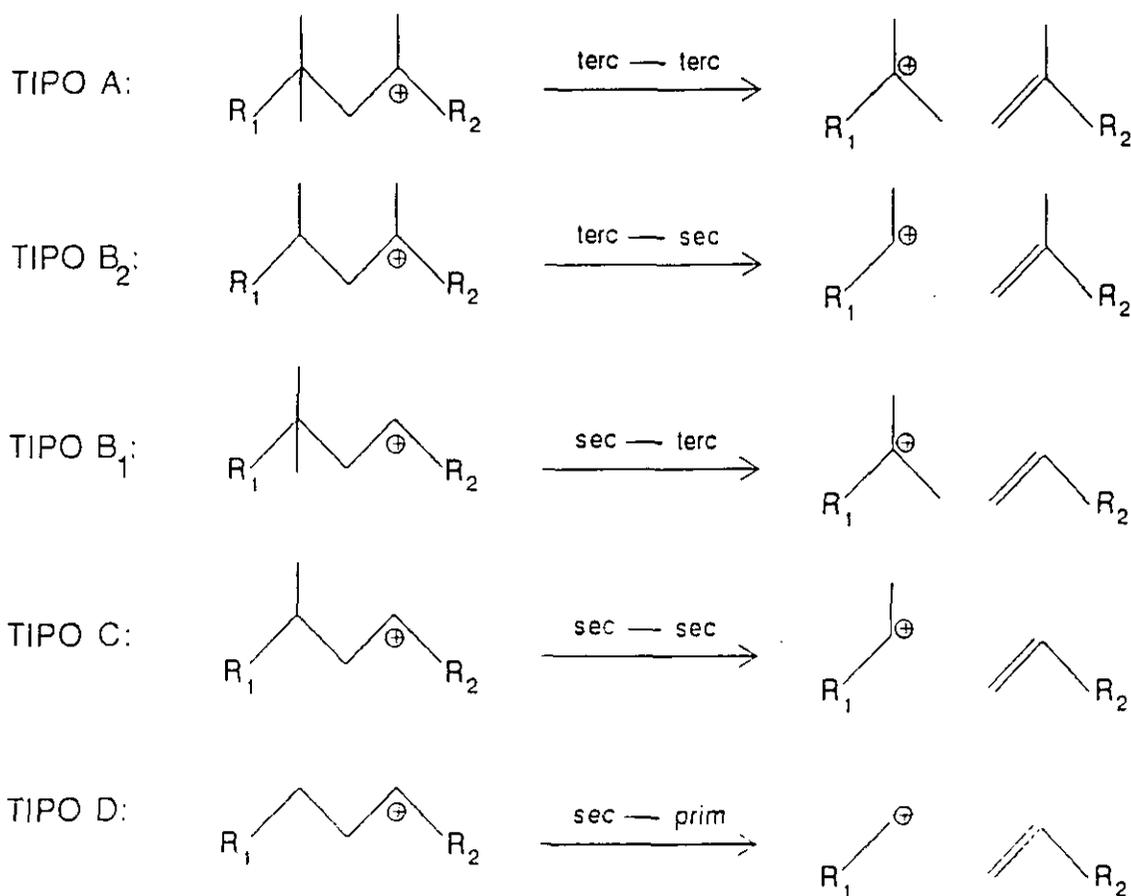


Figura 2.10: Tipos de craqueo en zeolitas.

El mecanismo que considera la formación de PCP incluye una ligera variación en el esquema clásico, tal y como se indica en la Figura 2.11. Inicialmente la n -parafina se deshidrogena en el centro metálico y el doble enlace se protona en el centro ácido para dar lugar al ión carbenio. El valor de n deberá ser mayor que 1 para que el carbenio obtenido no sea primario, desfavorecido termodinámicamente. El ión carbenio evoluciona hacia la formación de un ión PCP, intermedio común de la

isomerización y craqueo. El PCP puede evolucionar de dos formas: por isomerización directa de la especie, o bien mediante craqueo por escisión en el carbono β sobre un centro ácido, dando lugar a un ión carbenio terciario y a una olefina lineal. Para que esto último se produzca, el valor de m debe ser de al menos tres, ya que si m es menor que este valor el átomo del grupo alquilo en posición β respecto al PCP sería primario, siendo desfavorable termodinámicamente que tal carbono pueda perder el ión hidruro para cederlo al carbono del ciclopropano.

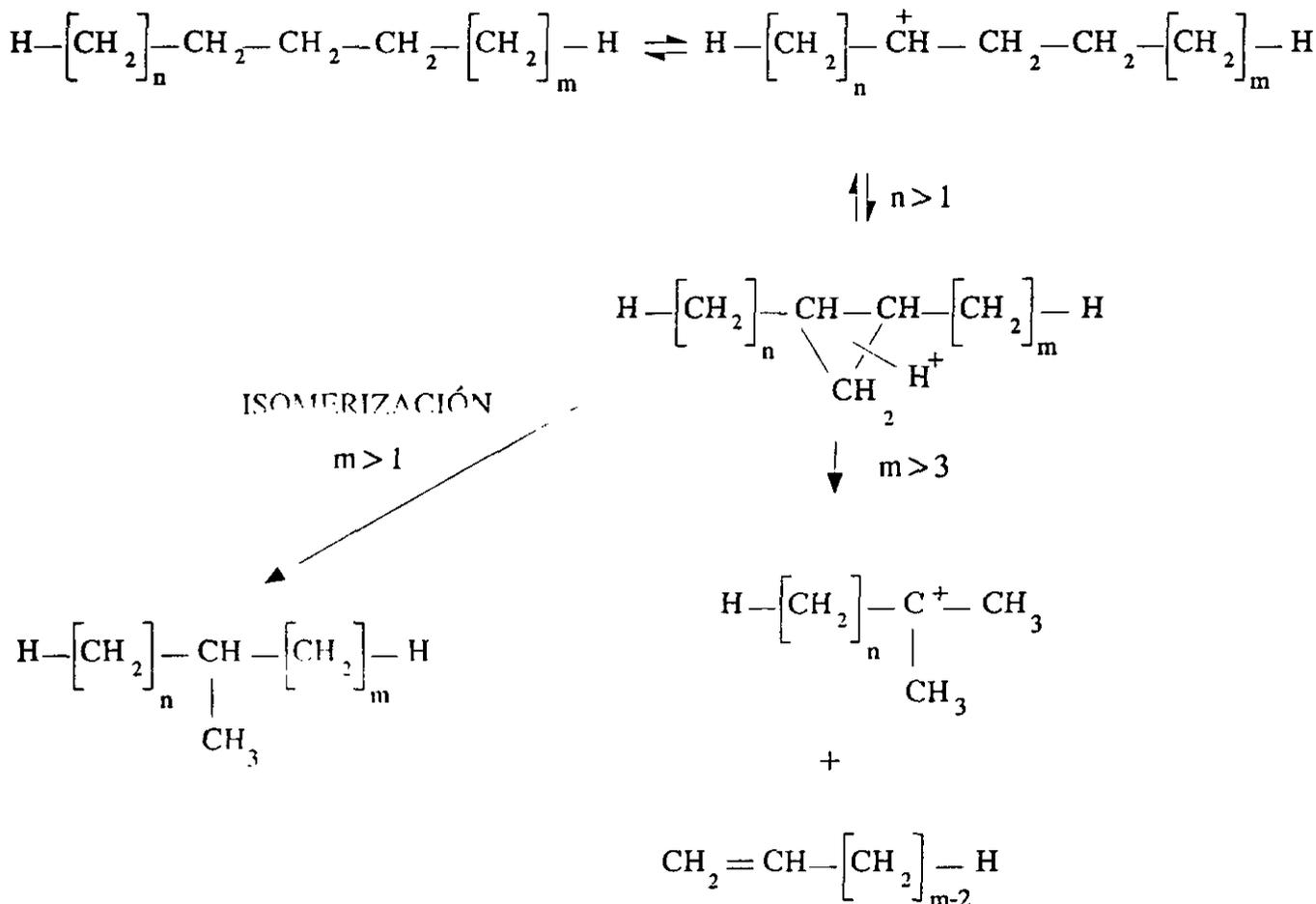


Figura 2.11: Mecanismo de reacción vía PCP

Cuando se utilizan zeolitas de tamaño de poro grande, en ausencia de selectividad de forma, las velocidades relativas de las reacciones de isomerización (tipo I, por migración de radicales alquilo, y tipo II, via PCP) y craqueo son independientes del número de átomos de carbono del carbocatión, para moléculas con más de diez átomos de carbono. El orden relativo de velocidades en orden creciente es:

craqueo A < isomerización I < craqueo B1 < craqueo B2 < isomerización II < craqueo C < craqueo D

Para moléculas de gran longitud de cadena la velocidad de craqueo disminuye hasta situarse entre el craqueo tipo C y D.

Recientemente algunos autores (*Zhang, A. y col., 1995*) han propuesto un mecanismo de reacción para la hidroisomerización de hidrocarburos ligeros (Figura 2.12), C_5 y C_6 , en el que el fenómeno de spillover de H_2 desde la fase gas hasta la zeolita (ZSM-5, y catalizadores "híbridos", constituidos por mezclas de ZSM-5 y metales nobles soportados en óxidos, tipo alúmina), juega un papel muy importante. El hidrógeno que inicialmente se encuentra en la fase gaseosa, se disocia en el metal noble (Pt, Pd) y por efecto spillover cubre la superficie de la zeolita, disociado en protones e hidruros. Los protones actúan como ácidos, extrayendo hidruros de la parafina alimento o actúan sobre un átomo de carbono a fin de promover la isomerización o el craqueo. Los cationes resultantes, se estabilizan por adición de un hidruro, aunque en defecto de H_2 , existe desprotonación, originándose olefinas que polimerizan, se craquean y generan coque.

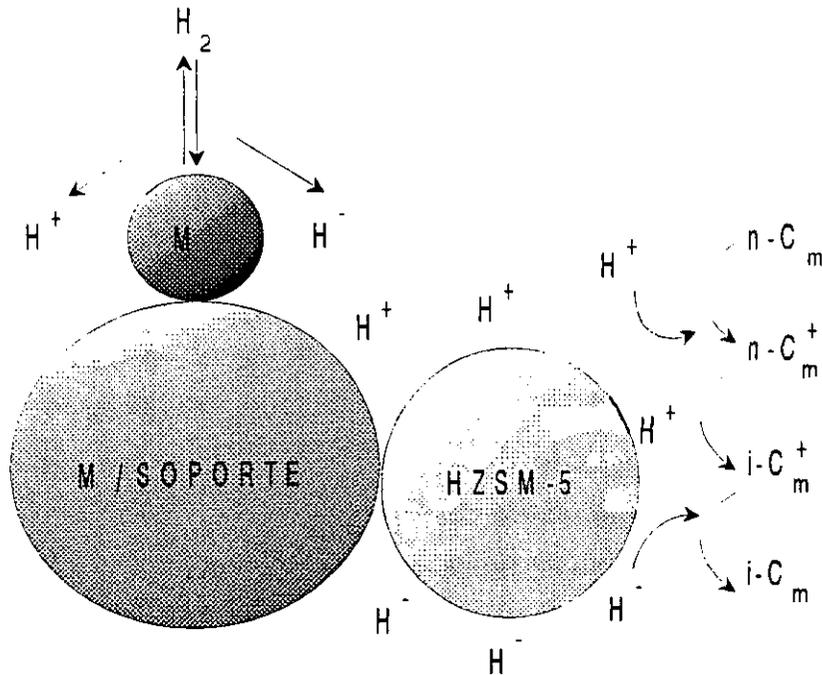


Figura 2.12: Mecanismo de reacción con efecto spillover.

Otra característica a tener en cuenta es que la extensión de las reacciones de craqueo e isomerización y por tanto la actividad y selectividad del catalizador, dependen del tiempo de vida de los carbocationes y éste último está determinado por la competencia entre las velocidades relativas de adsorción-desorción de los carbocationes y olefinas en los centros ácidos y de las reacciones de: a) protonación-desprotonación en los centros ácidos; b) isomerización; c) craqueo. La adsorción-desorción queda demostrada por la dependencia de la distribución de productos con la longitud de la cadena de la parafina alimento, cuanto mayor es ésta menor es la isomerización y mayor el craqueo ya que la adsorción disminuye al aumentar el número de átomos de carbono del compuesto considerado. Este fenómeno también afecta a la isomerización y craqueo secundarios de forma que la probabilidad de isomerización secundaria disminuye con el incremento en el número de átomos de carbono de los productos de craqueo.

Así pues los parámetros del catalizador que determinan el comportamiento del mismo, son por un lado, el tipo de zeolita (pues la posibilidad de selectividad de forma o no condiciona el tipo de reacciones que pueden ocurrir en los poros de la misma), y por otro lado, la concentración y fuerza de los centros ácidos y la naturaleza (tipo de metal), cantidad y dispersión de la función hidrogenante.

2.6 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

En los apartados anteriores se ha destacado la importancia de la isomerización de parafinas y su versatilidad para su utilización en procesos tales como:

- La hidroisomerización y desparafinado catalítico de combustibles diesel y aceites lubricantes a fin de mejorar sus propiedades fluidodinámicas (viscosidad e índice de viscosidad).
- Obtención de combustibles con alto índice de octano a partir de fracciones pesadas y aumento de octanaje en fracciones más ligeras.

Por todo ello, y aprovechando la experiencia adquirida en anteriores investigaciones llevadas a cabo en nuestro departamento sobre aplicaciones catalíticas de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 y metales (*Calleja y col., Lucas y col.*), se consideró de interés estudiar la preparación de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 como función

ácida y níquel como función hidrogenante-deshidrogenante, mediante distintos métodos para la hidroisomerización de n-decano, como ensayo de actividad catalítica.

A tal fin, se planteó un programa de investigación consistente en las siguientes etapas:

- Diseño, montaje y puesta a punto de una instalación experimental en la que obtener datos reproducibles y precisos.
- Desarrollo y puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la caracterización de catalizadores e identificación cualitativa y cuantitativa de los productos de reacción.
- Selección de las condiciones de operación en la reacción de hidroisomerización que permitieran realizar el ensayo de actividad catalítica.
- Estudio de catalizadores preparados por mezcla física.
- Estudio del intercambio iónico en fase acuosa y estado sólido como métodos de incorporación de la función metálica.
- Estudio de los catalizadores preparados por impregnación, seleccionando los valores de las variables más favorables en cada etapa de preparación para la hidroisomerización de n-decano, así como el estudio de la relación centros metálicos/centros ácidos en catalizadores preparados en las condiciones seleccionadas.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en una instalación de laboratorio de flujo continuo diseñada para operar hasta presiones de 100 bar (figura 3.1). Para su descripción se ha dividido en cuatro partes:

- Sistema de alimentación de gases.
- Sistema de alimentación de n-decano.
- Sistema de reacción y control de la temperatura.
- Sistema de recogida de productos y control de presión.

3.1 SISTEMA DE ALIMENTACION DE GASES

El sistema de alimentación de gases está constituido por dos líneas de flujo continuo independientes para cada gas hidrógeno y nitrógeno. Cada una de ellas consta de una botella que contiene el gas de alimentación a presión elevada con su correspondiente manorreductor (PC), un

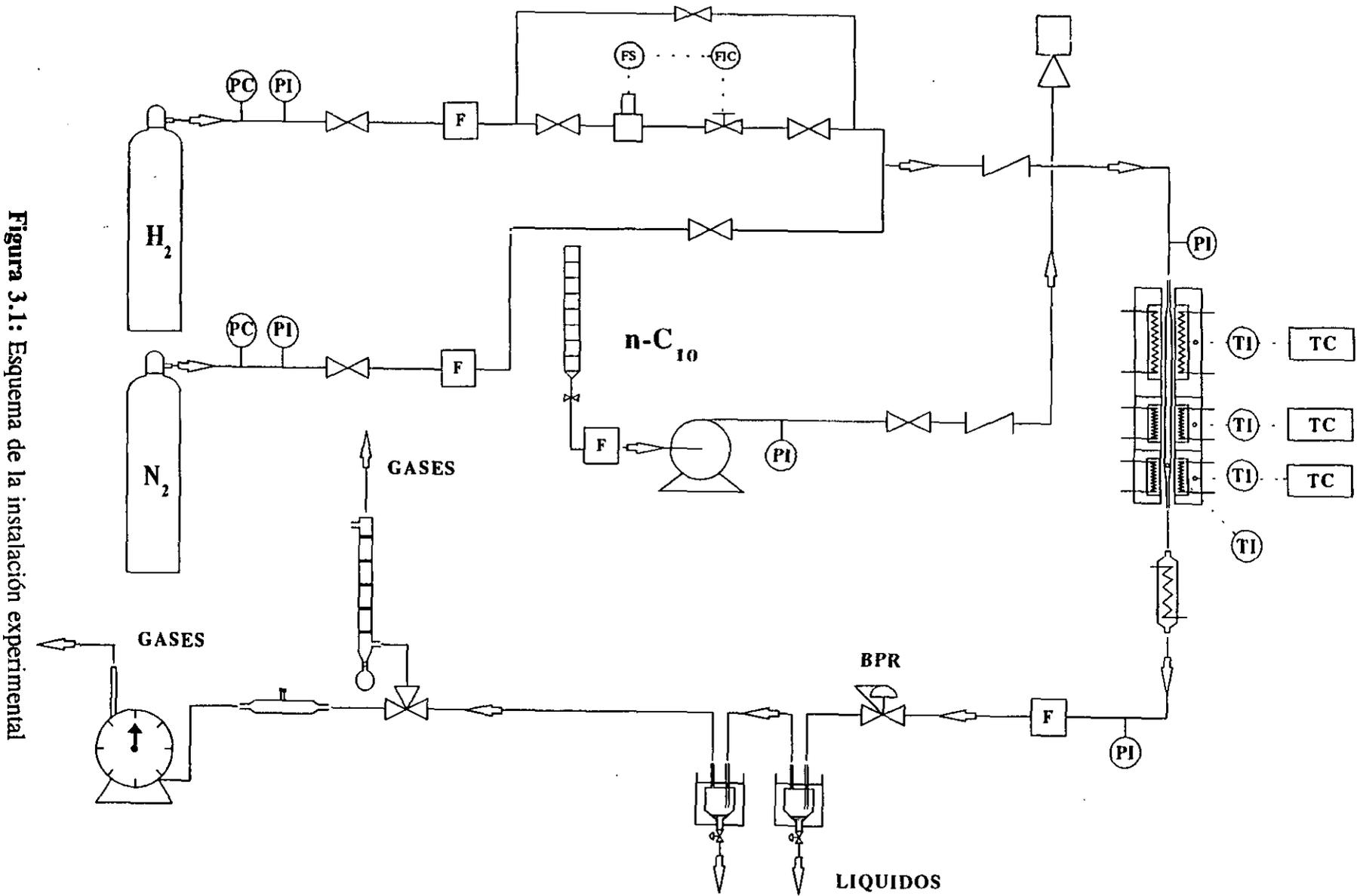


Figura 3.1: Esquema de la instalación experimental

manómetro indicador de presión (PI), un filtro (F) y una válvula antirretorno que impide la posible inversión de flujo de los gases.

En la línea de alimentación de hidrógeno existe un controlador másico de caudal de la firma BROOKS modelo 5850TR/59 constituido por un sensor de conductividad térmica (FS) un indicador controlador (FIC) y una electroválvula (actuador). El nitrógeno se ha utilizado únicamente para el secado del lecho de catalizador tras la correspondiente reacción.

3.2 SISTEMA DE ALIMENTACION DE n-DECANO

El n-decano se alimenta al reactor en fase líquida desde una probeta graduada y tras pasar por un filtro (F), es conducido a una bomba dosificadora de pistón simple ELDEX A60S2 capaz de suministrar caudales comprendidos entre 0.1 y 3 ml/min y presiones de hasta 170 bar (2500 psi).

La línea de descarga de la bomba está provista de un indicador manométrico (PI) y una válvula antirretorno que impide el retroceso del líquido y la llegada del gas a la misma.

3.3 SISTEMA DE REACCION Y CONTROL DE LA TEMPERATURA

El sistema de reacción está constituido por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente (figura 3.2), construido en acero inoxidable 316 de 25 mm de diámetro nominal y 400 mm de longitud, correspondiendo a la altura de catalizador unos 15 mm (para 3 gramos de catalizador aproximadamente). En su parte superior se inserta mediante uniones roscadas la conducción de entrada de hidrógeno y n-decano y verticalmente un tubo de 1/8 de pulgada que sirve de vaina para un termopar (TI) tipo K (Ni-Cr-Ni), el cual puede desplazarse verticalmente, a fin de poder medir la temperatura a distintas alturas del lecho catalítico.

El catalizador se aloja en la parte inferior del reactor sobre un lecho de carburo de silicio, lo que permite asegurar una calefacción uniforme del catalizador y evitar efectos térmicos terminales en

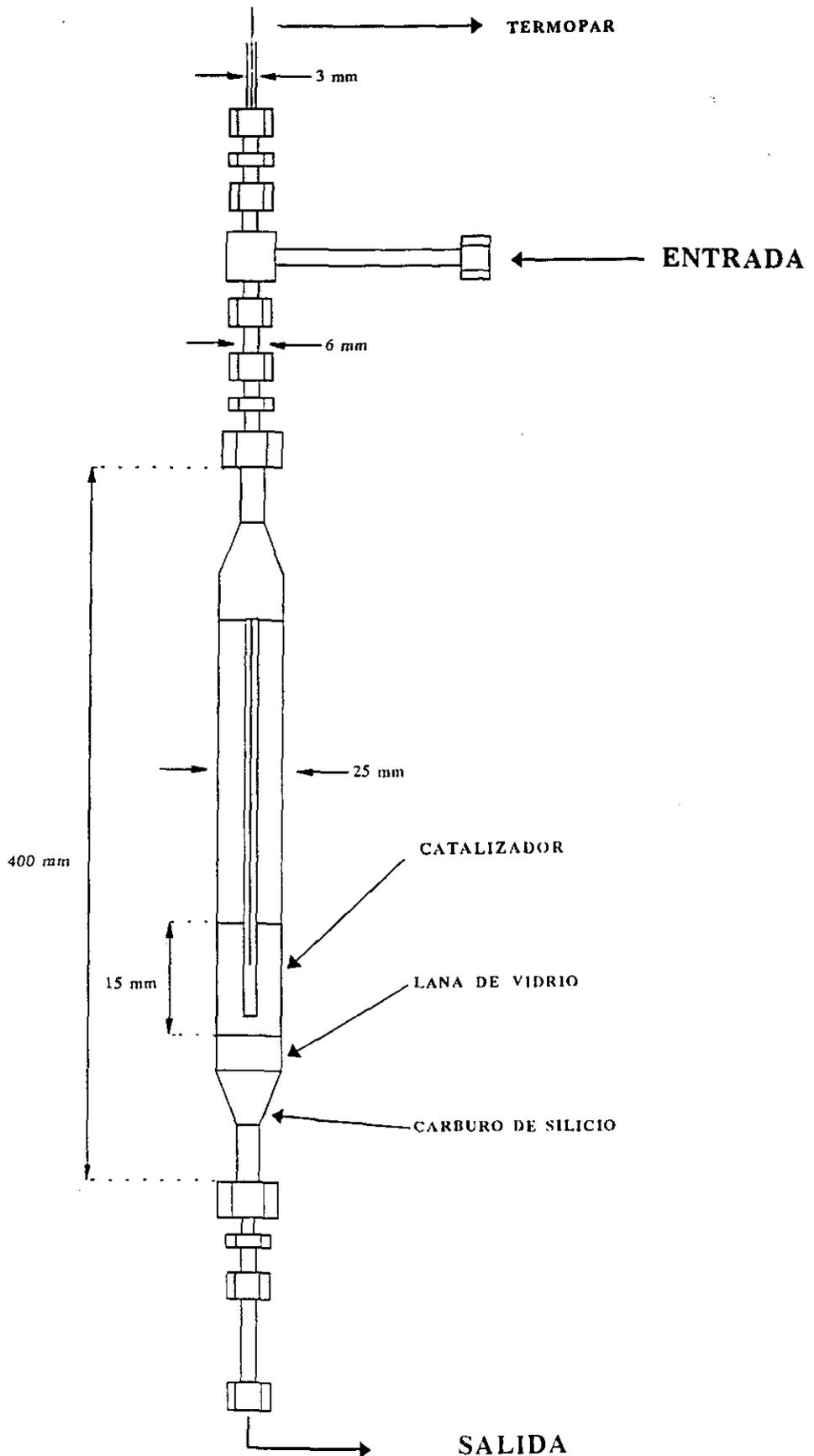


Figura 3.2: Esquema del reactor

el reactor. Para separar el lecho catalítico y el de inerte, así como para soportar este último, se utiliza lana de vidrio.

La calefacción del reactor se consigue mediante un horno eléctrico de acero refractario (figura 3.3) con tres zonas de calefacción con control automático e independiente de temperatura (TC). La medida y control de la misma se lleva a cabo mediante tres termopares (TI) tipo K de Ni-Cr-Ni situados en el interior de cada una de las tres zonas de calefacción del horno, conectados a tres controladores de temperatura de la marca JUMOLAN de acción proporcional y derivada. Así se consigue eliminar oscilaciones en la temperatura de las zonas de calefacción y minimizar las diferencias longitudinales de la temperatura en el eje central del reactor.

3.4 SISTEMAS DE RECOGIDA DE PRODUCTOS Y CONTROL DE PRESION

Los gases que abandonan el reactor por su parte inferior se enfrían en un refrigerante de serpentín de acero inoxidable, por el que circula agua, en el que condensan parcialmente. Los productos que abandonan el refrigerante se conducen hasta un regulador de presión (BPR, Back Pressure Regulator), en el que se expanden hasta presión atmosférica. Esta corriente de baja presión se conduce a un condensador de vidrio que consiste en un serpentín introducido en una mezcla frigorífica hielo-NaCl, y un depósito con llave para recogida de los líquidos condensados, que posteriormente son llevados a análisis. Existe otro condensador a fin de asegurar la total eliminación de líquidos de la corriente gaseosa efluente. Los gases que abandonan este segundo condensador se hacen circular por un burbujímetro y por un contador totalizador de gases almacenándose en bolsas químicamente inertes para su análisis.

El control de la presión en toda la instalación se realiza con el mencionado regulador de presión (BPR), con un intervalo de regulación de 0 a 150 atmósferas, situado a la salida del refrigerante. La medida de la presión interior del sistema se efectúa por medio de tres manómetros de alta presión de marca WIKA tipo BOURDON (PI), con un intervalo de medida de 0 a 250 bar y precisión de 1 bar.

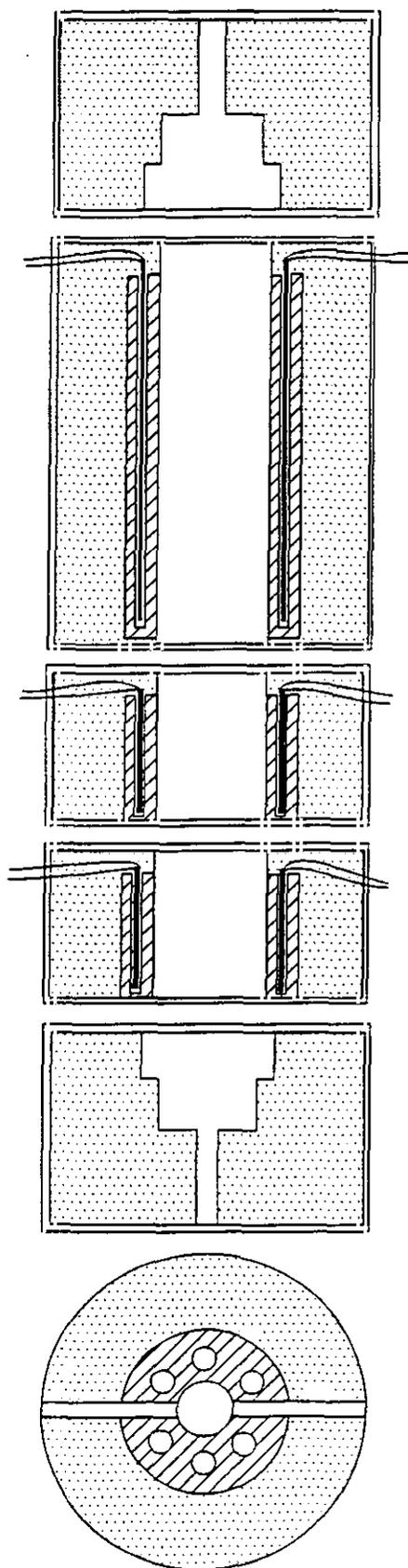


Figura 3.3: Esquema del horno utilizado para la calefacción del reactor

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1 PRODUCTOS EMPLEADOS

Se utilizaron los siguientes productos comerciales procedentes de las firmas indicadas:

- 1) Hidrógeno, envasado en botellas de acero a una presión de 190 bar (pureza superior al 99,9%), S.E.O., S.A.
- 2) Helio, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99,9%), S.E.O., S.A.
- 3) Aire, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99,6%), Liquid Carbonic, S.A.
- 4) Nitrógeno, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99,6%), S. E. de Carburos metálicos
- 5) Acetileno, envasado en botellas de acero a 15 bar (pureza superior al 99,6%), S. E. de Carburos Metálicos
- 6) Mezcla hidrógeno-argón, envasado en botellas de acero a 200 bar (15 % en volumen de H₂), S.E. de Carburos Metálicos

- 7) Argon, envasado en botellas de acero a 200 bar (pureza superior al 99,9%), S.E. de Carburos metálicos
- 8) Amoníaco, envasado en botellas de acero a 7,8 bar (pureza superior al 99,98%), Liquid Carbonic, S.A.
- 9) Zeolita ZSM-5, sintetizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid
- 10) n-Decano (pureza aproximada del 98%), suministrado por REPSOL PETROLEO
- 11) Acido clorhídrico (p.a.), PANREAC
- 12) Nitrato de níquel hexahidratado (pureza superior al 98%), PROBUS
- 13) Etilendiamina (pureza superior al 97%), FLUKA
- 14) Acetilacetato de níquel (pureza superior al 92,5%), FLUKA
- 15) Oxido de níquel (riqueza en níquel del 75%), PANREAC
- 16) Cloruro de níquel hexahidratado (pureza superior al 99%), PANREAC
- 17) Hidróxido sódico (p.a.), PANREAC
- 18) Acido oxálico (p.a.), PANREAC
- 19) Fenolftaleína, MERCK
- 20) Cloruro sódico (pureza superior al 99,5%), PROLABO
- 21) Acido acético glacial (p.a.), PANREAC

4.2 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores bifuncionales utilizados en la presente investigación están constituidos por zeolita ZSM-5 en su forma ácida y níquel como elemento hidrogenante. El método de preparación consiste fundamentalmente en: síntesis de la zeolita ZSM-5, incorporación de la función ácida, incorporación de la función hidrogenante y reducción de ésta.

4.2.1 Síntesis de la zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 se ha sintetizado en su forma sódica mediante un procedimiento desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid (*Costa y col., 1987*), empleando silicato sódico neutro (27% en peso de SiO_2 y 8% en peso de Na_2O) y sulfato de

aluminio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), como fuentes de silicio y aluminio respectivamente, y etanol comercial como promotor. Así se prepararon zeolitas de tres relaciones Si/Al diferentes que presentan valores similares de superficie específica ($\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$) determinadas por porosimetría de helio. En la tabla 4.1 se indican las principales características de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas.

Tabla 4.1: Características de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas

Si/Al % molar	Cristalinidad	Tamaño de partícula * (μm)	Tamaño de cristal ** (μm)
15	100	5,6	2
29	100	7,2	7
44	80	12,0	12

* Diámetro medio equivalente determinado mediante un contador Coulter

** Determinado por microscopía electrónica de barrido

4.2.2 Incorporación de la función ácida

La zeolita sódica carece de acidez apreciable, por lo que la sustitución del Na^+ por otros cationes de compensación, da lugar a la aparición de centros ácidos necesarios para que se lleve a cabo la reacción (activan los enlaces C-H y C-C). Estos centros ácidos se consiguen sustituyendo el catión Na^+ , que compensa la deficiencia de carga producida por la sustitución parcial de Si por Al en la estructura, por H^+ , mediante intercambio iónico con ácido clorhídrico.

La zeolita en forma sódica se lava con agua destilada en una placa porosa a vacío, para eliminar las impurezas presentes procedentes de su síntesis, posteriormente se seca en estufa a 110°C y se calcina en mufla a 550°C durante 5 horas.

A continuación, se añaden 35 ml de disolución 0,6 N de HCl por gramo de zeolita sódica a intercambiar, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente durante 5 horas, filtrándose posteriormente en una placa porosa a vacío. La torta obtenida se lava repetidamente con agua destilada

a fin de eliminar los iones cloruro que pudieran quedar retenidos en los poros de la zeolita. Por último se seca en estufa a 110°C durante 5 horas.

En el caso de grados de intercambio distintos al 100% se emplean diferentes concentraciones de HCl o bien a partir de la zeolita en su forma ácida se extraen H⁺ por intercambio iónico en fase acuosa o por intercambio iónico en estado sólido con NaCl.

4.2.3 Incorporación de la función hidrogenante

Una vez incorporada la función ácida al catalizador, se procede a introducir la función hidrogenante. Para ello se utilizaron las siguientes técnicas: mezcla física, impregnación a humedad incipiente, intercambio iónico en fase acuosa e intercambio iónico en estado sólido, con distintos precursores.

a) Mezcla física

Este método de preparación consiste en mezclar homogéneamente la zeolita ZSM-5 en su forma ácida y óxido de níquel, seguida de tamizado y posterior calcinación a 550°C durante 5 horas a fin de dotar al catalizador de estabilidad térmica.

b) Impregnación

El método de impregnación consiste de forma general en poner en contacto el soporte y una disolución que contenga el metal a incorporar, seguida de la eliminación del disolvente para depositar el precursor del metal sobre la superficie del catalizador. Esta eliminación puede realizarse a vacío, por secado en estufa, por evaporación a ebullición del disolvente, etc. Una variante de este método de preparación es la que se denomina impregnación a humedad incipiente, en la que se emplea una disolución de concentración correspondiente a la cantidad de metal que se desee incorporar y un volumen ligeramente superior al volumen de poros, el mínimo necesario para mojar la superficie, formando el sólido una pasta.

El método seleccionado en la presente investigación consiste en preparar una disolución del compuesto precursor del metal de concentración tal que con un volumen equivalente al volumen de poros de la zeolita se consiga el contenido deseado de metal en el catalizador tras las etapas de secado, calcinación y reducción. Una vez preparada la disolución, se deposita gota a gota sobre la zeolita completamente libre de agua, agitando durante todo el proceso. Una vez añadida la cantidad correspondiente, la pasta fluida formada se seca en estufa en condiciones controladas.

Las condiciones de secado de la zeolita impregnada son importantes ya que pueden influir en parámetros tales como la dispersión metálica. Las variables estudiadas en el proceso de secado fueron: temperatura, velocidad de calefacción y tiempo.

Los disolventes utilizados fueron: agua, cuando se emplearon como precursores nitrato de níquel y nitrato de etilendiamin níquel, y ácido acético en el caso del acetilacetato de níquel, debido a la baja solubilidad de esta sustancia en agua.

A fin de dotar al catalizador de estabilidad térmica y evitar que se produzcan modificaciones en la composición química, estructura o acidez del catalizador durante la fase de reacción, así como para estabilizar el precursor de metal por formación del óxido metálico, es necesario someter al catalizador a una etapa de calcinación. La calcinación se llevó a cabo en un horno de mufla eléctrico con control de temperatura y considerando la influencia de las siguientes variables: Temperatura, velocidad de calefacción y tiempo.

c) Intercambio iónico en fase acuosa

En esta técnica el sólido se sumerge en una disolución acuosa de la especie catiónica de metal que se desee incorporar, agitando durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. El sólido una vez separado por filtración de la disolución (a vacío en placa porosa), se lava y se seca.

Las variables que afectan al grado de intercambio se pueden agrupar en aquellas que dependen del tipo de soporte como, número y naturaleza de grupos funcionales, propiedades ácido-base y aquellas que dependen de la disolución como concentración de la especie precursora del metal en la disolución inicial, relación volumen de disolución a masa de catalizador, temperatura, pH, etc.

En la presente investigación se seleccionó el siguiente procedimiento operativo: se añade a una masa M_C de catalizador sólido, un volumen V_d de disolución de concentración C_0 , ajustando el valor de pH (relación M_C/V_d constante e igual a 50mlN/min), manteniéndose en agitación a temperatura constante, durante un tiempo variable, aunque siempre superior a 5 horas. Posteriormente, se filtra en una placa porosa a vacío, lavando la torta resultante repetidas veces con agua destilada a fin de eliminar el contraión que acompañe al catión metálico, así como el exceso de disolución retenida en los poros de la zeolita. En algunos casos se reintercambiaba repetidas veces a fin de alcanzar mayores grados de intercambio.

d) Intercambio iónico en estado sólido

Esta técnica de preparación de catalizadores bifuncionales consiste en calentar una mezcla homogénea del soporte en su forma ácida y una sal del compuesto precursor del metal a incorporar a fin de sustituir los protones en los centros ácidos de la zeolita por el catión metálico (*Rabo y col., 1976; Beyer y col., 1988*). El proceso se puede esquematizar como:



donde:

H-SOPORTE: forma ácida del soporte

Me : catión metálico

X : anión

La calcinación puede llevarse a cabo a vacío, con flujo de gas (He, N_2 u O_2) o en condiciones estáticas. Los compuestos precursores del metal pueden ser sulfatos, sulfuros, fosfatos, óxidos o haluros. Los más empleados son los haluros, especialmente cloruros que al reaccionar con los protones intercambiados dan lugar a la formación de cloruro de hidrógeno con el consiguiente desplazamiento de la reacción en el sentido de formación de productos.

La cantidad de metal que se puede incorporar con esta técnica está limitada, al igual que en el intercambio iónico en fase acuosa, por la capacidad de cambio de la zeolita.

El proceso operativo seleccionado en la presente investigación es el siguiente: se mezcla homogéneamente la zeolita en su forma ácida con la cantidad correspondiente de cloruro de níquel para obtener un contenido de metal dado, calentándose posteriormente la mezcla resultante. La calcinación se realizó tanto en condiciones estáticas como en flujo de gas. La calcinación en flujo de gas se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de lecho fijo y flujo descendente, empleando nitrógeno como gas inerte. Las variables estudiadas en este caso fueron temperatura, tiempo y caudal de gas. En ambos casos se sometió al sólido a una etapa de secado previa a 110°C durante 1 hora.

4.2.4 Reducción

Teniendo en cuenta que en los catalizadores de hidroisomerización los metales activos están en estado metálico, y actúan como función hidrogenante-deshidrogenante, se hace necesaria la reducción del mismo por hidrogenación, antes de su utilización.

En esta investigación, el proceso de reducción se lleva a cabo en el mismo reactor en el que tiene lugar la reacción, en parte por simplicidad y en parte para evitar la reoxidación del níquel expuesto a la atmósfera tras ser reducido.

Las variables que intervienen en el proceso de reducción son numerosas, eligiéndose para su estudio por considerarlas las más significativas las siguientes: caudal de hidrógeno, temperatura, tiempo y presión.

El procedimiento operativo utilizado se describe en el apartado 4.4.2

4.3 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

4.3.1 Difracción de rayos X

La cristalinidad de las zeolitas sintetizadas, así como la identificación de las fases cristalinas del metal hidrogenante en el catalizador se ha llevado a cabo por difracción de rayos X (*Satterfield y col., 1980; Tomas y col., 1988*).

Los difractogramas se han obtenido con un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLO-FLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de NaF. La radiación utilizada fue la K_{α} del Cu con filtro de Ni y una potencia de excitación de 40 Kv y 20 mA. El difractómetro está conectado a un microprocesador DACO-MPV 2.1 con salida gráfica de resultados a través de una impresora LETTERWRITER 100, y conectado a su vez a un ordenador INVES XT para la impresión y recogida de resultados del difractograma.

i) Cristalinidad de las zeolitas

La determinación del porcentaje de fase cristalina en las zeolitas se realiza en función de la altura de la línea principal de difracción de las mismas ($2\theta = 23$), comparándolas con la correspondiente a una zeolita patrón de cristalinidad 100%. Para ello se seleccionaron los siguientes parámetros:

Tamaño de paso : $0,01^{\circ}$ de 2θ

Tiempo de contaje de paso : 1 s

Intervalo de barrido (2θ) : $20-25^{\circ}$

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de la zeolita HZSM-5 de relación Si/Al igual a 29.

ii) Identificación de especies cristalinas del metal hidrogenante

La determinación de especies cristalinas del metal hidrogenante en el catalizador, se realiza por comparación de los picos de difracción correspondientes con los patrones de difracción de los posibles compuestos metálicos formados (únicos para cada especie cristalina). Esta identificación se basa en la posición de las líneas de difracción e intensidades relativas, en función del ángulo de difracción (θ).

Para efectuar las medidas de las distintas especies se seleccionaron los siguientes parámetros:

Tamaño de paso : $0,05^{\circ}$ de 2θ

Tiempo de contaje por paso : 1 s

Intervalo de barrido (2θ) : $6-90^{\circ}$

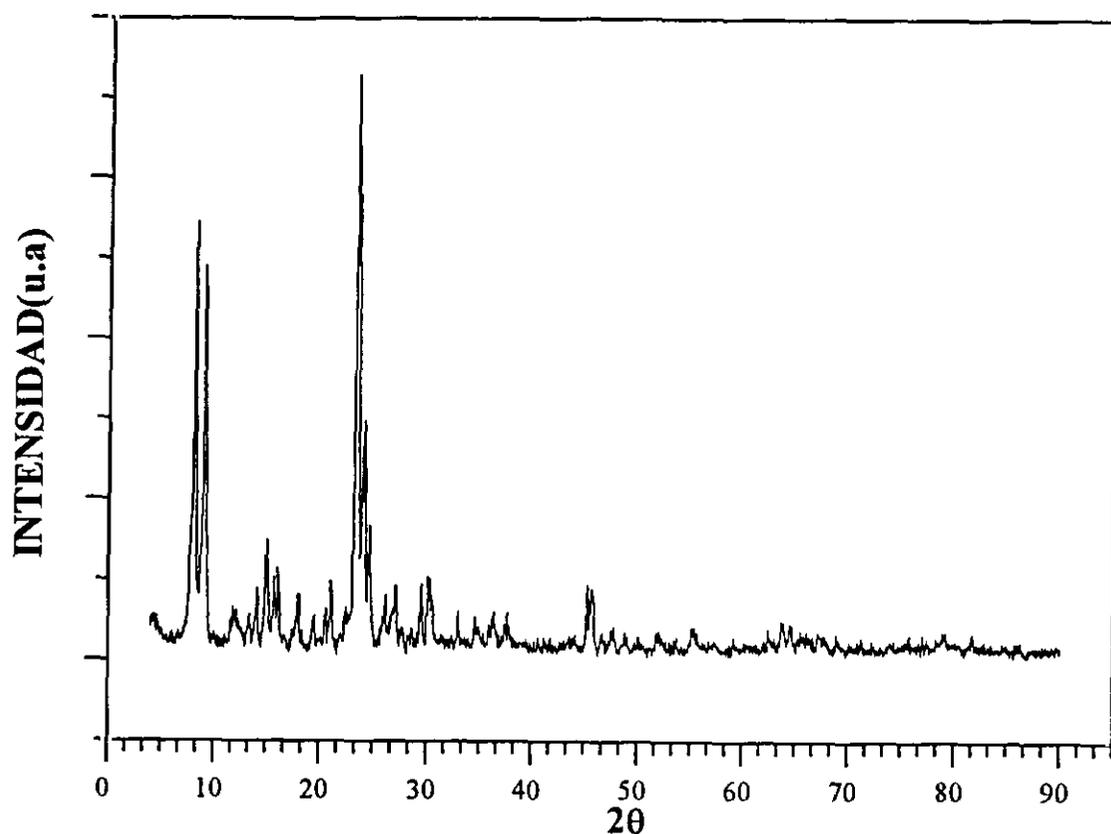


Figura 4.1: Diffractograma de la zeolita HZSM-5 de relación Si/Al = 29.

En la figura 4.2 se muestran los diffractogramas correspondientes al óxido de níquel (II) y níquel metálico, comprobándose que los picos que aparecen, coinciden con los patrones de difracción de estos compuestos metálicos. Asimismo, a modo de ejemplo, en la figura 4.3 se muestra el diffractograma correspondiente a un catalizador preparado por impregnación con nitrato de níquel con un contenido en metal del 5% reducido y sin reducir, observándose los picos correspondientes al níquel metálico y al óxido de níquel respectivamente.

4.3.2 Absorción atómica

La cantidad total de metal hidrogenante en el catalizador se determinó mediante absorción atómica (Tomas y col., 1988). Para ello, se utilizó un espectrofotómetro THERMO JARREL ASH CORPORATION SMITH HIEFJJE/11 con haz simple, y corrección de fondo (Smith Hiefjje), provisto de lámparas adecuadas para cada uno de los metales. En todos los análisis se utilizó aire y acetileno como mezcla gaseosa para producir la llama, fijando los valores de intensidad, factor de fotomultiplicación de energía, longitud de onda y anchura de rendija, específicos para ellos (según manual).

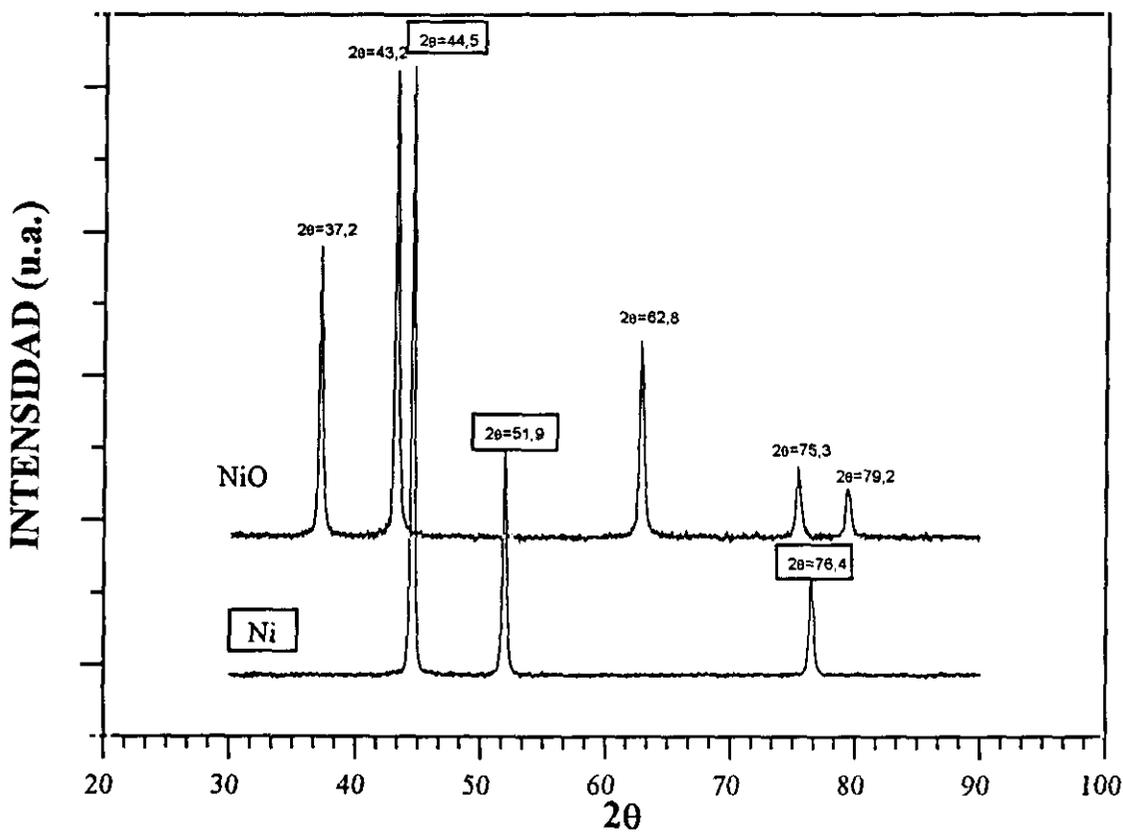


Figura 4.2: Difractograma de óxido de níquel (II) y níquel metálico

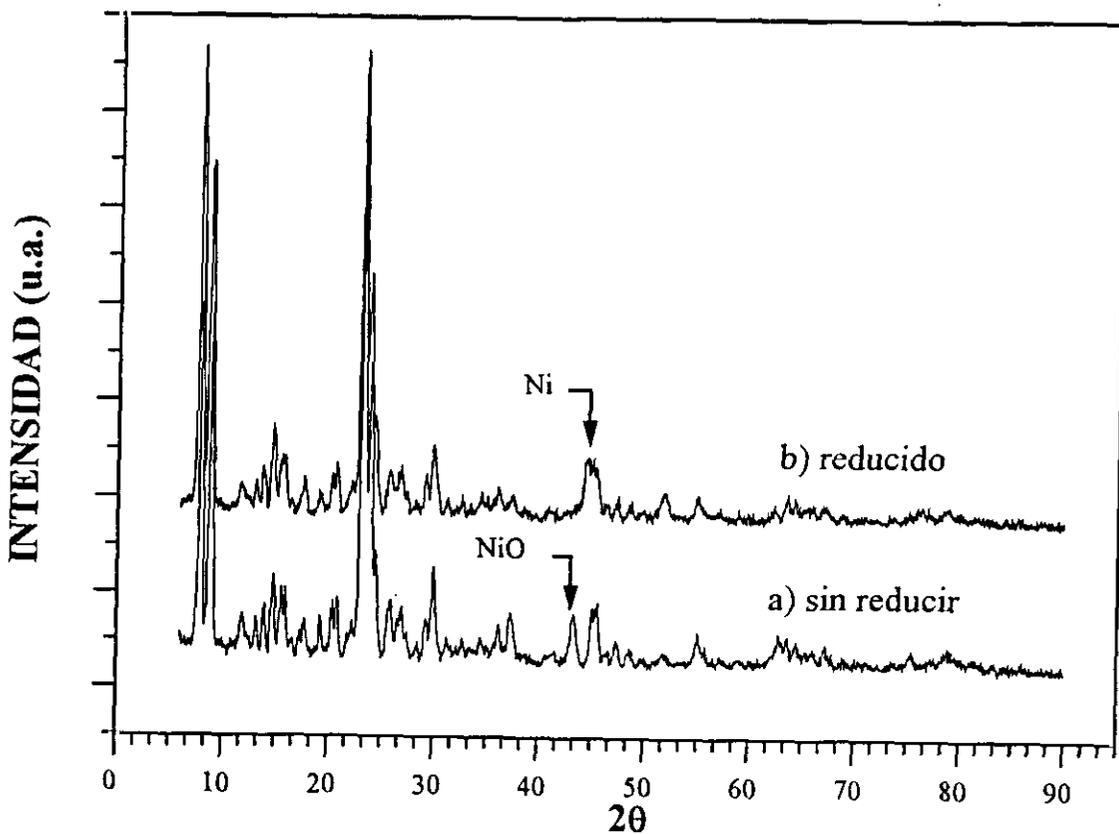


Figura 4.3: Difractograma de un catalizador preparado por impregnación (5% de Ni).

Las medidas se realizaron en disoluciones acuosas, obtenidas por disgregación química del catalizador con ácido fluorhídrico concentrado y diluidas hasta el intervalo de concentraciones requerido para su análisis. La determinación de la concentración de metal en dicha muestra requiere un calibrado previo de absorbancias-concentraciones, a partir de las disoluciones de concentración conocida, según la ley de Lambert-Beer:

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{I_0}{I} = K \cdot L \cdot C$$

siendo I_0 la intensidad luminosa emitida por la lámpara (radiación incidente); I , la intensidad emergente a la salida del medio absorbente (llama) ; K , una constante que depende de las condiciones experimentales y del propio metal absorbente (coeficiente de extinción); L , espesor del medio ambiente y C , concentración. Para una mayor exactitud de las medidas realizadas, previamente a cada análisis, se realiza un calibrado del aparato.

Mediante el mismo procedimiento, también se utilizó esta técnica con objeto de determinar el contenido en aluminio de cada zeolita.

4.3.3 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es útil principalmente para la investigación de la topografía de la superficie y los cambios producidos por la sinterización, transición de fase y deposición de material extraño. Además, permite la determinación directa de la forma, distribución de tamaño y localización de componentes específicos como las partículas metálicas sobre catalizadores soportados, motivo por el cual se ha utilizado en esta investigación.

i) Microscopía electrónica de barrido

Se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante la cual la superficie de la muestra es barrida punto a punto por un haz de electrones concentrado a 5-20 nm. Pueden utilizarse las distintas interacciones entre dicho haz y la muestra sólida para producir una imagen usando el detector apropiado.

Las medidas se realizaron con un microscopio de barrido JEOL modelo JSM-6400, con un poder de resolución de 35 Å. Las imágenes fueron obtenidas mediante un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley. Las condiciones en las que se tomaron las microfotografías fueron: corriente de emisión de 100 μ A producida por filamentos de wolframio y un potencial acelerador de 20 KV. La composición de los distintos elementos encontrados en las muestras se determinó mediante una microsonda electrónica de dispersión de energía (EDX) con una resolución de 138 eV.

Debido a su baja conductividad eléctrica, las muestras fueron sometidas a una preparación previa que incluía su metalización con baño de oro, utilizando un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante tres minutos, con una corriente de 20 mA y una presión de 0,08 bar.

ii) Microscopía electrónica de transmisión

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron con un microscopio modelo JEOL JEM-2000 FX con una resolución de 10 Å en modo STEM, y de 1,4 a 3,1 Å en modo TEM. El potencial acelerador utilizado fue de 200 KV como máximo, pudiendo llegar a 800.000 aumentos. El análisis elemental de las muestras se realizó mediante una microsonda electrónica analizadora de rayos X, con una resolución de 138 eV.

A fin de dispersar las partículas a analizar, las muestras se suspendían en acetona, introduciéndose posteriormente en un baño de ultrasonidos. A continuación se depositan en una rejilla de cobre, de 2 mm de diámetro, recubierta de una capa de celulosa. Finalmente, una vez evaporado el disolvente se introducían al microscopio.

4.3.4 Termogravimetría

La termogravimetría es un análisis térmico que informa sobre la evolución del peso de una muestra sólida en un determinado proceso, de forma continua y cuantitativa, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada. En esta investigación se ha utilizado para estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores, determinar los cambios sufridos en éstos durante los distintos tratamientos térmicos a los que se ven sometidos durante su preparación y para simular estos

tratamientos térmicos a fin de determinar las temperaturas en las que la velocidad de los distintos procesos era máxima.

La instalación utilizada básicamente consiste, tal y como se muestra en la figura 4.4, en: una microbalanza (modelo MK2, C.I. Electronics Limited) con un intervalo de medida de 200 a 0,01 mg; un horno con tres zonas de calefacción de 810 w (modelo TF38, 3/2, Serven Science Limited), conectado a una unidad de control de temperatura con tres controladores de temperatura independientes; un ordenador para la recopilación y tratamiento de datos, dotado de dos placas para la adquisición de la evolución del peso y la temperatura de la muestra (C.I. Multicard 9731 y PCL-711S) y un sistema para el control y medida del caudal de gases que circula por el portamuestras, constituido por tres controladores independientes de flujo másico (Modelo 5850 TR, Brooks Instrument), electroválvulas y un evaporador termostatzado, que permiten conducir mezclas de gases y/o vapor a la termobalanza.

El procedimiento de medida utilizado consiste en primer lugar en un pretratamiento de secado, calentando la muestra hasta 120°C en flujo de aire seco con un caudal de 100 Nml/min, manteniéndose isoterma hasta obtener una medida constante del peso de la muestra. A continuación, se comienza la termogravimetría, calentando con velocidad constante, hasta la temperatura final deseada, manteniéndose constantes los flujos de gases utilizados.

En la figura 4.5 se muestran los resultados obtenidos de una termogravimetría de una zeolita sódica (Si/Al=29), en la forma pérdida de peso y derivada de ésta frente a temperatura de la muestra (curvas TG y DTG respectivamente).

4.3.5 Desorción térmica programada

El principio de este método consiste en provocar la desorción de especies quimisorbidas por efecto de un aumento lineal de la temperatura y determinar por tanto el tipo, número, fuerza de la unión especie-centro activo, así como la velocidad de desorción. Las especies adsorbidas se desorben en una corriente de gas portador inerte y la concentración de las especies liberadas se registra como función de la temperatura. El análisis puede realizarse por cromatografía de gases o espectrometría de masas.

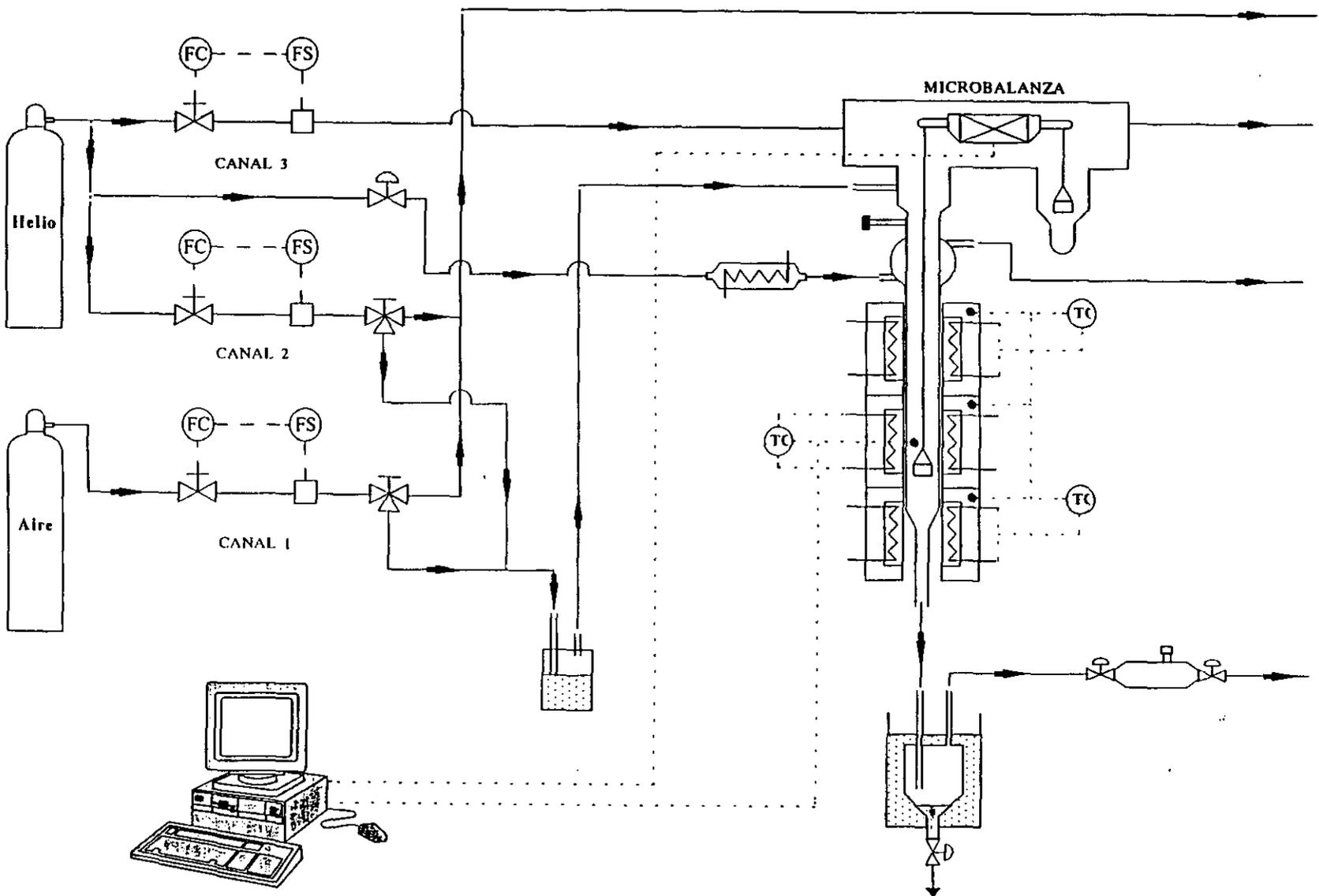


Figura 4.4: Esquema de la termobalanza

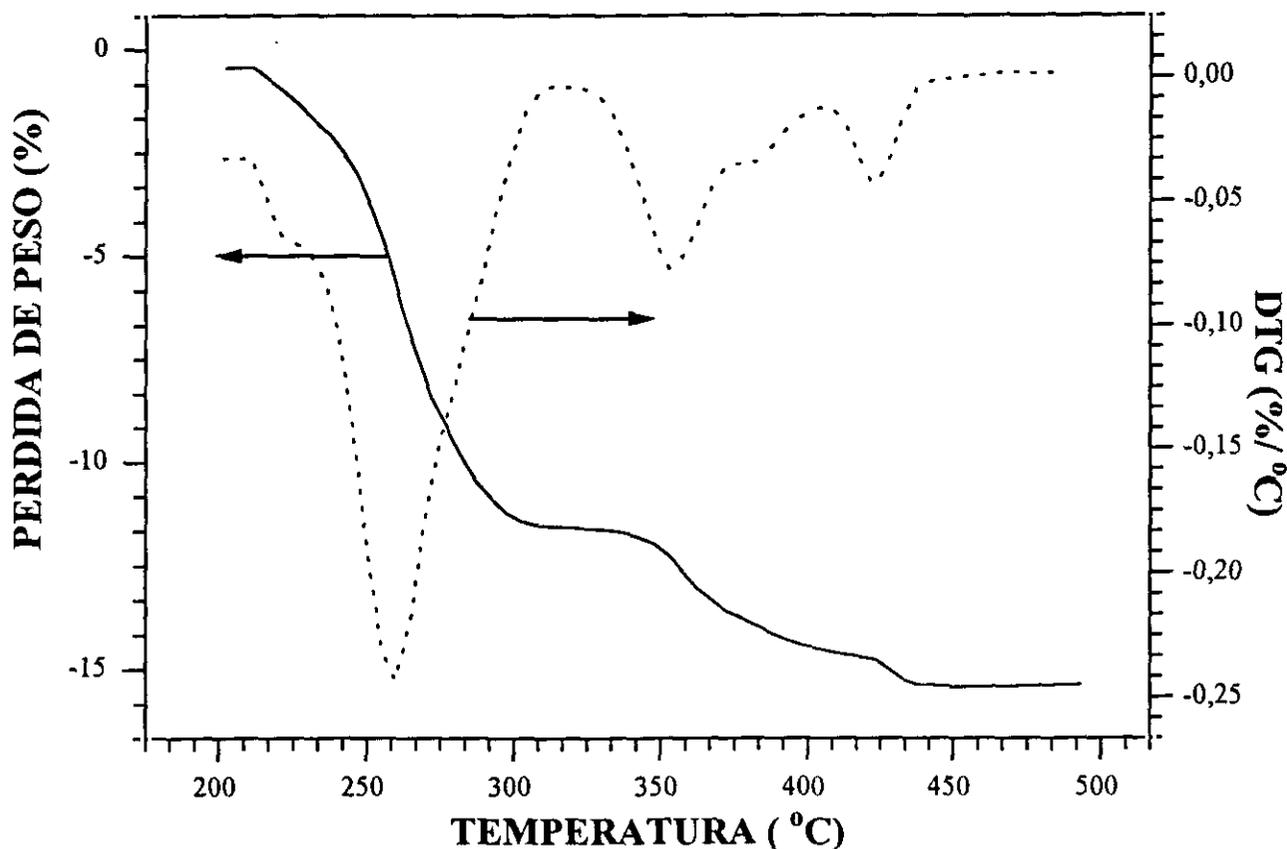


Figura 4.5: Termogravimetría de la zeolita ZSM-5 en forma sódica.

En esta investigación se ha empleado esta técnica para caracterizar los centros ácidos del catalizador utilizando amoníaco como molécula sonda, por su carácter básico y porque su tamaño la hace accesible a los microporos de la zeolita.

Para la realización de los análisis se utilizó un equipo (Modelo TPD/TPR 2900 Analyzer, Micromeritics), que consta de un sistema de control de temperatura de las líneas de gases, detector de conductividad térmica (TCD) y válvulas de gases (rango de temperatura desde ambiente hasta 250 °C); un sistema de control de temperatura para el horno, que permite la realización de rampas de temperatura; medidores de flujo; panel de control de presión y flujo de gases y un loop calibrado para la inyección controlada de distintos gases o vapores en la muestra. En la figura 4.6 se presenta el diagrama de flujo del equipo.

El análisis se lleva a cabo en las siguientes etapas:

a) Desgasificación en flujo de He (30 mlN/min) con la siguiente programación de temperatura:

- Temperatura inicial, T_1 : temperatura ambiente
- Velocidad de calefacción, r_1 : 15° C/min
- Temperatura final, T_2 : 560° C
- Tiempo a la temperatura final, t_2 : 30 min
- Enfriamiento hasta $T_3 = 200^\circ \text{ C}$

b) Saturación en corriente de amoníaco a 200° C durante 30 minutos.

c) Fisidesorción de amoníaco en flujo de He a 200° C durante 90 minutos.

d) Desorción térmica programada en flujo de He con la siguiente programación de temperatura:

- $T_1 = 200^\circ \text{ C}$
- $r_1 = 15^\circ \text{ C/min}$
- $T_2 = 560^\circ \text{ C}$
- $t_2 = 30 \text{ min}$

Las cantidad de amoníaco desorbida, durante la última etapa se mide con un detector de conductividad térmica. Esta cantidad combinada con el factor estequiométrico y la temperatura a la que se produce, permite obtener el número y la fuerza de los centros ácidos. A modo de ejemplo, en la figura 4.7 se muestra la curva de desorción térmica (TPD) de amoníaco realizado a una zeolita HZSM-5 ($\text{Si/Al} = 29$).

En las muestras de los catalizadores que contenían níquel, la etapa a) se modificaba de la siguiente forma:

Reducción en flujo de H_2 con la siguiente programación de temperatura:

- $T_1 =$ temperatura ambiente
- $r_1 = 15^\circ \text{ C/min}$
- $T_2 = 510^\circ \text{ C}$
- $t_2 = 60 \text{ min}$

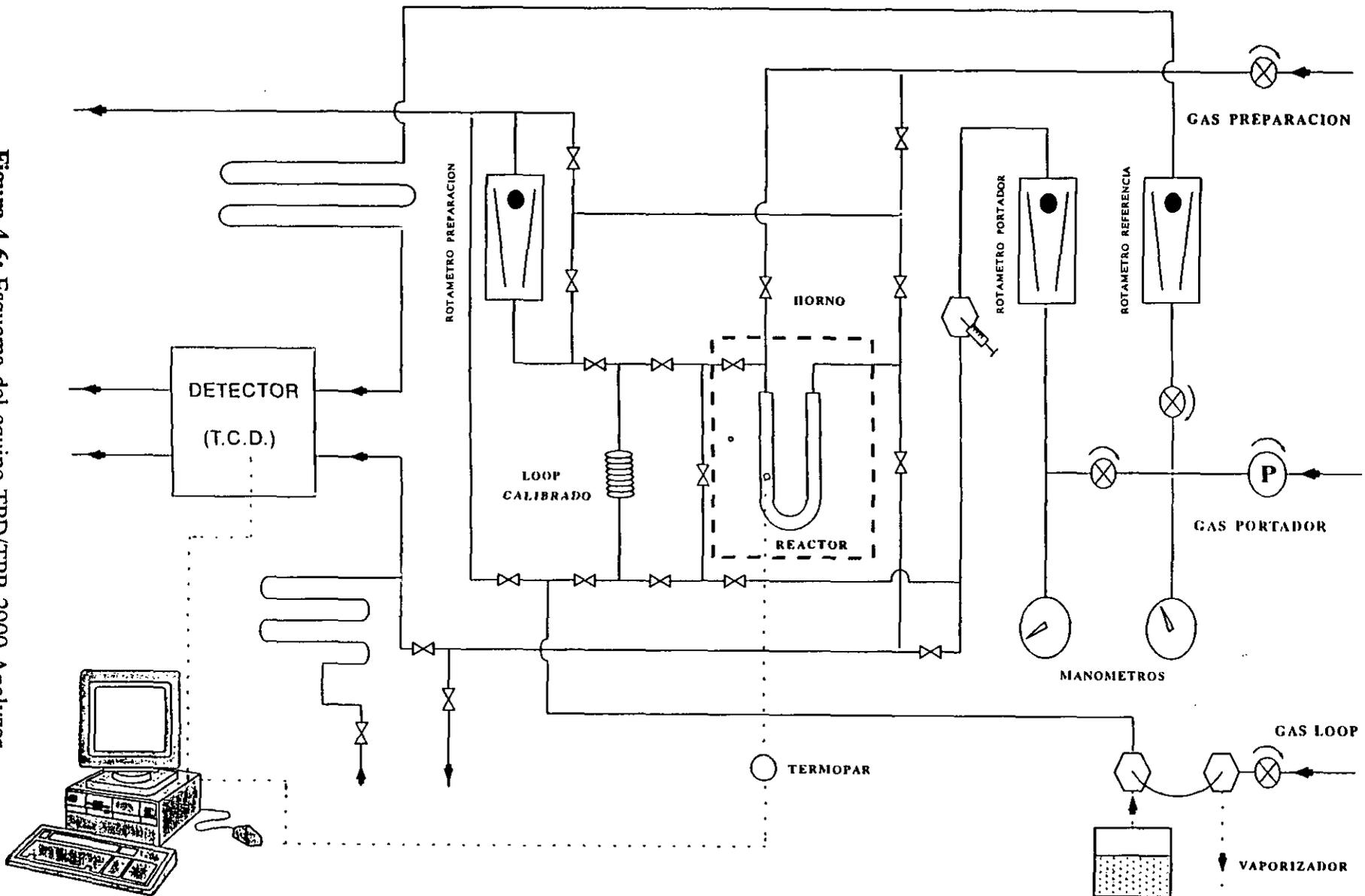


Figura 4.6: Esquema del equipo TPD/TPR 2900 Analyzer

Desorción de H₂ en flujo de He con la siguiente programación de temperatura:

- T₁ = 510° C
- r₁ = 15° C/min
- T₂ = 560° C
- t₂ = 30 min
- T₃ = 200° C

4.3.6 Reducción térmica programada

El principio de la reducción térmica programada (TPR) es muy similar al TPD, excepto que sobre el catalizador fluye un gas reductor diluido (15 % de H₂, 85 % de Ar), en lugar del gas portador inerte. La muestra se calienta a velocidad constante y el consumo de gas reductor se mide en un detector de conductividad térmica. Dependiendo de la reducibilidad de las especies presentes sobre la superficie del catalizador, se obtiene uno o varios máximos del consumo del gas reductor a temperaturas características. Esta técnica se ha utilizado para determinar las temperaturas de reducción de la fase metálica en los distintos catalizadores.

El aparato utilizado para realizar los análisis de TPR es el mismo que el descrito en el apartado anterior. El procedimiento utilizado conlleva las siguientes etapas:

a) Desgasificación en flujo de Ar con la siguiente programación de temperatura:

- T₁ = temperatura ambiente
- r₁ = 15° C/min
- T₂ = 560° C
- t₂ = 30 min
- T₃ = 50° C

b) Reducción térmica programada (TPR) en flujo de la mezcla Ar/H₂ en las siguientes condiciones:

- $T_1 = 50^\circ \text{C}$
- $r_1 = 10^\circ \text{C/min}$
- $T_2 = 560^\circ \text{C}$
- $t_2 = 30 \text{ min}$

El detector de conductividad térmica registra continuamente la variación de la composición de la mezcla que abandona la muestra, lo que permite determinar el consumo de hidrógeno.

A modo de ejemplo, en la figura 4.8 se presenta la curva de reducción térmica programada (TPR) de un catalizador con níquel (5% en peso, por impregnación a humedad incipiente con nitrato de níquel).

4.3.7 Espectroscopía electrónica de rayos X

El XPS, conocido también como ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), se usa extensamente para el estudio de catalizadores industriales. En espectroscopía electrónica, la muestra sólida se excita con un haz de electrones monocromático. El resultado es la emisión fotoelectrónica cuya energía cinética e intensidad se mide. Dependiendo de la frecuencia de la radiación empleada para lograr la excitación, se distingue entre XPS si se emplean rayos X o bien UPS para luz ultravioleta.

La absorción de un fotón de rayos X por un átomo, produce por lo general un ion excitado y un electron. La relajación del ion excitado formado puede producirse de dos formas, o bien se emite energía o bien se emite un electron, siendo esta última la representativa del XPS. En esta técnica se mide la energía cinética de los electrones emitidos, por medio de un espectrómetro de electrones, utilizándose esta medida para calcular la energía de unión del electrón. Esta energía de unión es propia de cada elemento, por lo que el análisis de XPS proporciona información cualitativa a cerca de la composición de la superficie del sólido, siendo también posible el análisis cuantitativo, basado en la medida de las intensidades de los picos fotoelectrónicos.

Las energías de unión de los electrones K y L están influidas en pequeño grado por los electrones de enlace externos, dado que estos influyen en el campo de fuerza del núcleo. Por tanto,

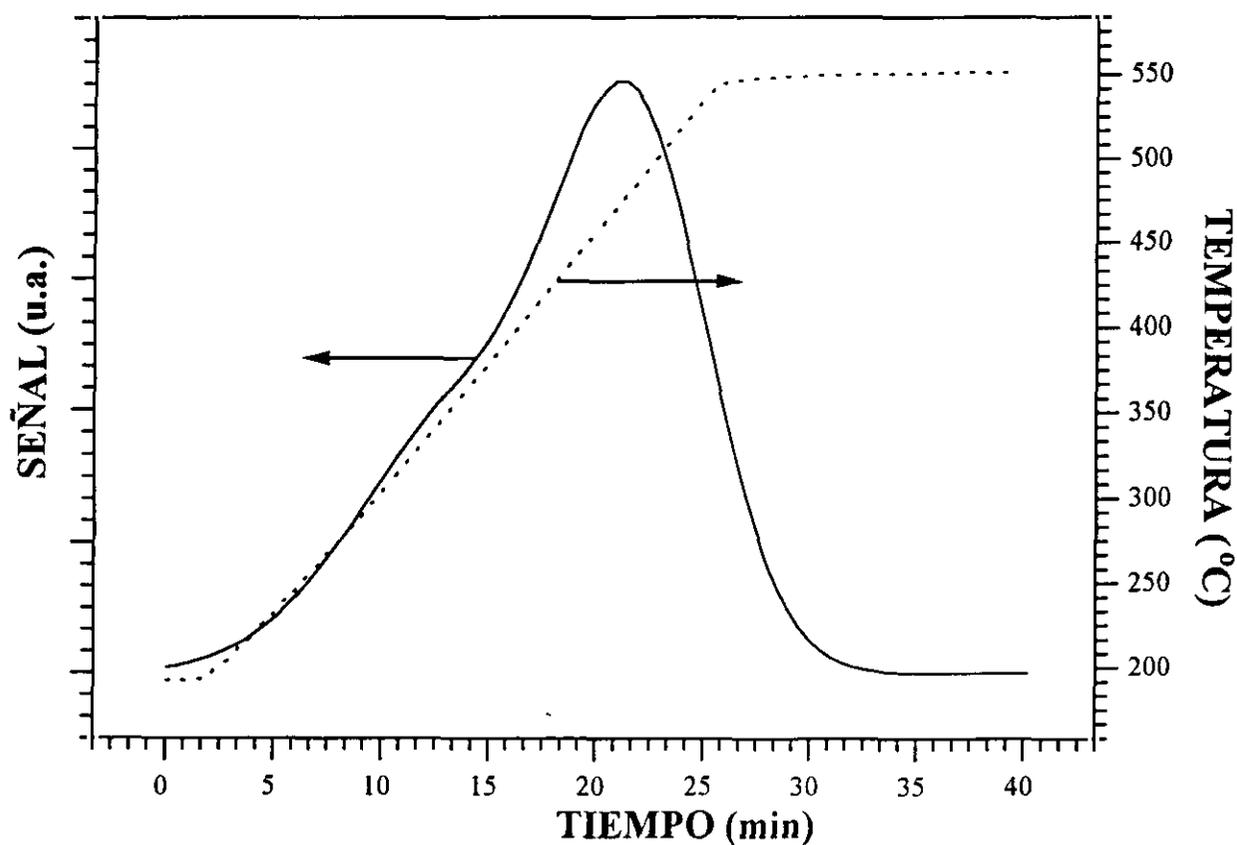


Figura 4.7: TPD de amoníaco de la zeolita HZSM-5 (Si/Al = 29).

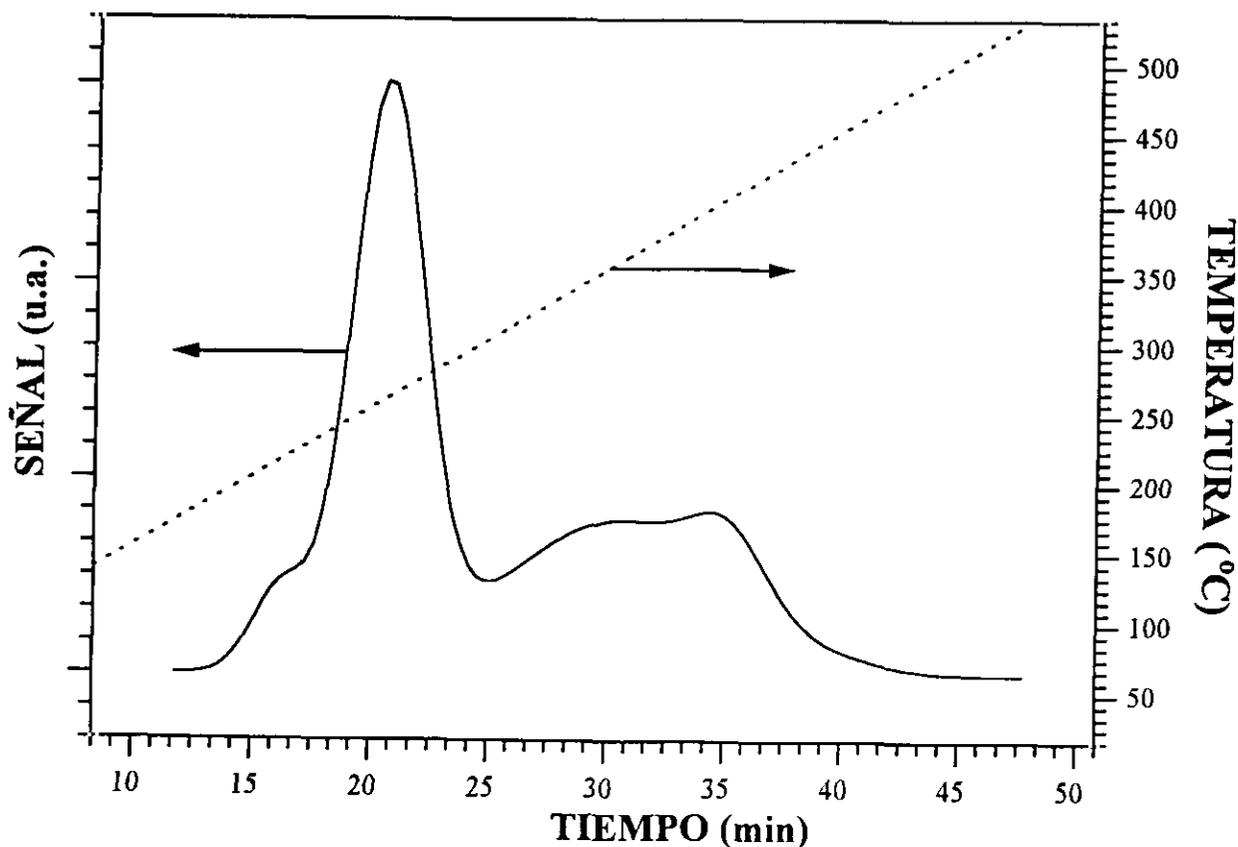


Figura 4.8: TPR de un catalizador Ni/HZSM-5 (5% de Ni) preparado por impregnación.

las energías de unión varían ligeramente en función del estado de oxidación de un elemento, así como con la naturaleza del elemento o elementos con los cuales se combina. La información acerca del estado de oxidación de los elementos identificados puede obtenerse sobre la base de cambio químico. Este se traduce en el cambio de energía de los electrones de un átomo particular como resultado de un entorno químico diferente.

El inconveniente de esta técnica reside en que los fotoelectrones producidos no pueden penetrar más de unos 2-5 nm dentro de la muestra sólida, la aplicación del XPS se limita por tanto a la obtención de información sobre superficies.

Los análisis realizados a los catalizadores por XPS se llevaron a cabo en el Departamento de Materiales del Centro de Investigación Energética y Medioambiental (CIEMAT), en un espectrómetro electrónico Perkin Elmer PHI 5400 ESCA System con ánodo de aluminio, operando a 11,5 kV y 35 mA, y una energía de paso de 89,45 eV en los espectros generales (0-1200 eV) y de 35,7 eV en los espectros de alta resolución.

A modo de ejemplo en las figuras 4.9 y 4.10 se muestran dos espectros por XPS correspondientes a un catalizador preparado por impregnación con un 5% de níquel.

4.4 PROCEDIMIENTO

4.4.1 Variables de operación

En cada experimento se midieron y fijaron las siguientes variables:

CATALIZADOR:

Composición:

Relación atómica Si/Al de la zeolita, Si/Al

Porcentaje de níquel, WNi (% en peso)

ESCA SURVEY 7/4/95 ANGLE= 70 deg ACQ TIME=29.01 min
 FILE: muestra.3 CALC. 1 (650 C).
 SCALE FACTOR= 12.553 k c/s. OFFSET= 2.497 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Al 400 W

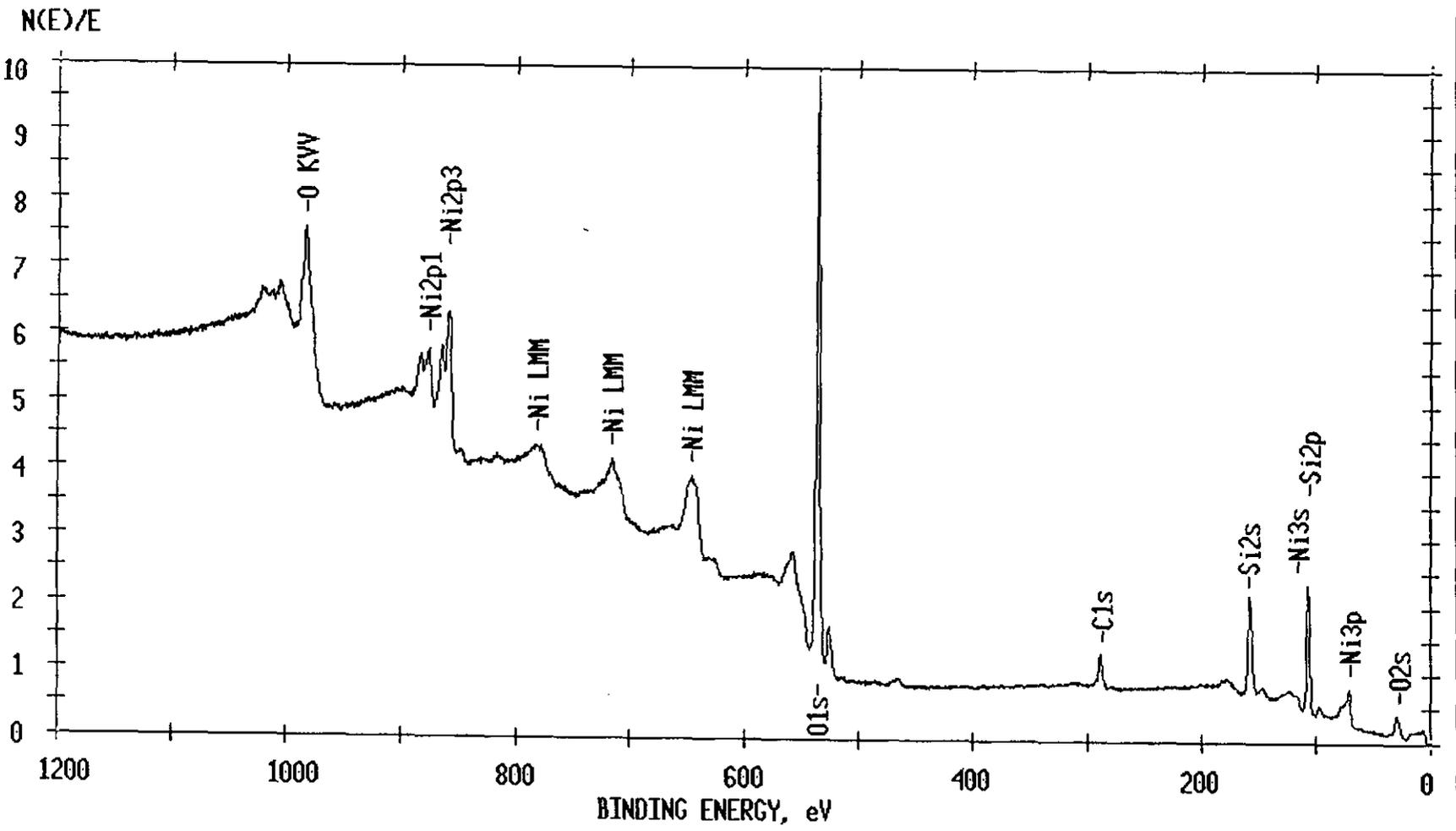


Figura 4.9: Espectro general (XPS) de un catalizador preparado por impregnación con un 5% de níquel

ESCA MULTIPLEX 7/4/95 EL=Ni2 REG 1 ANGLE= 70 deg ACQ TIME=21.71 min
FILE: muestra.4 CALC. 1 (650 C).
SCALE FACTOR= 0.884 k c/s, OFFSET= 14.240 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Al 400 W

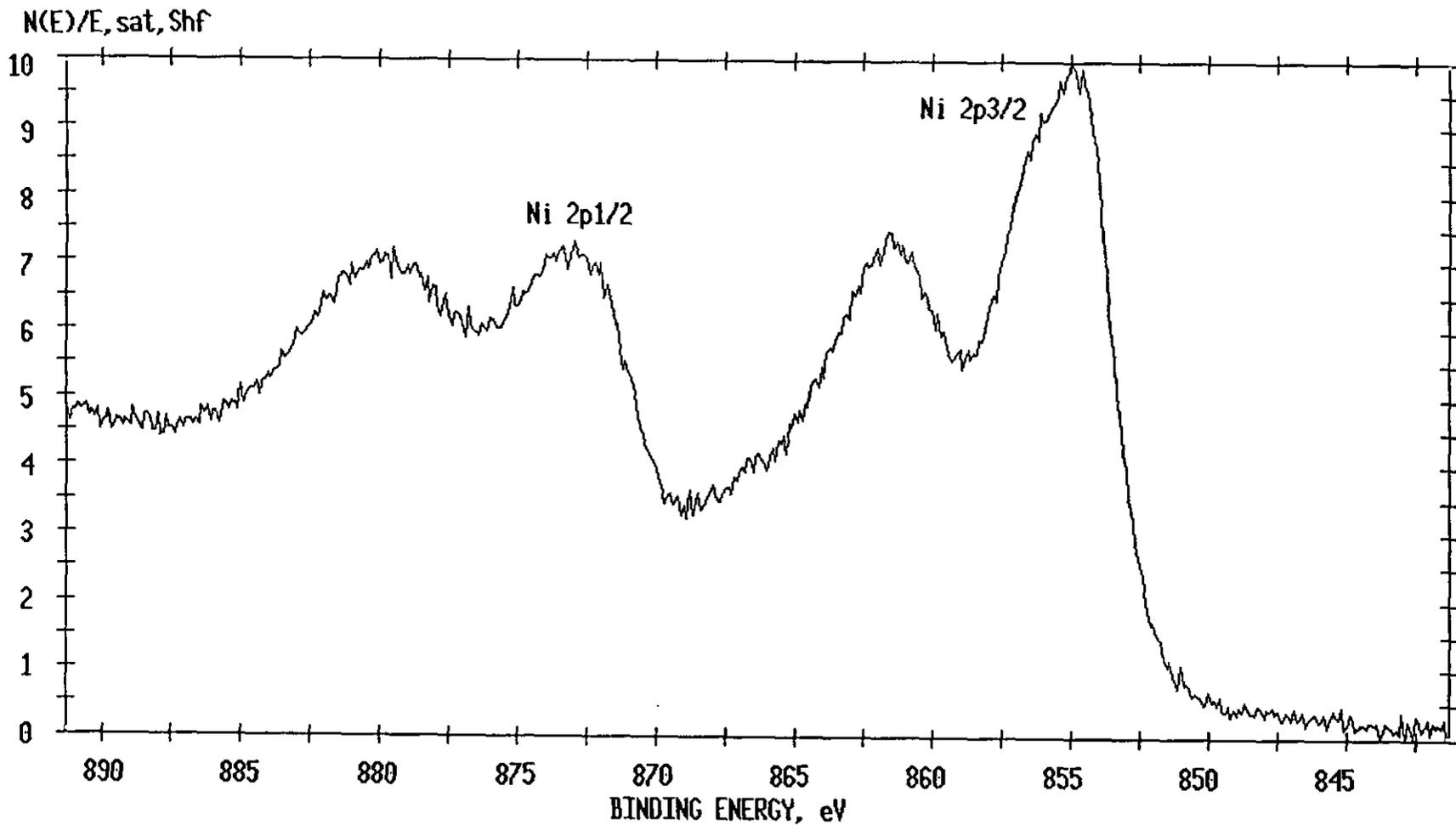


Figura 4.10: Espectro de alta resolución de un catalizador preparado por impregnación con un 5% de níquel

Función metálica:

Técnica de introducción, Tec

Precursor, Pre

Condiciones de secado¹:

Tiempo, t_s (h)

Velocidad de calefacción en secado, V_s ($^{\circ}$ C/min)

Temperatura de secado, T_s ($^{\circ}$ C)

Condiciones de calcinación²:

Temperatura de calcinación, T_c ($^{\circ}$ C)

Velocidad de calefacción en calcinación, V_c ($^{\circ}$ C/min)

Tiempo de calcinación, t_c (h)

Condiciones de preparación³:

Temperatura de preparación estática o en flujo, T_1 ($^{\circ}$ C)

Tiempo de preparación: t_1 (h)

Condiciones de reducción:

Temperatura de reducción, T_h ($^{\circ}$ C)

Tiempo de reducción, t_h (h)

Caudal de hidrógeno, Q_h (mlN/min)

Presión, P_h (Kg/cm²)

¹ Catalizadores preparados por impregnación e intercambio iónico en fase acuosa

² Catalizadores preparados por mezcla física, intercambio iónico en fase acuosa e impregnación

³ Catalizadores preparados por intercambio iónico en estado sólido

CONDICIONES DE REACCIÓN:

Tiempo espacial, peso de catalizador / caudal másico de n-decano, W/F, (h^{-1})

Relación molar $\text{H}_2/\text{n-C}_{10}$, M

Presión, P, (atm)

Temperatura, T, ($^{\circ}\text{C}$)

En primer lugar se procedía a la reacción de reducción del catalizador y posteriormente a la hidroisomerización con los valores correspondientes de las variables.

4.4.2 Reacción de reducción del metal en el catalizador

En primer lugar se pesaba el catalizador ya calcinado y se introducía en el reactor, de lecho fijo, situando el termopar a una altura correspondiente al centro del lecho catalítico. A continuación se conectaban las entradas y las salidas del gas (H_2) y se cerraba el horno de calefacción.

Se mantenía un flujo de H_2 elevado, ajustándose la válvula controladora de presión, BPR, hasta alcanzar la presión máxima de trabajo. En este momento, se detenía el flujo de gas y se comprobaba la ausencia de fugas, fijándose a continuación el caudal de gas deseado con el controlador de flujo másico.

Seguidamente se iniciaba la calefacción, a velocidad constante con el fin de asegurar la reproducibilidad de los experimentos, hasta la temperatura de reacción deseada. Una vez alcanzada ésta última se mantenían las condiciones durante el tiempo de reducción requerido. Finalizada la hidrogenación se cortaba el flujo de H_2 y se disminuía la temperatura, manteniendo el catalizador en atmósfera de H_2 para evitar la reoxidación del mismo.

4.4.3 Reacción de hidroisomerización

Con el lecho ya frío, se hacía circular un flujo de hidrógeno por el sistema de reacción, manteniéndose la válvula reguladora de presión (BPR) cerrada hasta que se alcanzaba la presión deseada, momento en el cual se procedía a la comprobación de fugas de gas. A continuación, se

comenzaba la calefacción hasta una temperatura entre 10-15° C por debajo de la temperatura de reacción y alcanzada ésta se ponía en funcionamiento la bomba de n-decano. La temperatura de reacción se obtiene rápidamente debido a que el conjunto de reacciones que tienen lugar es exotérmico.

A partir del momento en que se detectan hidrocarburos líquidos en el separador, se dejan transcurrir dos horas con el fin de alcanzar el estado estacionario. Los líquidos obtenidos hasta este momento se retiran y se inicia el experimento propiamente dicho. Se toman dos muestras en períodos sucesivos de treinta minutos, retirando los productos líquidos acumulados en el separador en frascos previamente tarados y almacenándose una muestra de gases en cada período en bolsas químicamente inertes. Finalizado el experimento se procede al análisis de los productos gaseosos y líquidos de reacción por cromatografía de gases, como se describe en el apéndice (apartados 9.1.1 y 9.1.2, respectivamente).

En cada experimento se medían las siguientes variables:

- Temperatura ambiente, T_a (°C)
- Volumen de gas recogido en 30 minutos
- Presión atmosférica, Pa (mm de Hg)
- Peso de productos líquidos recogidos en 30 minutos

Los cálculos realizados en cada experimento a partir de estos datos se detallan en el apartado 9.2 del apéndice.

5.RESULTADOS

5.RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las tablas que se presentan a continuación resumen los resultados experimentales alcanzados, indicándose las condiciones de preparación de los catalizadores, las condiciones de operación empleadas en cada experimento, la composición del efluente del reactor, así como los parámetros de reacción utilizados, definidos de la siguiente forma:

- Conversión total:

$$X_T = \frac{\text{moles totales de } n\text{-C}_{10} \text{ reaccionados}}{\text{moles de } n\text{-C}_{10} \text{ alimentados}}$$

- Conversión a isómeros de n-C10:

$$X_I = \frac{\text{moles de } n\text{-C}_{10} \text{ convertidos a } i\text{-C}_{10}}{\text{moles de } n\text{-C}_{10} \text{ alimentados}}$$

- Selectividad hacia los isómeros de n-decano:

$$S_{i-C_{10}} = \frac{\text{moles de n-C}_{10} \text{ transformados en i-C}_{10}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}}$$

- Selectividad hacia isómeros de 6 ó más átomos de carbono:

$$S_{i-C_{6+}} = \frac{\text{moles de hidrocarburos ramificados de 6 o más átomos de carbono producidos}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}}$$

- Selectividad hacia isómeros totales:

$$S_T = \frac{\text{moles de hidrocarburos ramificados producidos}}{\text{moles de n-C}_{10} \text{ reaccionados}}$$

calculándose los correspondientes rendimientos, a partir de las selectividades mediante la siguiente relación $R_i = (X_T S_i)/100$.

5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

5.1.1 Selección de las condiciones de operación

Con objeto de determinar las condiciones de reacción para realizar el estudio del catalizador se realizó una serie de doce experimentos, con el mismo catalizador preparado por mezcla física al 2% de Ni.

i) Selección de la temperatura

Se realizaron experimentos a tres temperaturas de reacción (E1, E2, E3) entre 250 y 350°C, manteniéndose constante el resto de las variables de operación.

ii) Selección de la presión

Se realizaron experimentos a tres presiones de reacción (E4, E2, E5) entre 20 y 70 atm, manteniéndose constante el resto de las variables de operación.

iii) Selección del tiempo espacial y de la relación molar $H_2/n-C_{10}$

Se realizaron tres series de experimentos a diferentes tiempos espaciales entre 13 y 72 g h/mol, variando la relación molar $H_2/n-C_{10}$ entre 5,2 y 30, manteniéndose el resto de las variables de operación constantes. Los experimentos son los que a continuación se indican:

EXPERIMENTO	W/F (g h/mol)	$H_2/n-C_{10}$
E9	13	5,2
E10	13	10,9
E7	26,6	5,2
E2	26,6	10,9
E8	26,6	22,4
E6	46,0	10,9
E11	72	10,9
E12	72	30

Los resultados obtenidos y los valores de las variables de operación, así como las condiciones de preparación del catalizador utilizado se presentan en la Tabla 5.1.

5.1.2 Reproducibilidad

Con el fin de comprobar la reproducibilidad de los resultados experimentales se realizaron cuatro experimentos comparativos (E2, E13, E14, E15) con el mismo catalizador preparado por mezcla física con zeolita HZSM-5 de relación Si/Al 29 y NiO con un contenido final de níquel del

2%, manteniendo constantes las condiciones de operación. Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las tablas 5.1 y 5.2.

5.2 CATALIZADORES PREPARADOS POR MEZCLA FISICA

5.2.1 Relación centros metálicos/centros ácidos

i) Influencia de la relación Si/Al

Se realizaron experimentos variando la relación Si/Al entre 15 y 44, para un contenido de metal del 2% (E2, MF1, MF2) cuyos resultados y condiciones de preparación de los catalizadores utilizados se recogen en las tablas 5.1 y 5.3.

ii) Influencia del contenido de metal

Se realizaron experimentos (E2, MF3, MF4) variando el contenido de metal entre el 2 y el 10%. Los resultados obtenidos y las características del catalizador utilizado se presentan en las tablas 5.1 y 5.3.

5.3 CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IONICO

5.3.1 Intercambio iónico en fase acuosa

Se realizaron dos experimentos comparativos (HZSM-5 y IIFA) con la zeolita ZSM-5 de relación Si/Al 29 y un catalizador preparado incorporando un 0,15% de Ni por la técnica de intercambio iónico en fase acuosa, cuyos resultados y condiciones de preparación se recogen en la tabla 5.4.

5.3.2 Intercambio iónico en estado sólido

Se realizaron experimentos comparativos (II1 ,II2, II3, II4) con catalizadores preparados con

zeolita ZSM-5 de relación Si/Al 29, incorporando el metal mediante la técnica de intercambio iónico en estado sólido, variando el contenido de Ni (1,56-2,37%), la temperatura de preparación, T_1 (550-650°C), y la temperatura de hidrogenación, T_h (300-450°C). Así mismo se realizó un experimento (II5) con un catalizador preparado en flujo de N_2 mediante la misma técnica. Los resultados y condiciones de preparación de los catalizadores se presentan en la tabla 5.5.

5.4 CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACION

5.4.1 Reproducibilidad del método de preparación

Con el fin de comprobar la reproducibilidad del método de preparación del catalizador, se realizaron cuatro experimentos comparativos (IM1, IM2, IM3, IM4) con catalizadores con un contenido final de níquel del 2%, preparados por impregnación de zeolita HZSM-5 de relación Si/Al 29 con disoluciones acuosas de nitrato de níquel. Los resultados obtenidos, así como los valores de los parámetros de reacción se muestran en las tablas 5.6 (IM1, IM2, IM3) y 5.7 (IM4).

5.4.2 Selección de las condiciones de preparación

i) Selección del precursor de la función metálica

A fin de seleccionar el compuesto precursor de la función metálica se realizó una serie de seis experimentos (IM4 a IM9) con catalizadores preparados por impregnación de zeolita HZSM-5 de relación Si/Al 29 con distintos compuestos de níquel, en disolución acuosa (nitrato de níquel, nitrato de etilendiamin níquel) o en disolución acética (acetilacetato de níquel) para concentraciones finales de metal en el catalizador del 2 y 5%. Los parámetros de reacción obtenidos, así como las condiciones de preparación de los catalizadores se muestran en la tabla 5.7.

ii) Selección de las condiciones de secado

- Velocidad de calefacción

En la tabla 5.8 se recogen los resultados correspondientes a tres experimentos (IM10, IM11,

IM12) realizados para velocidades de calefacción en la etapa de secado de 2°C/min, 5°C/min y calefacción brusca, manteniendo constantes el resto de las condiciones de preparación del catalizador.

- Temperatura

En los experimentos IM12, IM13 e IM14 de la tabla 5.8 se recogen los resultados de reacción obtenidos con catalizadores en los que se ha variado la temperatura de secado entre 100 y 120°C, manteniendo constante el resto de condiciones de preparación del catalizador.

- Tiempo

En los experimentos IM5, IM12 e IM15 de las tablas 5.7 y 5.8 se recogen los resultados de reacción obtenidos al variar el tiempo de secado de los catalizadores tras la impregnación entre 2 y 14 horas, manteniendo constantes las demás condiciones de preparación del catalizador.

iii) Selección de las condiciones de calcinación

- Temperatura

Con el fin de determinar la influencia de la temperatura de calcinación se realizaron cuatro experimentos (IM17, IM18, IM12, IM19) a temperaturas de 300, 450, 550 y 650°C, así como un experimento (IM16) con un catalizador sin calcinar, cuyos resultados se recogen en las tablas 5.8 y 5.9.

- Velocidad de calefacción

Con objeto de determinar la influencia de la velocidad de calefacción en la etapa de calcinación del catalizador, en los experimentos IM20 e IM17 de la tabla 5.9 se recogen los resultados obtenidos para catalizadores calcinados a 300°C con velocidades de calefacción de 2°C/min y brusca, manteniendo constantes el resto de condiciones de preparación. Paralelamente en los experimentos IM21 e IM18 de la tabla 5.9 se recogen los resultados correspondientes a dos catalizadores calcinados a 450°C con velocidades de calefacción de 2°C/min y brusca, manteniendo constante el resto de condiciones de preparación de los catalizadores.

- Tiempo

En los experimentos IM22, IM20 e IM23 se recogen los valores obtenidos para tiempos de calcinación de 2, 5 y 10 horas.

*iv) Selección de las condiciones de reducción***- Temperatura**

En los experimentos IM20, IM24 e IM25 de las tablas 5.4 y 5.10, se recogen los resultados obtenidos con catalizadores en los que se utilizaron temperaturas de reducción de 300, 375 y 450°C, manteniendo constantes el resto de las condiciones de preparación de los catalizadores.

- Caudal de hidrógeno

En los experimentos IM24, IM26 e IM27 de la la tabla 5.10 se recogen los resultados obtenidos al utilizar caudales de hidrógeno en la etapa de reducción del catalizador de 160, 490 y 2000 mlN/min, para una temperatura en esta etapa de 300°C. Así mismo, se ha estudiado la influencia del caudal de H₂ para una temperatura de reducción de 375°C en los experimentos IM25, IM28 de la tabla 5.10.

- Tiempo de reducción

En los experimentos IM26, IM29 e IM30 de la tabla 5.10 se recogen los resultados obtenidos con catalizadores preparados utilizando tiempos de reducción de 3, 6 y 12 horas.

- Presión de reducción

En los experimentos IM31, IM29 e IM32 de la tabla 5.10 se recogen los resultados obtenidos al variar la presión de reducción en la preparación de los catalizadores entre los valores de 1, 10 y 20 Kg/cm².

5.4.3 Influencia de la relación centros metálicos / centros ácidos

Con el fin de determinar la influencia de la relación centros metálicos a centros ácidos en el comportamiento de los catalizadores preparados por impregnación de la zeolita HZSM-5 con disoluciones acuosas de nitrato de níquel se realizaron tres series de experimentos con catalizadores, variando la relación Si/Al de la zeolita entre 15 y 44 y el contenido de níquel entre 0% y 30%, empleando las condiciones de preparación seleccionadas en el apartado 5.4.2

En las tablas 5.10, experimento IM29, y 5.11, experimentos IM33 a IM40 se recogen los resultados correspondientes a los catalizadores preparados con zeolita HZSM-5 de relaciones Si/Al 15, 29 y 44 y contenidos de metal del 0 al 30% en peso.

TABLA 5.1
EXPERIMENTOS PREVIOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:*Relación Si/Al (Si/Al): 29**Contenido de metal ($W_m\%$): 2**Técnica introducción (Tec): mezcla física**Precursor (Pre): NiO**Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h**Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm²***CONDICIONES DE REACCION:**

EXPERIMENTO	E1	E2	E3	E4
W/F(g · h/mol)	26,6	26,6	26,6	26,6
H ₂ /n-C ₁₀	10,9	10,9	10,9	10,9
P (atm)	50	50	50	20
T (°C)	250	300	350	300

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	91,4	87,2	80,9	89,6
n-C ₁₀	7,6	6,1	3,0	6,6
Hidrocarburos	1,0	6,7	16,1	3,8
Distribución de hidrocarburos:				
metano	0,5	0,9	2,0	0,6
etileno	2,2	0,0	0,1	0,2
etano	-	1,3	3,2	0,8
propileno	1,4	1,4	0,7	3,3
propano	32,2	40,0	45,6	32,6
i-butano + butenos	9,8	13,6	14,5	11,4
n-butano	19,4	20,2	15,8	19,6
i-pentanos + pentenos	3,7	5,6	6,6	4,4
n-pentano	17,9	7,3	4,4	11,4
i-hexanos + hexenos	1,0	3,1	2,8	4,8
n-hexano	5,6	2,1	1,0	4,8
i-heptanos + heptenos	0,4	0,8	0,7	1,6
n-heptano	1,3	0,3	0,2	0,9
i-octanos + octenos	0,7	1,1	0,8	0,5
n-octano	0,0	0,1	0,1	0,3
i-nonanos + nonenos	0,7	0,1	0,6	0,2
n-nonano	1,0	1,4	0,3	1,7
i-decanos + decenos	2,2	0,7	0,6	0,8

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	4,6	28,9	66,2	17,6
X _I	0,2	0,4	0,9	0,2
S _{i-C10}	3,3	1,6	1,3	1,4
S _{i-C6+}	14,2	15,4	14,9	20,7
S _T	54,6	63,4	70,5	50,6

TABLA 5.1 (Continuación)
EXPERIMENTOS PREVIOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:				
<i>Relación Si/Al (Si/Al): 29</i>		<i>Contenido de metal (W_{Ni} %): 2</i>		
<i>Técnica introducción (Tec): mezcla física</i>		<i>Precursor (Pre): NiO</i>		
<i>Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h</i>				
<i>Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm²</i>				
CONDICIONES DE REACCION:				
EXPERIMENTO	E5	E6	E7	E8
W/F(g · h/mol)	26,6	46,0	26,6	26,6
H ₂ /n-C ₁₀	10,9	10,9	5,2	22,4
P (atm)	70	50	50	50
T (°C)	300	300	300	300
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):				
H ₂	88,3	88,7	76,7	92,5
n-C ₁₀	5,8	6,0	11,1	2,3
Hidrocarburos	5,9	5,3	12,2	5,2
Distribución de hidrocarburos:				
metano	0,9	1,1	0,8	0,7
etileno	-	-	-	-
etano	1,6	1,8	1,3	1,2
propileno	0,7	1,2	0,9	0,9
propano	36,3	41,7	39,3	37,9
i-butano + butenos	13,3	14,2	11,4	13,3
n-butano	20,5	19,0	21,4	22,8
i-pentanos + pentenos	5,9	5,7	5,1	6,4
n-pentano	8,3	6,1	8,2	9,0
i-hexanos + hexenos	3,5	2,7	3,0	3,2
n-hexano	2,6	1,6	2,5	2,3
i-heptanos + heptenos	1,3	0,7	1,4	0,4
n-heptano	0,5	0,3	0,6	0,2
i-octanos + octenos	0,9	0,3	0,8	0,3
n-octano	0,2	0,1	0,2	0,1
i-nonanos + nonenos	0,5	0,7	0,4	0,2
n-nonano	1,8	1,8	1,5	0,6
i-decanos + decenos	1,2	0,9	1,1	0,4
PARAMETROS DE REACCION:				
X _T	28,0	24,4	29,5	46,4
X _I	0,8	0,5	0,7	0,4
S _{i-c10}	2,7	2,1	2,5	1,0
S _{i-c6+}	18,9	14,3	17,2	11,7
S _T	65,3	66,1	58,3	61,2

TABLA 5.1 (Continuación)
EXPERIMENTOS PREVIOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Relación Si/Al (Si/Al): 29

Contenido de metal ($W_M\%$): 2

Técnica introducción (Tec): mezcla física

Precursor (Pre): NiO

Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h

Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

EXPERIMENTO	E9	E10	E11	E12
W/F(g · h/mol)	13,0	13,0	72,0	72,0
H ₂ /n-C ₁₀	5,2	10,9	10,9	30,0
P (atm)	50	50	50	50
T (°C)	300	300	300	300

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	81,9	88,0	81,4	92,7
n-C ₁₀	11,9	5,8	1,5	0,5
Hidrocarburos	6,2	6,2	17,1	6,8
Distribución de hidrocarburos:				
metano	0,7	0,6	0,8	0,8
etileno	-	-	-	-
etano	1,0	1,7	1,3	1,4
propileno	1,2	1,2	0,2	0,5
propano	37,7	38,4	42,2	36,9
i-butano + butenos	8,6	13,6	12,0	15,5
n-butano	24,5	21,7	24,0	21,5
i-pentanos + pentenos	3,7	5,4	5,5	7,6
n-pentano	10,8	7,9	6,8	6,4
i-hexanos + hexenos	2,4	2,6	2,5	4,0
n-hexano	3,4	1,9	1,4	1,3
i-heptanos + heptenos	1,1	0,9	0,6	0,5
n-heptano	0,7	0,4	0,2	0,1
i-octanos + octenos	0,3	0,5	0,7	0,7
n-octano	0,2	0,1	0,1	0,1
i-nonanos + nonenos	0,0	0,3	0,7	0,9
n-nonano	2,7	1,6	0,2	0,2
i-decanos + decenos	0,8	1,0	0,9	1,4

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	16,0	28,3	81,1	83,5
X _i	0,2	0,6	1,7	2,9
S _{i-C10}	1,4	2,2	2,1	3,5
S _{i-C6+}	12,1	13,9	13,7	19,1
S _T	40,4	60,1	59,5	77,3

TABLA 5.2
REPRODUCIBILIDAD

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al): 29</i>	<i>Técnica introducción (Tec): mezcla física</i>		
<i>Contenido de metal (W_M%): 2</i>	<i>Precursor (Pre): NiO</i>		
<i>Calcinación: T_c = 550°C, velocidad de calefacción brusca, t_c = 5 h</i>			
<i>Reducción: T_b = 450°C, Q_b = 160 mlN/min, t_b = 3 h, P_b = 10 Kg/cm²</i>			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	E13	E14	E15
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,8	87,5	87,3
n-C ₁₀	6,4	6,0	6,1
Hidrocarburos	5,8	6,5	6,6
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,9	0,9	0,8
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	1,2	1,2	1,2
propileno	1,1	1,1	1,2
propano	39,4	39,0	38,5
i-butano + butenos	13,4	13,4	13,8
n-butano	20,0	20,6	20,9
i-pentanos + pentenos	5,7	5,7	5,9
n-pentano	7,4	8,0	7,7
i-hexanos + hexenos	3,2	3,0	3,3
n-hexano	2,2	2,3	2,3
i-heptanos + heptenos	1,0	0,9	1,0
n-heptano	0,4	0,4	0,4
i-octanos + octenos	0,9	0,7	0,5
n-octano	0,1	0,1	0,1
i-nonanos + nonenos	0,2	0,2	0,1
n-nonano	1,7	1,6	1,5
i-decanos + decenos	0,9	0,9	0,6
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	25,0	28,8	28,6
X _I	0,5	0,5	0,3
S _{i-c10}	2,0	1,9	1,2
S _{i-c6+}	16,4	15,0	14,5
S _T	63,9	61,0	63,5

TABLA 5.3

MEZCLA FISICA:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:		
Contenido de metal (W_M %): 2 Técnica introducción (Tec): mezcla física Precursor (Pre): NiO		
Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h		
Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm ²		
CONDICIONES DE REACCION:		
W/F = 26,6 g · h/mol	$H_2/n-C_{10} = 10,9$	P = 50 atm T = 300°C
EXPERIMENTO	MF1	MF2
Relación Si/Al (Si/Al)	44	15
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):		
H ₂	90,3	88,3
n-C ₁₀	6,9	5,8
Hidrocarburos	2,8	5,9
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,6	0,9
etileno	-	-
etano	0,9	1,6
propileno	1,1	1,1
propano	34,4	38,2
i-butano + butenos	7,8	12,0
n-butano	22,3	17,8
i-pentanos + pentenos	3,8	5,7
n-pentano	11,9	7,7
i-hexanos + hexenos	2,9	3,8
n-hexano	5,0	2,7
i-heptanos + heptenos	2,2	2,2
n-heptano	1,2	0,7
i-octanos + octenos	1,3	1,2
n-octano	0,4	0,2
i-nonanos + nonenos	0,7	0,7
n-nonano	2,7	2,5
i-decanos + decenos	1,0	1,1
PARAMETROS DE REACCION:		
X _T	13,6	13,2
X _I	0,2	0,3
S _{i-C10}	1,9	2,1
S _{i-C6+}	20,3	23,4
S _T	46,6	69,2

TABLA 5.3 (Continuación)
MEZCLA FISICA:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:		
<i>Relación Si/Al (Si/Al): 29 Técnica introducción (Tec): mezcla física Precursor (Pre): NiO</i>		
<i>Calcinación: T_c = 550°C, velocidad de calefacción brusca, t_c = 5 h</i>		
<i>Reducción: T_h = 450°C, Q_h = 160 mlN/min, t_h = 3 h, P_h = 10 Kg/cm²</i>		
CONDICIONES DE REACCION:		
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm T = 300°C
EXPERIMENTO	MF3	MF4
Contenido de metal (W _{Ni} %)	5	10
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):		
H ₂	87,4	87,5
n-C ₁₀	5,9	5,7
Hidrocarburos	6,7	6,8
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,7	0,7
etileno	-	-
etano	1,4	1,3
propileno	0,9	0,9
propano	35,9	34,1
i-butano + butenos	13,8	13,8
n-butano	21,2	21,5
i-pentanos + pentenos	6,3	6,4
n-pentano	8,0	8,7
i-hexanos + hexenos	3,5	3,8
n-hexano	2,3	2,7
i-heptanos + heptenos	0,9	1,1
n-heptano	0,4	0,4
i-octanos + octenos	0,9	1,0
n-octano	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,6	0,6
n-nonano	1,7	1,6
i-decanos + decenos	1,3	1,3
PARAMETROS DE REACCION:		
X _T	30,2	31,83
X _i	0,9	0,9
S _{i-C10}	2,9	2,9
S _{i-C6+}	18,2	19,4
S _T	67,5	67,3

TABLA 5.4
INTERCAMBIO IONICO EN FASE ACUOSA

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:		
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> intercambio iónico en fase acuosa	
<i>Calcinación:</i> $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h		
<i>Reducción:</i> $T_h = 300^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm ²		
CONDICIONES DE REACCION:		
$W/F = 26,6$ g · h/mol	$H_2/n\text{-C}_{10} = 10,9$	$P = 50$ atm $T = 300^\circ\text{C}$
EXPERIMENTO	HZSM-5	IIFA
Contenido de metal (W_{Ni} %)	0	0,15
Precursor (Pre):	-	Ni(NO ₃) ₂
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):		
H ₂	88,0	89,1
n-C ₁₀	6,0	5,7
Hidrocarburos	6,0	5,2
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,6	0,6
etileno	-	-
etano	1,0	0,9
propileno	1,1	1,0
propano	32,7	31,0
i-butano + butenos	12,1	12,3
n-butano	20,3	20,0
i-pentanos + pentenos	6,2	6,6
n-pentano	8,8	9,0
i-hexanos + hexenos	4,4	4,6
n-hexano	3,1	3,1
i-heptanos + heptenos	2,4	2,5
n-heptano	0,8	0,8
i-octanos + octenos	1,5	1,6
n-octano	0,2	0,8
i-nonanos + nonenos	0,9	1,1
n-nonano	2,1	2,2
i-decanos + decenos	1,7	1,8
PARAMETROS DE REACCION:		
X_r	29,00	27,62
X_f	1,1	1,1
$S_{i\text{-C}_{10}}$	3,7	3,9
$S_{i\text{-C}_{6+}}$	26,4	28,8
S_r	68,4	70,8

TABLA 5.5
INTERCAMBIO IONICO EN ESTADO SOLIDO

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:		
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> intercambio iónico en estado sólido	
<i>Precursor (Pre):</i> NiCl ₂ ·6 H ₂ O	<i>Preparación:</i> t _i = 5 h	
<i>Reducción:</i> Q _h = 160 mlN/min, t _h = 3 h, P _h = 10 Kg/cm ²		
CONDICIONES DE REACCION:		
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm T = 300°C
EXPERIMENTO	III	II2
Preparación:	Estática	Estática
Temperatura de preparación, T _i (°C):	550	550
Temperatura de hidrogenación, T _h (°C):	300	300
Contenido de metal (W _{Ni} %)	1,56	2,37
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):		
H ₂	85,0	88,0
n-C ₁₀	7,6	5,8
Hidrocarburos	7,4	6,2
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,8	2,2
etileno	0,0	0,0
etano	2,2	5,2
propileno	1,0	1,1
propano	26,1	28,4
i-butano + butenos	12,4	10,8
n-butano	18,9	18,2
i-pentanos + pentenos	6,9	6,4
n-pentano	10,8	9,5
i-hexanos + hexenos	5,4	4,9
n-hexano	4,2	3,7
i-heptanos + heptenos	3,1	2,7
n-heptano	1,0	1,0
i-octanos + octenos	2,1	1,4
n-octano	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	0,8	0,7
n-nonano	2,2	2,0
i-decanos + decenos	1,8	1,3
PARAMETROS DE REACCION:		
X _T	29,3	29,9
X _i	1,1	0,9
S _{i-C10}	3,8	3,0
S _{i-C6+}	30,7	27,3
S _T	74,1	67,8

TABLA 5.5 (Continuación)
INTERCAMBIO IONICO EN ESTADO SOLIDO

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al): 29</i>		<i>Técnica introducción (Tec): intercambio iónico en estado</i>	
<i>Precursor (Pre): NiCl₂·6 H₂O</i>		<i>Preparación: t₁ = 5 h</i>	
<i>Reducción: Q_a = 160 mlN/min, t_a = 3 h, P_a = 10 Kg/cm²</i>			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol		H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm T = 300°C
EXPERIMENTO	II3	II4	II5
Preparación:	Estática	Estática	Flujo de N ₂
Temperatura de preparación, T _i (°C):	650	650	450
Temperatura de hidrogenación, T _b (°C):	300	450	450
Contenido de metal (W _{Ni} %)	1,56	1,56	1,56
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	88,5	87,9	86,6
n-C ₁₀	6,3	5,7	4,9
Hidrocarburos	5,2	6,4	8,5
Distribución de hidrocarburos:			
metano	3,1	0,5	4,0
etileno	0,0	0,0	0,0
etano	5,7	1,2	5,6
propileno	0,7	0,8	1,5
propano	29,6	27,7	27,6
i-butano + butenos	10,7	11,6	9,1
n-butano	18,0	20,6	17,7
i-pentanos + pentenos	5,8	7,2	6,0
n-pentano	8,4	10,8	10,0
i-hexanos + hexenos	4,2	5,5	4,7
n-hexano	3,2	3,9	4,1
i-heptanos + heptenos	2,5	3,3	3,0
n-heptano	1,0	1,0	1,2
i-octanos + octenos	1,8	2,0	1,6
n-octano	0,3	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	0,7	1,0	0,9
n-nonano	2,5	1,3	1,2
i-decanos + decenos	1,7	1,4	1,3
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	24,5	31,6	41,1
X _I	0,9	0,9	1,2
S _{i-C10}	3,8	2,9	2,9
S _{i-C6+}	27,3	30,8	28,3
S _T	66,1	73,3	64,4

TABLA 5.6
REPRODUCIBILIDAD DEL METODO DE PREPARACION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> Impregnación		
<i>Contenido de metal (W_{ni} %):</i> 2	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 14 h			
<i>Calcinación:</i> T _c = 550°C, velocidad de calefacción brusca, t _c = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _h = 450°C, Q _h = 160 mlN/min, t _h = 3 h, P _h = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g • h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM1	IM2	IM3
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	86,2	86,5	86,4
n-C ₁₀	4,5	4,6	4,5
Hidrocarburos	9,3	8,9	9,1
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,4	0,3	0,4
etileno	-	-	-
etano	1,3	1,1	1,3
propileno	0,4	0,4	0,7
propano	25,9	30,8	29,2
i-butano + butenos	13,2	13,4	11,2
n-butano	19,5	18,5	19,7
i-pentanos + pentenos	6,9	6,6	6,7
n-pentano	13,5	9,5	12,2
i-hexanos + hexenos	5,5	5,0	6,0
n-hexano	7,3	8,2	5,5
i-heptanos + heptenos	1,4	1,1	2,2
n-heptano	0,9	1,5	0,9
i-octanos + octenos	0,8	0,7	0,8
n-octano	0,2	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,6	0,6	0,6
n-nonano	1,1	1,0	1,3
i-decanos + decenos	1,1	1,0	1,0
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	46,8	47,3	46,3
X _I	1,1	1,0	1,1
S _{i-C10}	2,4	2,2	2,4
S _{i-C6+}	21,3	22,5	25,4
S _T	67,9	68,2	68,5

TABLA 5.7

IMPREGNACION: SELECCION DEL PRECURSOR DE LA FUNCION METALICA

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Relación Si/Al (Si/Al): 29 Técnica introducción (Tec): Impregnación

Secado: $T_s = 110^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_s = 14$ h

Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h

Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

$H_2/n-C_{10} = 10,9$

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO

Precursor de la función metálica(Pre)

IM4

Ni(NO₃)₂

IM5

Ni(NO₃)₂

IM6

Ni(AcAc)

Contenido de metal (W_{Ni} %)

2

5

2

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	86,4	85,9	85,7
n-C ₁₀	4,6	4,0	4,2
Hidrocarburos	9,0	10,1	10,1
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,4	0,3	0,2
etileno	-	-	-
etano	1,2	0,9	1,0
propileno	0,5	0,3	0,2
propano	27,1	25,5	26,7
i-butano + butenos	12,1	12,6	11,4
n-butano	17,7	14,1	16,4
i-pentanos + pentenos	6,9	5,3	5,9
n-pentano	12,9	12,7	12,6
i-hexanos + hexenos	6,2	6,9	5,6
n-hexano	7,2	12,4	9,3
i-heptanos + heptenos	2,2	2,2	2,3
n-heptano	1,4	2,7	2,4
i-octanos + octenos	1,0	0,1	0,9
n-octano	0,3	0,1	0,4
i-nonanos + nonenos	0,6	0,6	0,8
n-nonano	1,2	0,9	1,2
i-decanos + decenos	1,1	2,5	2,4

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	45,9	53,3	50,9
X _I	1,1	2,2	2,7
S _{i-C₁₀}	2,4	4,2	5,3
S _{i-C₆₊}	25,7	25,5	27,0
S _T	68,7	65,3	64,2

TABLA 5.7 (Continuación)
IMPREGNACION: SELECCION DEL PRECURSOR DE LA FUNCION METALICA
CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:
Relación Si/Al (Si/Al): 29 Técnica introducción (Tec): Impregnacion
Secado: $T_s = 110^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_s = 14$ h
Calcinación: $T_c = 550^\circ\text{C}$, velocidad de calefacción brusca, $t_c = 5$ h
Reducción: $T_h = 450^\circ\text{C}$, $Q_h = 160$ mlN/min, $t_h = 3$ h, $P_h = 10$ Kg/cm²
CONDICIONES DE REACCION:
W/F = 26,6 g · h/mol
 $H_2/n-C_{10} = 10,9$
P = 50 atm
T = 300°C
EXPERIMENTO
Precursor de la función metálica (Pre):
IM7

Ni(AcAc)

IM8

 Ni(Eten)₂
IM9

 Ni(Eten)₂
Contenido de metal (W_{Ni} %)

5

2

5

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	87,0	85,5	85,2
n-C ₁₀	4,8	3,9	4,1
Hidrocarburos	8,2	10,6	10,7
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,2	0,5	0,4
etileno	-	-	-
etano	0,9	1,3	0,8
propileno	1,1	0,3	0,1
propano	24,7	27,3	28,7
i-butano + butenos	11,0	12,4	13,4
n-butano	15,4	16,1	15,8
i-pentanos + pentenos	6,1	6,1	5,8
n-pentano	13,5	12,5	12,6
i-hexanos + hexenos	6,5	6,3	6,1
n-hexano	10,1	9,4	9,8
i-heptanos + heptenos	2,9	1,9	1,4
n-heptano	2,6	1,7	1,5
i-octanos + octenos	0,7	0,6	0,3
n-octano	0,3	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,6	0,6	0,5
n-nonano	1,5	0,8	0,9
i-decanos + decenos	2,0	1,9	1,8

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	43,6	53,6	52,4
X _i	1,9	2,3	2,1
S _{i-C10}	4,3	4,2	3,8
S _{i-C6+}	28,3	26,1	23,4
S _T	65,6	67,6	66,0

TABLA 5.8
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE SECADO

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_M %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		
<i>Calcinación:</i> T _c = 550°C, velocidad de calefacción brusca, t _c = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _h = 450°C, Q _h = 160 mlN/min, t _h = 3 h, P _h = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM10	IM11	IM12
Temperatura de secado, T _s , (°C):	110	110	110
Velocidad de calefacción, V _s , (°C/min):	2	5	brusca
Tiempo de secado, t _s , (h):	5	5	5
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	86,8	87,1	85,8
n-C ₁₀	4,5	4,6	2,9
Hidrocarburos	8,6	8,3	11,2
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,3	0,3	0,3
etileno	-	-	-
etano	0,9	0,7	0,6
propileno	0,1	0,2	0,1
propano	23,0	24,2	24,1
i-butano + butenos	11,9	11,9	12,2
n-butano	13,9	13,2	14,2
i-pentanos + pentenos	5,9	5,7	5,8
n-pentano	13,9	14,3	14,0
i-hexanos + hexenos	7,6	6,8	7,4
n-hexano	12,4	12,4	12,4
i-heptanos + heptenos	2,7	2,2	2,4
n-heptano	2,9	2,7	2,7
i-octanos + octenos	0,2	0,3	0,2
n-octano	0,1	0,2	0,1
i-nonanos + nonenos	0,5	0,5	0,6
n-nonano	1,2	1,3	0,9
i-decanos + decenos	2,4	1,8	2,0
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	46,5	44,5	55,3
X _I	2,3	1,7	2,3
S _{i-c10}	4,9	3,7	4,2
S _{i-c6+}	28,5	25,3	27,4
S _T	68,3	64,0	66,7

TABLA 5.8 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE SECADO

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_m %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O		
<i>Calcinación:</i> T _c = 550°C, velocidad de calefacción brusca, t _c = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _h = 450°C, Q _h = 160 mlN/min, t _h = 3 h, P _h = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM13	IM14	IM15
Temperatura de secado, T _s , (°C):	100	120	110
Velocidad de calefacción, V _s , (°C/min):	brusca	brusca	brusca
Tiempo de secado, t _s , (h):	5	5	2
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,4	85,5	86,0
n-C ₁₀	5,3	5,1	4,2
Hidrocarburos	7,3	9,3	9,9
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,3	0,2	0,2
etileno	-	-	-
etano	0,8	0,6	3,2
propileno	5,4	0,4	0,2
propano	23,6	20,9	24,5
i-butano + butenos	12,5	19,7	12,4
n-butano	13,9	12,7	14,7
i-pentanos + pentenos	6,8	5,5	4,2
n-pentano	11,4	12,9	13,9
i-hexanos + hexenos	6,2	7,1	6,8
n-hexano	10,3	11,4	12,2
i-heptanos + heptenos	2,1	2,2	1,4
n-heptano	2,3	2,5	2,5
i-octanos + octenos	0,4	0,2	0,3
n-octano	0,2	0,1	0,2
i-nonanos + nonenos	0,4	0,3	0,4
n-nonano	1,6	1,2	1,0
i-decanos + decenos	1,8	1,9	1,8
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	36,9	49,3	51,5
X _I	1,6	2,3	2,0
S _{i-C10}	4,2	4,7	3,9
S _{i-C6+}	25,7	27,2	24,6
S _T	67,0	64,8	63,7

TABLA 5.9
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_M %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		
<i>Secado:</i> T _a = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _a = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _b = 450°C, Q _b = 160 mlN/min, t _b = 3 h, P _b = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM16	IM17	IM18
Temperatura de calcinación, T _c , (°C):	-	300	450
Velocidad de calefacción, V _c , (°C/min):	-	brusca	brusca
Tiempo de calcinación, t _c , (h):	-	5	5
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,9	87,9	85,8
n-C ₁₀	5,7	5,6	3,6
Hidrocarburos	6,4	6,5	10,6
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,3	0,3	0,2
etileno	-	-	-
etano	6,5	1,2	0,4
propileno	1,4	1,1	0,1
propano	21,0	21,7	23,0
i-butano + butenos	10,3	11,3	11,8
n-butano	14,0	15,0	14,4
i-pentanos + pentenos	6,1	6,3	5,7
n-pentano	12,4	13,4	14,2
i-hexanos + hexenos	7,2	7,4	7,4
n-hexano	9,8	10,2	13,3
i-heptanos + heptenos	3,1	3,2	2,9
n-heptano	2,7	2,7	3,0
i-octanos + octenos	0,2	0,6	0,2
n-octano	0,2	0,2	0,1
i-nonanos + nonenos	0,3	0,5	0,4
n-nonano	1,9	1,9	0,8
i-decanos + decenos	2,6	2,8	1,9
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	33,2	34,3	57,9
X _J	1,8	2,0	2,3
S _{i-C10}	5,5	5,9	4,0
S _{i-C6+}	30,2	31,7	27,8
S _T	66,5	69,0	65,5

TABLA 5.9 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_M %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O		
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _b = 450°C, Q _b = 160 mlN/min, t _b = 3 h, P _b = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM19	IM20	IM21
Temperatura de calcinación, T _c , (°C):	650	300	450
Velocidad de calefacción, V _c , (°C/min):	brusca	2	2
Tiempo de calcinación, t _c , (h):	5	5	5
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	86,4	87,6	85,9
n-C ₁₀	4,2	4,9	3,5
Hydrocarburos	9,4	7,5	10,6
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,3	0,3	0,4
etileno	-	-	-
etano	2,1	0,4	0,5
propileno	0,0	0,1	0,0
propano	24,1	21,9	22,2
i-butano + butenos	12,1	11,1	11,5
n-butano	14,0	15,1	12,6
i-pentanos + pentenos	5,3	6,4	5,4
n-pentano	13,5	14,1	13,8
i-hexanos + hexenos	6,8	7,4	7,8
n-hexano	12,9	11,5	14,5
i-heptanos + heptenos	2,2	3,2	3,1
n-heptano	3,2	3,1	3,6
i-octanos + octenos	0,2	0,4	0,1
n-octano	0,1	0,2	0,1
i-nonanos + nonenos	0,5	0,4	0,5
n-nonano	1,1	1,5	0,8
i-decanos + decenos	2,1	2,6	3,1
PARAMETROS DE REACCION:			
X _r	50,0	41,2	58,6
X ₁	2,2	2,2	3,8
S _{i-C10}	4,4	5,2	6,4
S _{i-C6+}	25,9	30,0	30,8
S _r	64,3	67,2	66,6

TABLA 5.9 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:		
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación	
<i>Contenido de metal (W_M %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 5 h		
<i>Reducción:</i> T _h = 450°C, Q _h = 160 mlN/min, t _h = 3 h, P _h = 10 Kg/cm ²		
CONDICIONES DE REACCION:		
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm T = 300°C
EXPERIMENTO	IM22	IM23
Temperatura de calcinación, T _c , (°C):	300	300
Velocidad de calefacción, V _c , (°C/min):	2	2
Tiempo de calcinación, t _c , (h):	2	14
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):		
H ₂	89,0	86,5
n-C ₁₀	6,0	4,2
Hidrocarburos	5,0	9,3
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,6	0,3
etileno	-	-
etano	0,6	0,6
propileno	0,2	0,3
propano	21,6	22,0
i-butano + butenos	13,2	11,3
n-butano	13,8	14,4
i-pentanos + pentenos	6,2	6,5
n-pentano	12,7	14,2
i-hexanos + hexenos	7,5	7,8
n-hexano	10,9	12,1
i-heptanos + heptenos	3,0	2,9
n-heptano	3,3	3,0
i-octanos + octenos	0,1	0,3
n-octano	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,4	0,6
n-nonano	2,5	1,1
i-decanos + decenos	3,5	2,4
PARAMETROS DE REACCION:		
X _T	27,7	50,7
X _I	2,0	2,5
S _{i-C10}	7,3	5,0
S _{i-C6+}	31,4	30,0
S _T	68,2	68,3

TABLA 5.10
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE REDUCCION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_{ni} %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 5 h			
<i>Calcinación:</i> T _c = 300°C, V _c = 2°C/min, t _c = 5 h			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM24	IM25	IM26
Temperatura de reducción, T _b , (°C):	300	375	300
Caudal de hidrógeno, Q _b , (mlN/min):	160	160	490
Tiempo de reducción, t _b , (h):	3	3	3
Presión en reducción, P _b , (Kg/cm ²):	10	10	10
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,7	87,9	87,2
n-C ₁₀	5,3	5,2	4,8
Hidrocarburos	7,0	6,9	8,0
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,8	0,4	0,6
etileno	-	-	-
etano	2,4	0,6	1,5
propileno	1,4	0,1	0,0
propano	21,5	20,5	20,8
i-butano + butenos	9,2	9,9	9,4
n-butano	14,9	14,2	14,2
i-pentanos + pentenos	5,8	6,1	5,8
n-pentano	13,7	13,5	13,7
i-hexanos + hexenos	6,7	7,4	7,0
n-hexano	11,0	12,4	12,4
i-heptanos + heptenos	3,2	3,6	3,4
n-heptano	3,6	4,2	4,4
i-octanos + octenos	0,2	0,3	0,2
n-octano	0,3	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	0,4	0,5	0,5
n-nonano	1,6	1,8	1,4
i-decanos + decenos	3,2	4,2	4,5
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	37,1	38,8	43,8
X _I	2,5	3,3	4,0
S _{i-C10}	6,8	8,4	9,1
S _{i-C6+}	30,1	33,1	32,4
S _T	63,1	66,4	64,4

TABLA 5.10 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE REDUCCION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al): 29</i>		<i>Técnica introducción (Tec):impregnación</i>	
<i>Contenido de metal (W_{ni} %): 5</i>		<i>Precursor (Pre): Ni(NO₃)₂ 6H₂O</i>	
<i>Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h</i>			
<i>Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h</i>			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C

EXPERIMENTO	IM27	IM28	IM29
Temperatura de reducción, T _b , (°C):	300	375	300
Caudal de hidrógeno, Q _b , (mlN/min):	2000	490	490
Tiempo de reducción, t _b , (h):	3	3	6
Presión en reducción, P _b , (Kg/cm ²):	10	10	10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,7	88,2	88,2
n-C ₁₀	5,0	5,6	5,0
Hidrocarburos	7,3	6,2	6,8
Distribución de hidrocarburos:			
metano	1,6	0,4	0,6
etileno	-	-	-
etano	0,8	1,2	1,3
propileno	0,0	0,0	0,0
propano	23,0	24,5	18,9
i-butano + butenos	9,2	10,3	8,8
n-butano	13,6	14,6	13,4
i-pentanos + pentenos	5,7	5,8	5,6
n-pentano	12,8	13,3	13,7
i-hexanos + hexenos	6,9	6,6	6,8
n-hexano	11,5	10,8	13,6
i-heptanos + heptenos	3,6	2,9	3,7
n-heptano	3,9	3,3	5,4
i-octanos + octenos	0,1	0,2	0,1
n-octano	0,2	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,4	0,7	0,5
n-nonano	1,4	2,0	1,6
i-decanos + decenos	4,3	3,1	5,7

PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	40,7	33,0	39,6
X _I	3,6	2,1	4,5
S _{i,C10}	8,9	6,5	11,3
S _{i,C6+}	32,8	29,3	34,1
S _T	64,7	64,1	63,5

TABLA 5.10 (Continuación)
SELECCION DE LAS CONDICIONES DE REDUCCION

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Relación Si/Al (Si/Al):</i> 29	<i>Técnica introducción (Tec):</i> impregnación		
<i>Contenido de metal (W_M %):</i> 5	<i>Precursor (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 5 h			
<i>Calcinación:</i> T _c = 300°C, V _c = 2°C/min, t _c = 5 h			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM30	IM31	IM32
Temperatura de reducción, T _b , (°C):	300	300	300
Caudal de hidrógeno, Q _b , (mlN/min):	490	490	490
Tiempo de reducción, t _b , (h):	12	6	6
Presión en reducción, P _b , (Kg/cm ²):	10	1	20
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	88,5	87,7	88,0
n-C ₁₀	5,4	4,5	4,8
Hidrocarburos	6,1	7,8	7,8
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,5	0,4	0,5
etileno	-	-	-
etano	1,5	1,1	1,2
propileno	0,0	0,0	0,1
propano	20,1	18,5	19,1
i-butano + butenos	9,1	8,5	8,7
n-butano	13,9	13,2	13,3
i-pentanos + pentenos	6,0	5,4	5,4
n-pentano	13,5	14,0	13,4
i-hexanos + hexenos	6,3	6,5	6,4
n-hexano	13,4	14,8	14,1
i-heptanos + heptenos	3,3	4,2	3,9
n-heptano	4,9	5,6	5,6
i-octanos + octenos	0,1	0,1	0,2
n-octano	0,4	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	0,5	0,6	0,6
n-nonano	1,9	1,3	1,5
i-decanos + decenos	4,9	5,5	6,0
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	34,8	46,4	42,8
X _I	3,5	5,0	5,3
S _{i-C10}	10,0	10,8	12,4
S _{i-C6+}	34,1	31,5	33,9
S _T	63,1	62,0	62,8

TABLA 5.11
IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ Técnica introducción (Tec): Impregnación</i>			
<i>Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h</i>			
<i>Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h</i>			
<i>Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²</i>			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM33	IM34	IM35
Relación Si/Al (Si/Al):	29	29	29
Contenido de metal (W _{Ni} %):	0	1,5	2
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	87,4	86,8	86,3
n-C ₁₀	5,8	4,7	3,8
Hidrocarburos	6,8	8,4	9,8
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,7	1,0	0,8
etileno	-	-	-
etano	1,1	3,4	3,6
propileno	2,5	0,6	0,0
propano	33,7	26,1	22,0
i-butano + butenos	11,6	10,2	8,6
n-butano	20,4	17,7	16,1
i-pentanos + pentenos	6,2	6,0	5,4
n-pentano	8,3	12,2	15,2
i-hexanos + hexenos	4,5	5,2	5,2
n-hexano	2,9	7,24	12,2
i-heptanos + heptenos	2,1	2,6	2,4
n-heptano	0,6	2,0	4,0
i-octanos + octenos	1,4	1,3	0,5
n-octano	0,2	0,4	0,5
i-nonanos + nonenos	0,8	0,9	0,4
n-nonano	1,7	1,3	1,0
i-decanos + decenos	1,5	1,7	2,0
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	32,0	43,7	53,6
X _I	1,1	1,6	2,3
S _{2-C10}	3,4	3,8	4,2
S _{1-C6+}	25,5	27,8	23,2
S _T	67,0	63,6	54,2

TABLA 5.11 (Continuación)

IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_r = 300°C, Q_r = 490 mlN/min, t_r = 6 h, P_r = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO

Relación Si/Al (Si/Al):

IM36

IM37

IM38

29

29

29

Contenido de metal (W_{Ni} %):

3,5

10

15

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	86,8	88,2	88,2
n-C ₁₀	4,0	4,8	4,9
Hidrocarburos	9,2	7,0	6,9
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,4	0,8	0,5
etileno	-	-	-
etano	2,0	1,4	1,0
propileno	0,1	0,0	-
propano	20,5	17,5	16,7
i-butano + butenos	8,8	7,8	7,5
n-butano	14,9	12,5	12,1
i-pentanos + pentenos	5,4	5,6	5,1
n-pentano	15,2	13,8	13,6
i-hexanos + hexenos	6,0	7,2	6,0
n-hexano	13,6	14,6	15,4
i-heptanos + heptenos	3,2	4,2	4,0
n-heptano	4,2	5,9	7,2
i-octanos + octenos	0,5	0,1	0,1
n-octano	0,4	0,3	0,3
i-nonanos + nonenos	0,8	0,6	0,7
n-nonano	1,0	1,5	1,6
i-decanos + decenos	2,8	6,1	8,1

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	51,8	42,2	42,0
X _i	3,0	5,0	6,5
S _{i-C₁₀}	5,7	12,0	15,4
S _{i-C₆₊}	27,4	35,7	36,6
S _r	58,1	63,0	60,8

TABLA 5.11 (Continuación)

IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO

IM39

IM40

Relación Si/Al (Si/Al):

29

29

Contenido de metal (W_{Ni} %):

20

30

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	88,5	89,6
n-C ₁₀	4,7	5,6
Hidrocarburos	6,8	4,8
Distribución de hidrocarburos:		
metano	0,6	0,8
etileno	-	-
etano	1,2	0,6
propileno	-	-
propano	17,2	16,3
i-butano + butenos	7,7	7,3
n-butano	12,3	11,5
i-pentanos + pentenos	4,7	4,9
n-pentano	13,3	11,9
i-hexanos + hexenos	5,5	6,3
n-hexano	15,0	15,6
i-heptanos + heptenos	3,7	3,9
n-heptano	7,0	7,2
i-octanos + octenos	0,1	0,0
n-octano	0,3	0,2
i-nonanos + nonenos	1,1	2,1
n-nonano	1,6	2,5
i-decanos + decenos	8,6	8,6

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	43,1	30,9
X _I	7,1	5,0
S _{i-C10}	16,5	16,1
S _{i-C6+}	37,1	39,1
S _T	60,6	63,4

TABLA 5.11 (Continuación)

IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g·h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO	IM41	IM42	IM43
Relación Si/Al (Si/Al):	15	15	15
Contenido de metal (W _{Ni} %):	0	1,5	2

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	87,9	82,1	85,5
n-C ₁₀	5,9	0,3	2,8
Hidrocarburos	6,2	17,6	11,6
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,7	0,4	0,6
etileno	-	-	-
etano	1,0	1,7	2,4
propileno	2,2	0,0	0,8
propano	35,1	23,3	23,3
i-butano + butenos	6,9	10,2	10,7
n-butano	21,2	15,2	15,3
i-pentanos + pentenos	3,7	7,2	7,1
n-pentano	11,0	12,7	12,7
i-hexanos + hexenos	3,7	8,6	7,8
n-hexano	4,7	9,5	9,9
i-heptanos + heptenos	3,0	4,3	3,2
n-heptano	1,3	2,0	2,5
i-octanos + octenos	1,6	1,9	1,0
n-octano	0,4	0,2	0,3
i-nonanos + nonenos	0,7	1,2	0,6
n-nonano	1,6	0,1	0,4
i-decanos + decenos	1,4	1,4	1,2

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	29,6	96,3	64,9
X _I	0,9	2,7	1,6
S _{i-C10}	3,1	2,9	2,4
S _{i-C6+}	25,3	37,6	30,8
S _T	47,8	75,1	70,5

TABLA 5.11 (Continuación)
IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO	IM44	IM45	IM46
Relación Si/Al (Si/Al):	15	15	15
Contenido de metal (W _{Ni} %):	3,5	5	10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	88,0	88,2	89,1
n-C ₁₀	5,6	5,2	6,2
Hidrocarburos	6,3	6,6	4,7
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,7	0,4	0,5
etileno	-	-	-
etano	2,3	0,8	0,7
propileno	3,7	0,0	-
propano	22,9	20,9	25,0
i-butano + butenos	10,2	12,2	9,6
n-butano	13,5	11,7	11,2
i-pentanos + pentenos	6,7	6,7	6,2
n-pentano	11,7	11,3	10,5
i-hexanos + hexenos	7,3	9,8	8,9
n-hexano	10,2	11,4	11,0
i-heptanos + heptenos	2,9	4,5	4,3
n-heptano	3,3	4,2	4,2
i-octanos + octenos	0,1	0,1	0,0
n-octano	0,2	0,1	0,1
i-nonanos + nonenos	0,2	0,2	0,2
n-nonano	1,2	1,1	1,7
i-decanos + decenos	2,7	4,5	5,8

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	33,4	37,9	26,5
X _I	1,9	3,5	3,2
S _{I-C10}	5,7	9,20	11,9
S _{I-C6+}	29,8	40,0	40,7
S _T	67,8	79,7	74,2

TABLA 5.11 (Continuación)
IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS
CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO	IM47	IM48	IM49
Relación Si/Al (Si/Al):	15	15	15
Contenido de metal (W _{Ni} %):	15	20	30

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	87,6	87,6	88,6
n-C ₁₀	4,3	4,0	5,4
Hidrocarburos	8,1	8,5	5,9
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,8	0,4	0,8
etileno	-	-	-
etano	0,6	0,4	0,6
propileno	-	-	-
propano	19,1	18,2	20,8
i-butano + butenos	9,7	5,9	9,2
n-butano	11,9	7,85	11,2
i-pentanos + pentenos	6,7	6,1	6,6
n-pentano	12,0	11,6	11,2
i-hexanos + hexenos	9,1	8,3	8,6
n-hexano	12,9	14,2	12,5
i-heptanos + heptenos	4,8	5,8	4,6
n-heptano	5,2	6,7	5,3
i-octanos + octenos	0,0	0,1	-
n-octano	0,1	0,1	0,1
i-nonanos + nonenos	0,3	0,4	0,3
n-nonano	0,8	0,8	1,3
i-decanos + decenos	5,7	8,6	6,8

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	47,8	52,7	34,9
X _I	5,4	8,6	4,7
S _{I-C10}	11,3	16,3	13,6
S _{I-C6+}	40,4	44,2	41,0
S _T	73,7	71,0	73,2

TABLA 5.11 (Continuación)
IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO	IM50	IM51	IM52
Relación Si/Al (Si/Al):	44	44	44
Contenido de metal (W _{Ni} %):	0	1,5	2

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	90,5	87,2	86,1
n-C ₁₀	7,1	4,5	3,5
Hidrocarburos	2,4	8,36	10,4
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,8	0,7	0,5
etileno	-	-	-
etano	1,0	3,2	2,5
propileno	2,1	0,6	0,8
propano	38,3	26,4	25,6
i-butano + butenos	6,9	9,0	8,5
n-butano	22,5	18,0	17,1
i-pentanos + pentenos	3,4	5,4	4,1
n-pentano	11,4	17,0	17,4
i-hexanos + hexenos	2,6	3,4	4,0
n-hexano	3,6	10,6	13,0
i-heptanos + heptenos	1,5	1,6	1,5
n-heptano	0,9	2,0	2,8
i-octanos + octenos	0,7	0,4	0,4
n-octano	0,2	0,2	0,2
i-nonanos + nonenos	0,3	0,2	0,3
n-nonano	2,9	0,5	0,4
i-decanos + decenos	0,7	0,6	0,9

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	9,9	43,5	56,2
X _I	0,2	0,5	1,0
S _{i-c10}	1,8	1,1	1,8
S _{i-c6+}	14,3	14,8	16,0
S _T	40,7	48,7	45,2

TABLA 5.11 (Continuación)

IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:

Precursor de la función metálica (Pre): Ni(NO₃)₂ *Técnica introducción (Tec):* Impregnación

Secado: T_s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t_s = 5 h

Calcinación: T_c = 300°C, V_c = 2°C/min, t_c = 5 h

Reducción: T_h = 300°C, Q_h = 490 mlN/min, t_h = 6 h, P_h = 10 Kg/cm²

CONDICIONES DE REACCION:

W/F = 26,6 g · h/mol

H₂/n-C₁₀ = 10,9

P = 50 atm

T = 300°C

EXPERIMENTO	IM53	IM54	IM55
Relación Si/Al (Si/Al):	15	15	15
Contenido de metal (W _{Ni} %):	3,5	5	10

COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):

H ₂	87,3	88,6	88,7
n-C ₁₀	4,8	6,3	6,0
Hidrocarburos	7,9	5,1	5,2
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,9	1,5	0,8
etileno	-	-	-
etano	5,7	5,6	2,8
propileno	6,0	0,2	-
propano	24,8	28,4	24,1
i-butano + butenos	7,22	8,4	8,7
n-butano	17,8	18,8	16,8
i-pentanos + pentenos	3,9	4,0	4,2
n-pentano	15,5	15,3	15,6
i-hexanos + hexenos	3,3	3,0	3,6
n-hexano	10,0	9,3	12,1
i-heptanos + heptenos	1,1	1,0	1,7
n-heptano	2,2	2,1	3,7
i-octanos + octenos	0,1	0,1	0,3
n-octano	0,2	0,2	0,3
i-nonanos + nonenos	0,0	0,1	0,4
n-nonano	0,7	1,0	1,4
i-decanos + decenos	0,5	0,9	3,3

PARAMETROS DE REACCION:

X _T	39,5	24,4	27,9
X _I	0,4	0,4	2,0
S _{i-c10}	1,0	1,8	7,2
S _{i-c6+}	12,3	12,4	21,1
S _T	40,1	43,8	50,3

TABLA 5.11 (Continuación)

IMPREGNACION:RELACION CENTROS METALICOS/CENTROS ACIDOS

CONDICIONES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR:			
<i>Precursor de la función metálica (Pre):</i> Ni(NO ₃) ₂ <i>Técnica introducción (Tec):</i> Impregnación			
<i>Secado:</i> T _s = 110°C, velocidad de calefacción brusca, t _s = 5 h			
<i>Calcinación:</i> T _c = 300°C, V _c = 2°C/min, t _c = 5 h			
<i>Reducción:</i> T _h = 300°C, Q _h = 490 mlN/min, t _h = 6 h, P _h = 10 Kg/cm ²			
CONDICIONES DE REACCION:			
W/F = 26,6 g · h/mol	H ₂ /n-C ₁₀ = 10,9	P = 50 atm	T = 300°C
EXPERIMENTO	IM56	IM57	IM58
Relación Si/Al (Si/Al):	15	15	15
Contenido de metal (W _{Ni} %):	15	20	30
COMPOSICION DEL EFLUENTE (% MOL):			
H ₂	89,0	89,7	89,9
n-C ₁₀	6,1	7,1	6,9
Hidrocarburos	4,9	3,2	3,2
Distribución de hidrocarburos:			
metano	0,7	1,3	1,1
etileno	-	-	-
etano	1,8	3,4	2,0
propileno	-	-	-
propano	22,9	24,2	20,9
i-butano + butenos	8,8	8,6	8,0
n-butano	15,9	16,0	14,5
i-pentanos + pentenos	3,7	4,2	3,9
n-pentano	15,5	14,4	15,6
i-hexanos + hexenos	3,1	3,8	4,0
n-hexano	13,8	11,9	15,0
i-heptanos + heptenos	1,7	1,6	1,9
n-heptano	5,0	3,9	5,2
i-octanos + octenos	0,3	0,1	0,2
n-octano	0,4	0,3	0,4
i-nonanos + nonenos	0,7	0,5	0,6
n-nonano	1,7	2,4	2,6
i-decanos + decenos	3,9	3,2	4,1
PARAMETROS DE REACCION:			
X _T	26,5	16,2	17,4
X _i	2,2	1,1	1,5
S _{i-C10}	8,2	7,0	8,4
S _{i-C6+}	20,8	21,1	24,2
S _T	48,2	51,4	50,0

6.DISCUSION DE RESULTADOS

6.DISCUSION DE RESULTADOS

El objetivo de este trabajo es desarrollar un catalizador bifuncional para la hidroisomerización de parafinas lineales a ramificadas con el fin de obtener el máximo rendimiento a isómeros y la menor producción posible de compuestos ligeros. Para ello, es necesario seleccionar un método de preparación del catalizador y unas condiciones adecuadas para cada una de las etapas del mismo. Los catalizadores utilizados en esta investigación están constituidos por zeolita ZSM-5, debido a la selectividad de forma hacia reaccionantes que presenta y que permite que las parafinas lineales se conviertan selectivamente en parafinas ramificadas (*Chen y col., 1988*) y por níquel en estado metálico como componente hidrogenante, empleado ya en anteriores investigaciones con buenos resultados (*Calles, 1994*).

La actividad de los catalizadores se ha ensayado en la hidroisomerización de n-decano como molécula modelo. La caracterización de los catalizadores preparados con diferentes métodos y condiciones se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas, como microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), desorción térmica programada de amoníaco (TPD), reducción térmica programada (TPR), análisis termogravimétricos (TG, DTG), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y absorción atómica (AA).

6.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

El objetivo fundamental de los experimentos previos fue determinar la influencia de las variables de operación del proceso (temperatura, presión, tiempo espacial y relación molar $H_2/n-C_{10}$) sobre la distribución de productos y parámetros característicos de la reacción, a fin de seleccionar unos valores adecuados de los mismos para el estudio de la influencia de las variables de preparación del catalizador, es decir, del diseño del catalizador. Así mismo, con estos experimentos previos, se trató de comprobar el buen funcionamiento de la instalación, determinándose el error del proceso experimental utilizado. Para ello se empleó un catalizador preparado por mezcla física de la zeolita ZSM-5 en forma ácida con NiO, tal y como se indica en el apartado 4.2.3 y posterior calcinación a 550°C durante 5 horas. El catalizador se redujo a 450°C durante 3 horas, con un caudal de hidrógeno de 160 mlN/min, teniendo un contenido final del metal del 2% en peso.

6.1.1 Selección de las condiciones de operación

A fin de seleccionar las condiciones de operación adecuadas para realizar el estudio de las etapas de preparación del catalizador se realizaron una serie de experimentos (tabla 5.1) modificando las mismas en los intervalos que a continuación se indican:

- Temperatura, T:	250-350 °C
- Presión, P:	20-70 atm
- Tiempo espacial, W/F:	13-72,0 g h/mol
- Relación molar hidrógeno a n-decano, $H_2/n-C_{10}$:	5,2-30

manteniendo constantes las condiciones de preparación del catalizador.

i) Selección de la temperatura

En las figuras 6.1 a y b se han representado los parámetros de reacción y la distribución de los productos obtenidos en los experimentos realizados variando la temperatura entre 250 y 350°C , manteniendo constantes las restantes condiciones de operación (Tabla 5.1). Puede observarse que al aumentar la temperatura, se produce un incremento de la conversión total y a isómeros de n-decano, así como de la selectividad a isómeros totales, en tanto que la selectividad hacia isómeros de n-decano

experimenta un descenso, permaneciendo prácticamente constante la selectividad hacia isómeros de 6 o más átomos de carbono.

En cuanto a la distribución de los productos, se puede observar, que al aumentar la temperatura, aumenta la proporción de hidrocarburos de 1 a 3 átomos de carbono, en tanto que la fracción C_4 presenta un máximo a 300°C y los hidrocarburos de 5 o más átomos de carbono disminuyen al aumentar la temperatura de reacción.

En resumen, el aumento de temperatura favorece el craqueo a hidrocarburos gaseosos y se puede concluir que un aumento de temperatura conduce a menor proporción de líquidos aunque estos poseen mayor contenido de isómeros. Esto estaría de acuerdo con lo propuesto por algunos autores (Campelo y col., 1995), que consideran que las reacciones de isomerización y craqueo son consecutivas y el aumento de temperatura provoca que los productos isomerizados se consuman generando productos de craqueo.

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha seleccionado para el estudio de las etapas de preparación del catalizador una temperatura de 300°C , ya que la conversión tiene un valor medio, sensible a los cambios en las características del mismo.

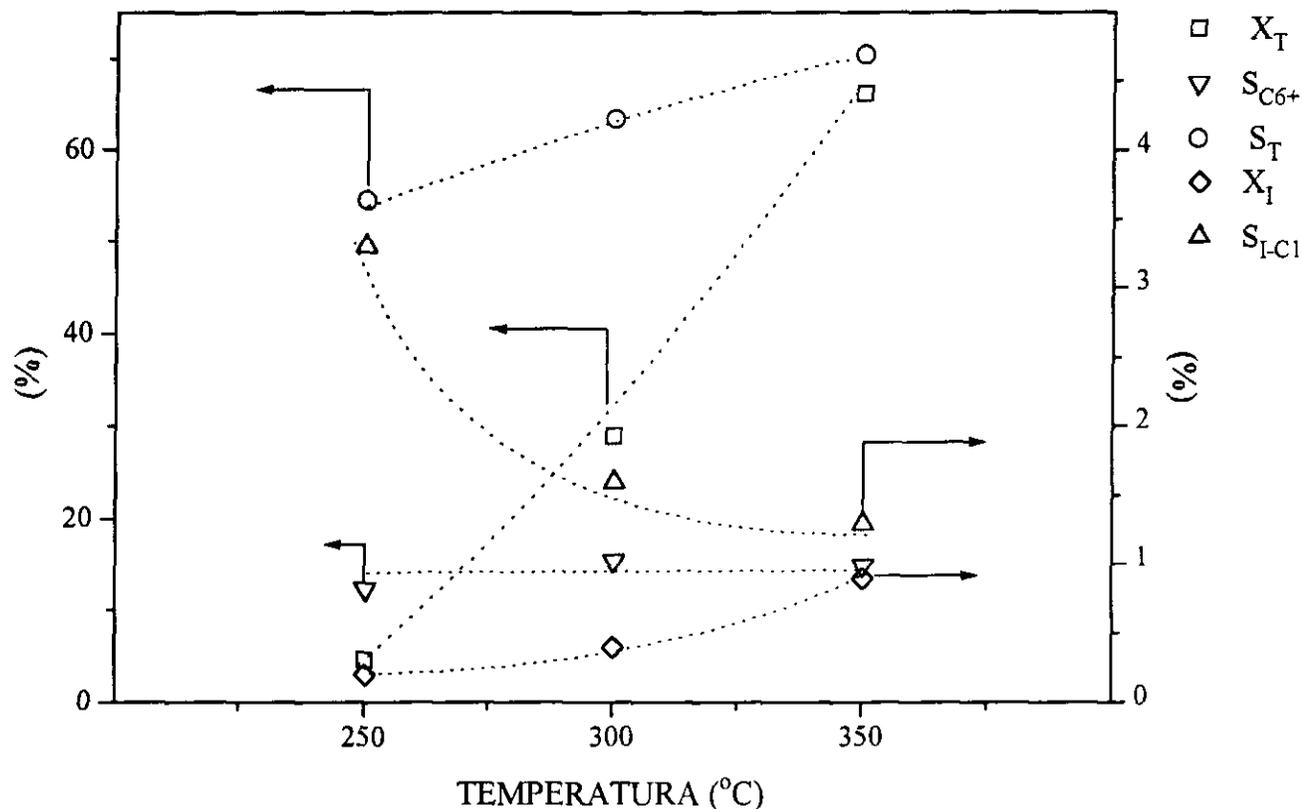
ii) Selección de la presión

La distribución de productos y los valores de los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos variando la presión entre 20 y 70 atm se han representado en las figuras 6.2 a y b.

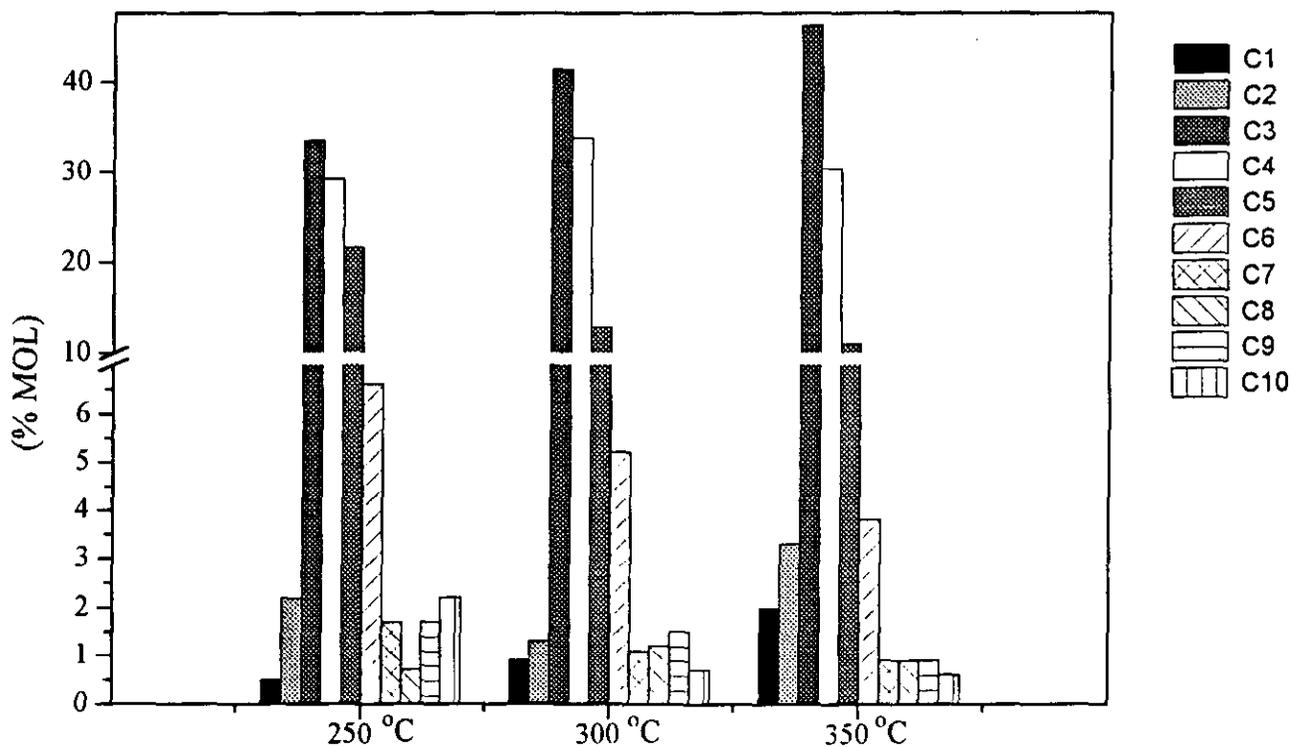
Puede observarse que la conversión total aumenta al hacerle la presión entre 20 y 50 Kg/cm^2 , manteniéndose prácticamente constante a partir de este valor. La conversión hacia isómeros de n-decano y las selectividades totales y hacia isómeros de n- C_{10} aumentan al hacerle la presión, mientras que la selectividad hacia isómeros de 6 o más átomos de carbono se mantiene prácticamente constante.

La reacción de craqueo, por el aumento en el número de moles que conlleva, esta desfavorecida por la presión, en tanto que la reacción de hidroisomerización no se vería afectada. Por otra parte, el aumento de la presión total y por tanto de la presión parcial de hidrógeno, reduciría el

a) Parámetros de reacción



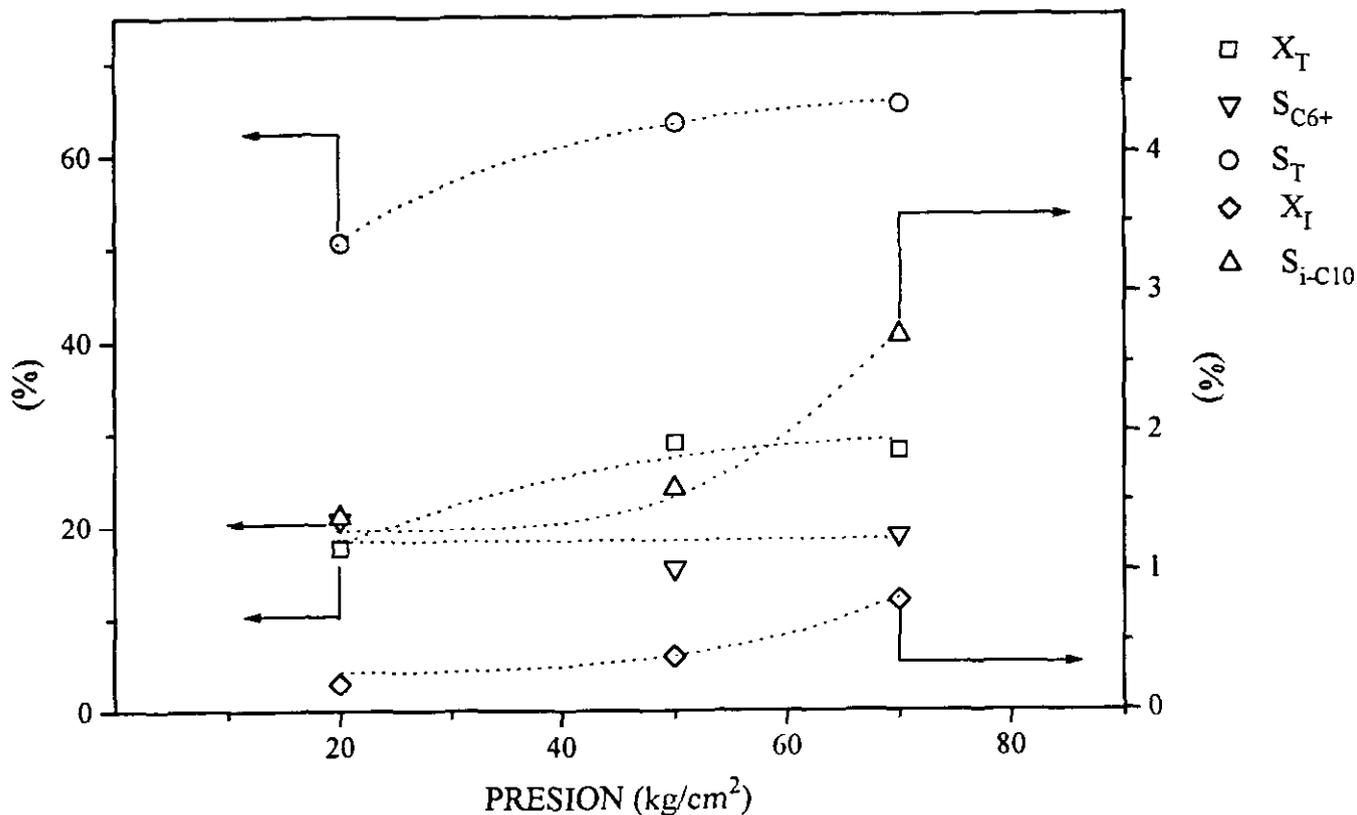
b) Distribución de productos



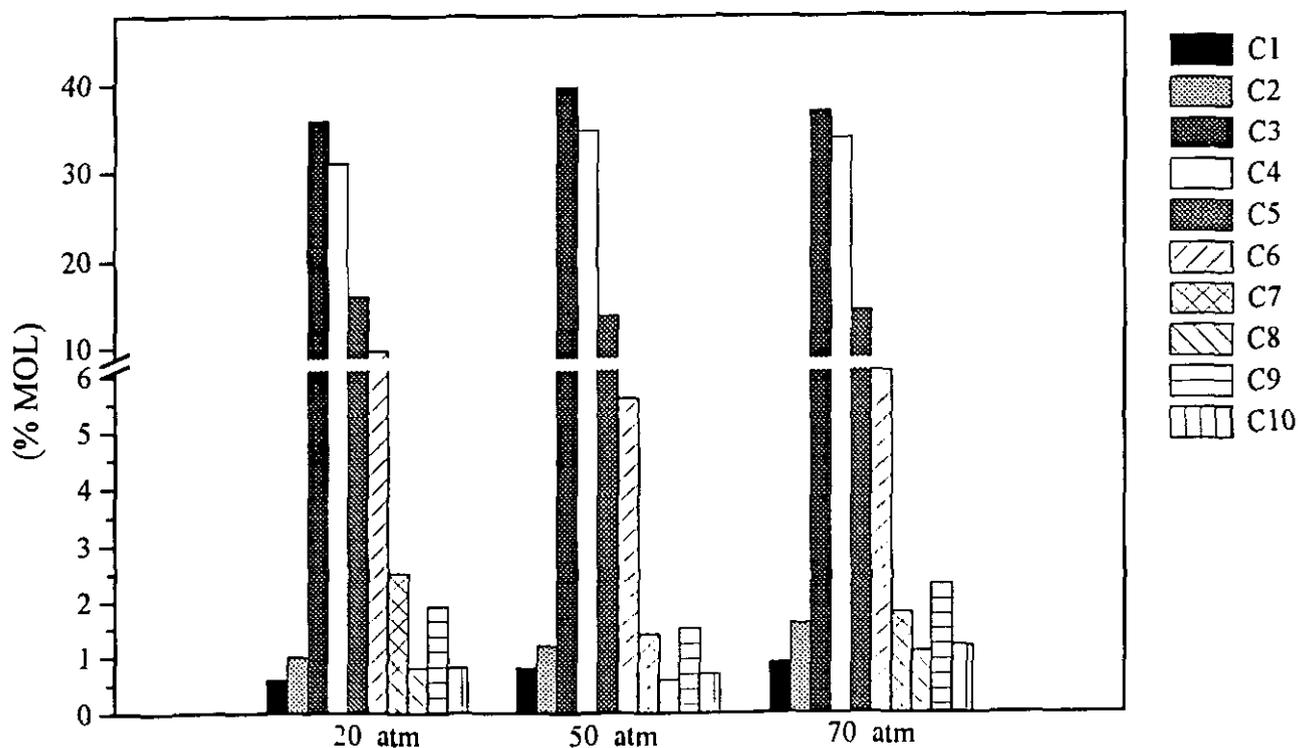
DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.1: Selección de la temperatura: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.2: Selección de la presión: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

tiempo de vida medio de los intermedios olefínicos y de los precursores de coque, con lo que la desactivación sería menor. En resumen el aumento de presión favorece las reacciones de isomerización sobre las de craqueo y proporciona mayor actividad y estabilidad a los catalizadores por ser menor la desactivación por coque (*Guisnet y col., 1991*), lo que estaría de acuerdo (*Campelo y col., 1995*) con el aumento de la conversión total y de la selectividad hacia isómeros observados. En cuanto a la distribución de productos no se ve muy afectada por la presión en el intervalo estudiado.

Por todo ello, se seleccionó una presión de reacción de 50 kg/cm², debido a la débil influencia de esta variable sobre los parámetros de reacción, cuando se supera este valor.

iii) Selección del tiempo espacial y de la relación molar H₂/n-C₁₀

Se realizaron tres series de experimentos a diferentes tiempos espaciales (13 - 72 g h/mol), variando la relación molar H₂ a n-C₁₀ entre 5,2 y 30. Las dos variables, relación molar H₂/n-C₁₀ y tiempo espacial W/F, están relacionadas íntimamente al depender ambas del caudal de n-decano.

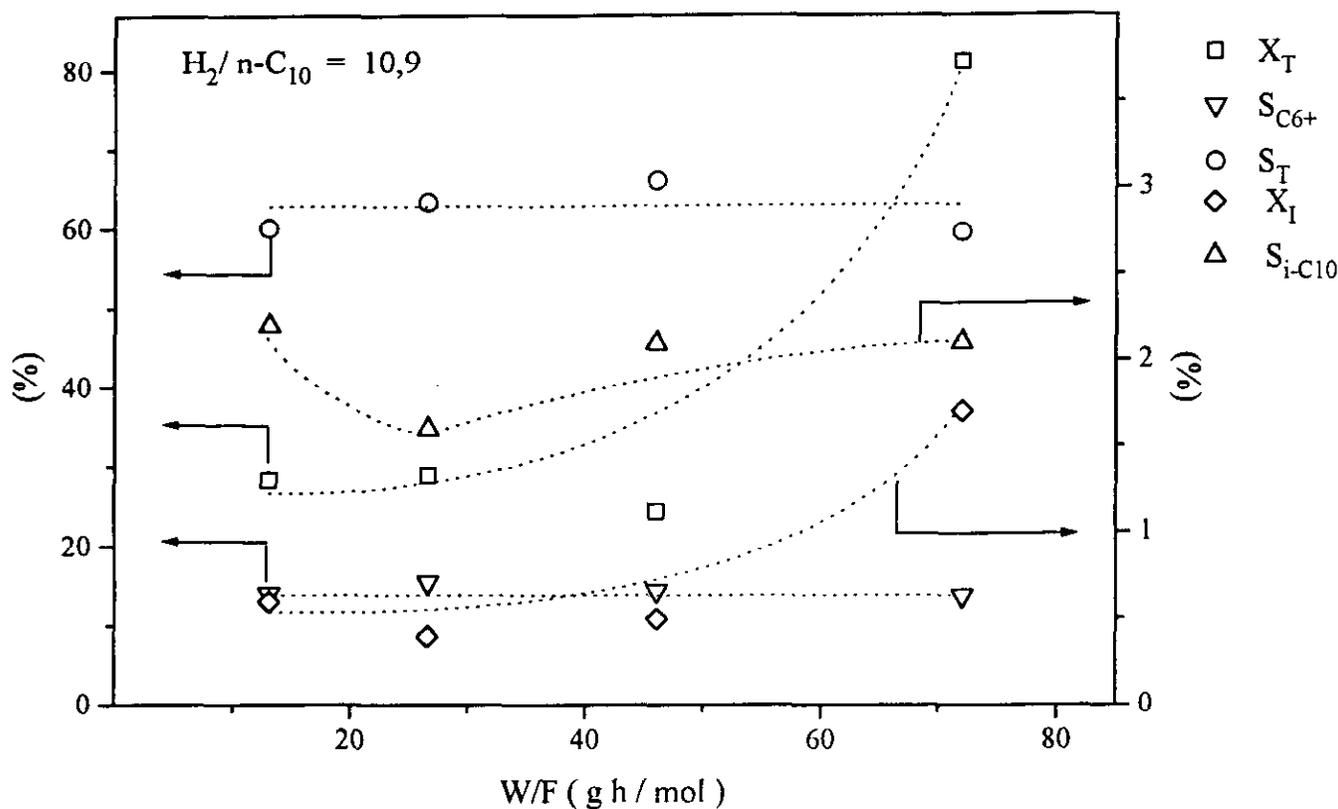
En las figuras 6.3 a y b se han representado los valores de los parámetros de reacción y la distribución de productos de reacción obtenidos en los experimentos realizados para una relación molar H₂/n-C₁₀ de 10,9, variando el tiempo espacial entre 13 y 72 g h/mol, manteniendo constantes las restantes condiciones de operación (Tabla 5.1).

Puede observarse que el aumento del tiempo espacial provoca un lógico aumento de la conversión total y a isómeros de n-decano, en tanto que las selectividades totales y a isómeros de 6 o más átomos de carbono se mantienen prácticamente constantes. La selectividad hacia isómeros de n-decano presenta un mínimo para un tiempo espacial de 26,6 g h/mol.

La distribución de productos no se ve afectada por esta variable en el intervalo investigado. Un aumento del tiempo espacial supone por tanto mayores conversiones, aunque los productos obtenidos están en la misma proporción.

Por otra parte, en las figuras 6.4 a, b y c se han representado, los valores de los parámetros de reacción de los experimentos en los que se ha variado la relación molar H₂/n-C₁₀, para tres tiempos espaciales, 13, 26,6 y 72 g h/mol, respectivamente. Se puede observar que la conversión total aumenta

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos

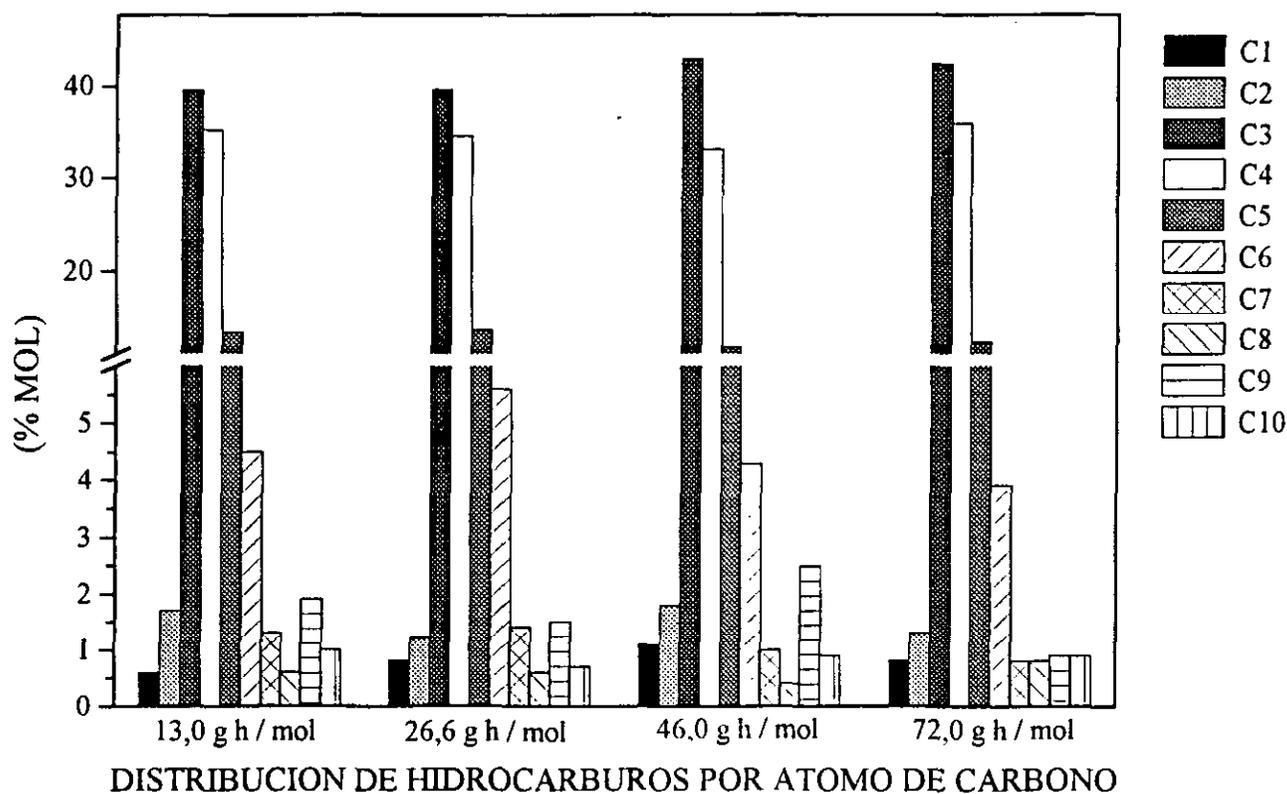


Figura 6.3: Influencia del tiempo espacial: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

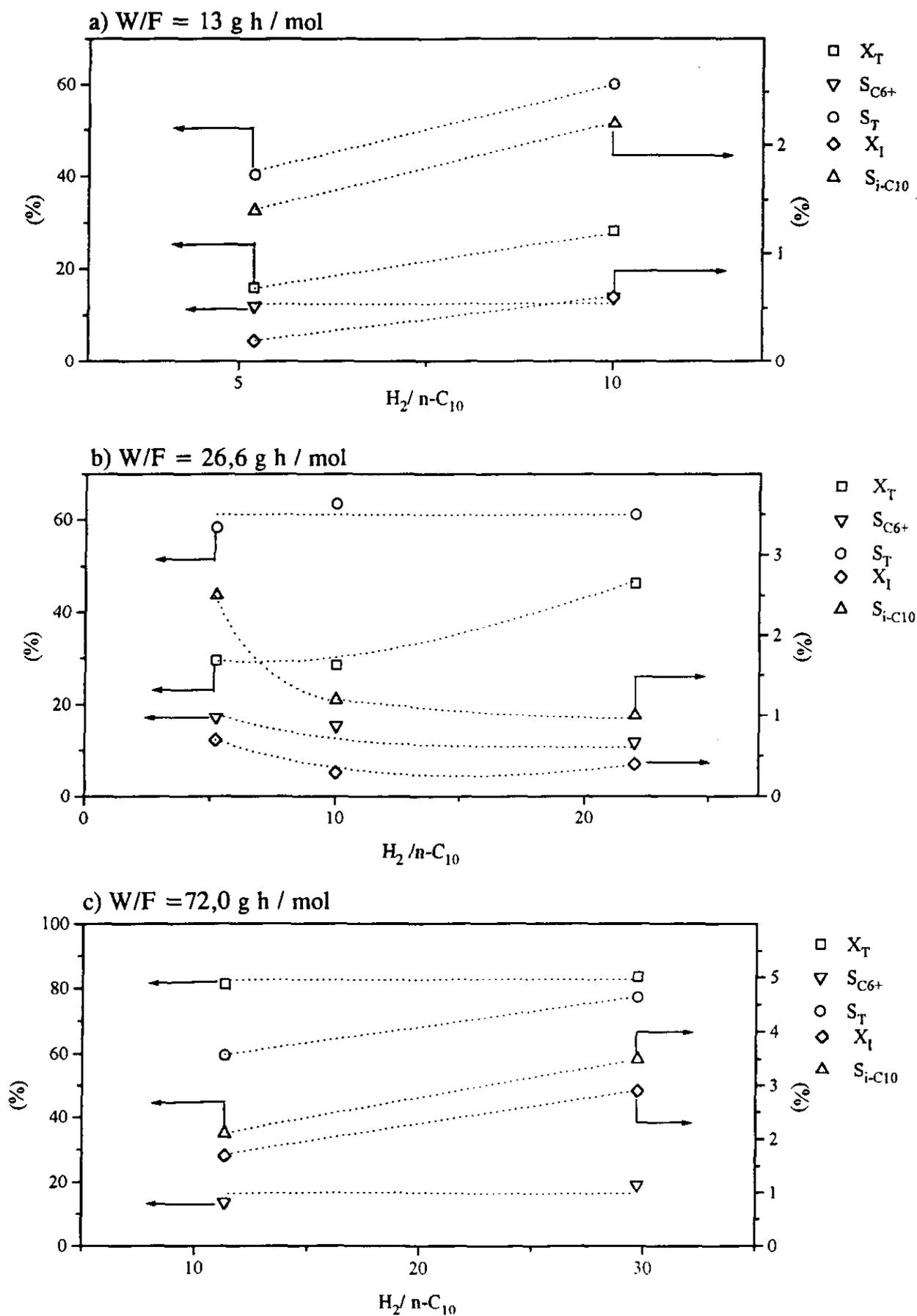


Figura 6.4: Influencia de la relación molar sobre los parámetros de reacción:

a) $W/F=13 \text{ gh/mol}$, b) $W/F= 26,6 \text{ g h/mol}$, c) $W/F= 72 \text{ g h/mol}$

al hacerlo la relación molar para tiempos espaciales de 13 y 26,6 g h/mol, en tanto que para un tiempo espacial más alto, 72 g h/mol, la conversión se mantiene prácticamente constante. La selectividad a isómeros totales presenta la misma tendencia, aumenta al hacerlo la relación molar, excepto para un tiempo espacial de 26,6 g h/mol, en el que este parámetro se mantiene prácticamente constante. En cuanto a la conversión y selectividad a isómeros de n-decano aumentan al hacerlo la relación molar para los valores de tiempo espacial extremos (13 y 72 g h/mol), en tanto que presentan la tendencia contraria para un tiempo espacial intermedio, 26,6 g h/mol.

En cuanto a la distribución de productos, a modo de ejemplo en la figura 6.5 se muestra la distribución de productos por átomo de carbono para un tiempo espacial de 26,6 g h /mol y relaciones molares $H_2/n-C_{10}$ comprendidas entre 5,2 y 22,4, en la que puede observarse que esta variable no influye sobre la distribución de productos en el intervalo estudiado.

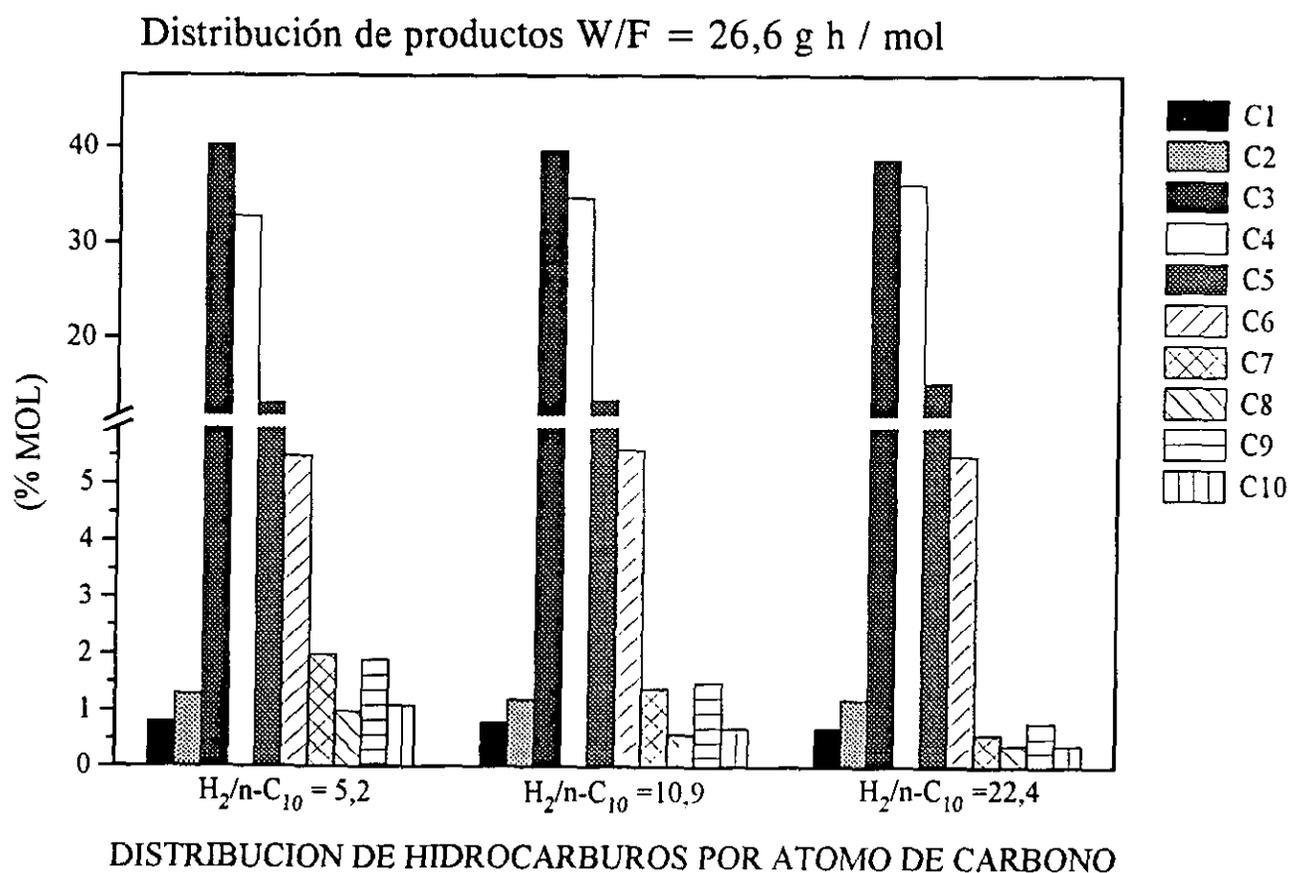


Figura 6.5: Influencia de la relación molar $H_2/n-C_{10}$ para W/F = 26,6 g h/mol en la distribución de productos

A la vista de estos resultados puede deducirse que la influencia de la relación molar de hidrógeno a n-decano depende del valor del tiempo espacial. A bajos tiempos espaciales (elevados caudales de n-C₁₀), un aumento del caudal de hidrógeno favorece la conversión total y hacia isómeros de n-decano. A tiempos espaciales elevados, es decir, pequeño caudal de n-C₁₀, el hidrógeno alimentado es suficiente para hidrogenar las olefinas inicialmente formadas, por lo que un aumento de dicho caudal de hidrógeno, no afecta a la conversión total, aunque si provoca el aumento de las selectividades a isómeros totales y de n-decano. Utilizando tiempos espaciales intermedios se contraponen los dos efectos, la conversión total aumenta, la selectividad a isómeros totales se mantiene constante y la selectividad hacia isómeros de n-decano disminuye al aumentar la relación molar H₂ a n-C₁₀. En resumen, a bajos tiempos espaciales el aumento de la relación molar H₂/n-C₁₀ favorece las reacciones de craqueo e isomerización, a tiempos espaciales intermedios el aumento de esta relación favorece principalmente el craqueo, mientras que la reacción de isomerización se ve favorecida por el aumento de relación molar a tiempos espaciales altos.

Por todo ello se seleccionó como valor del tiempo espacial 26,6 g h/mol, ya que aunque tiempos espaciales altos favorecen tanto la conversión total como a isómeros de n-decano, la influencia sobre el primer parámetro es mucho mayor, con lo que se originarían mayor proporción de productos de craqueo que de isómeros de n-decano. En cuanto a la relación molar H₂/n-C₁₀, se seleccionó un valor de 10,9.

En resumen los valores de las variables de operación seleccionados fueron:

Temperatura: 300°C

Presión: 50 Kg/cm²

Tiempo espacial: 26,6 g h/mol

Relación molar: 10,9

6.1.2 Reproducibilidad

A fin de determinar el grado de reproducibilidad del método experimental, se realizaron cuatro experimentos comparativos en las condiciones de reacción seleccionadas y con catalizadores preparados por la técnica de mezcla física con un contenido en Ni del 2%. En la figura 6.6 a y b se representan los resultados obtenidos para estos experimentos (Tabla 5.2), resumiéndose en la tabla 6.1 los valores medios de los parámetros de reacción y la desviación típica de cada uno de ellos.

Tabla 6.1: Reproducibilidad de experimentos

PARAMETROS DE REACCION	E13	E2	E14	E15	MEDIA	DESVIACION TIPICA
X_T	25,0	28,9	28,8	28,6	27,8	1,85
X_I	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4	0,09
S_{T-C10}	2,0	1,6	1,9	1,2	1,7	0,36
S_{T-C6+}	16,4	15,4	15,0	14,5	15,3	0,80
S_T	63,9	63,4	61,0	63,5	63,0	1,30

Se puede observar la buena concordancia obtenida tanto en los parámetros como en la distribución de productos. Por otra parte, los errores en el balance de materia total para todos los experimentos, calculados según se describe en el apéndice 9.2 siempre fueron inferiores al 5%.

6.2 CATALIZADORES PREPARADOS POR MEZCLA FISICA

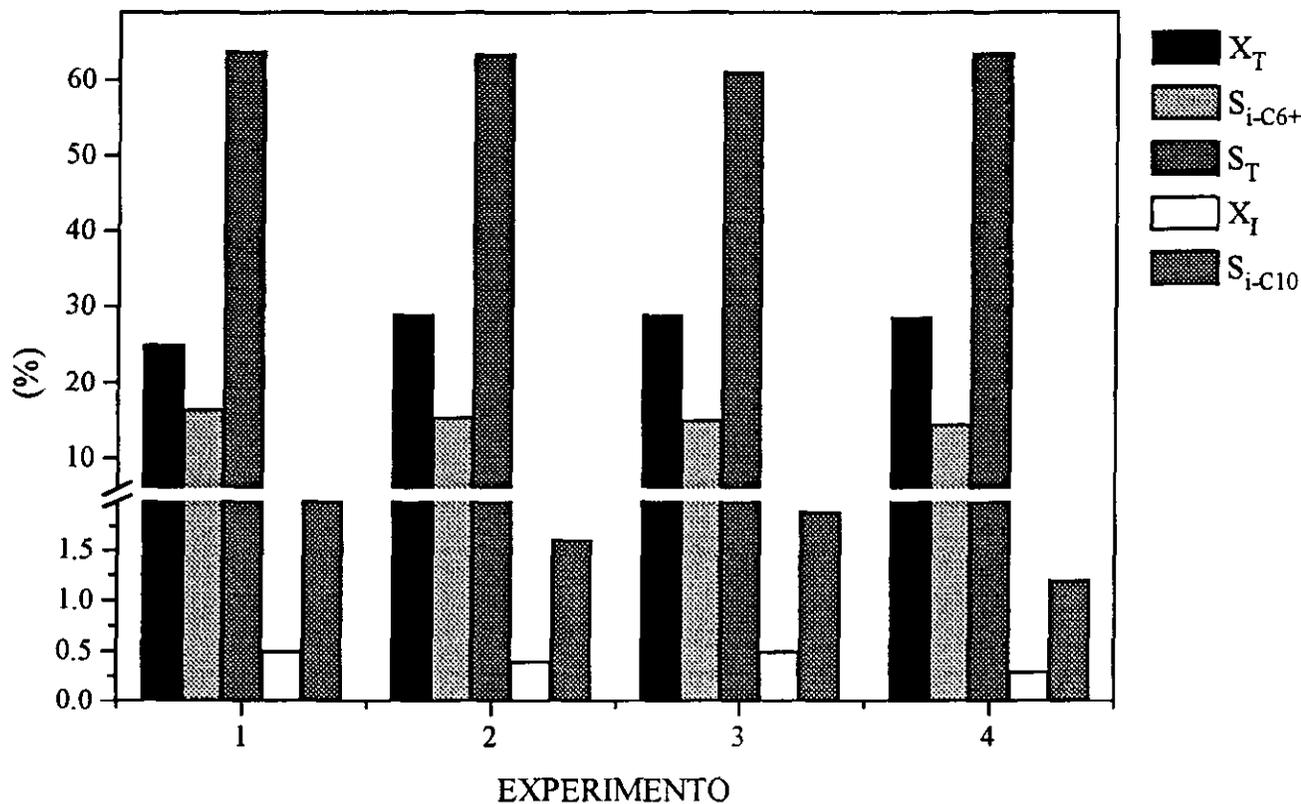
6.2.1 Relación centros metálicos/centros ácidos

i) Influencia de la relación Si/Al

Con objeto de estudiar la influencia de la relación Si/Al en los catalizadores preparados mediante la técnica de mezcla física se realizaron varios experimentos, en las condiciones de reacción seleccionadas en el apartado anterior, con catalizadores preparados con zeolita de distintas relaciones Si/Al (Tablas 5.2 y 5.3). En todos los casos, se mantuvo el método de preparación de los catalizadores, calcinándose durante 5 horas a 550°C, y posterior reducción a 450°C con un flujo de hidrógeno de 160 mlN/min durante 3 horas.

En la figura 6.7 a y b se han representado los parámetros de reacción para tres catalizadores preparados con zeolitas de relación Si/Al 15, 29 y 44 y un contenido final de Ni del 2%. Se puede observar que la conversión total presenta un máximo para la relación Si/Al 29, en tanto que la selectividad a isómeros de 6 o más átomos de carbono presenta un mínimo para esta relación. La

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos

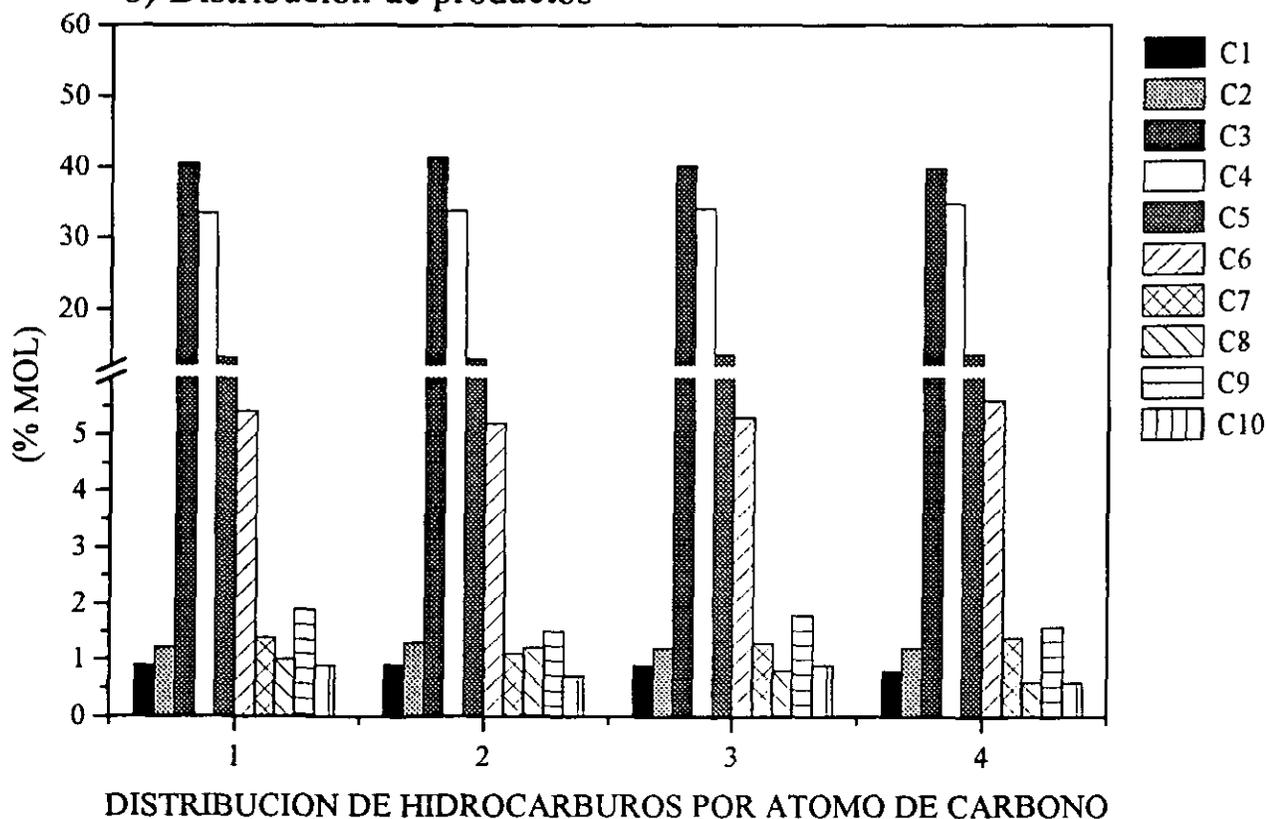


Figura 6.6: Reproducibilidad: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

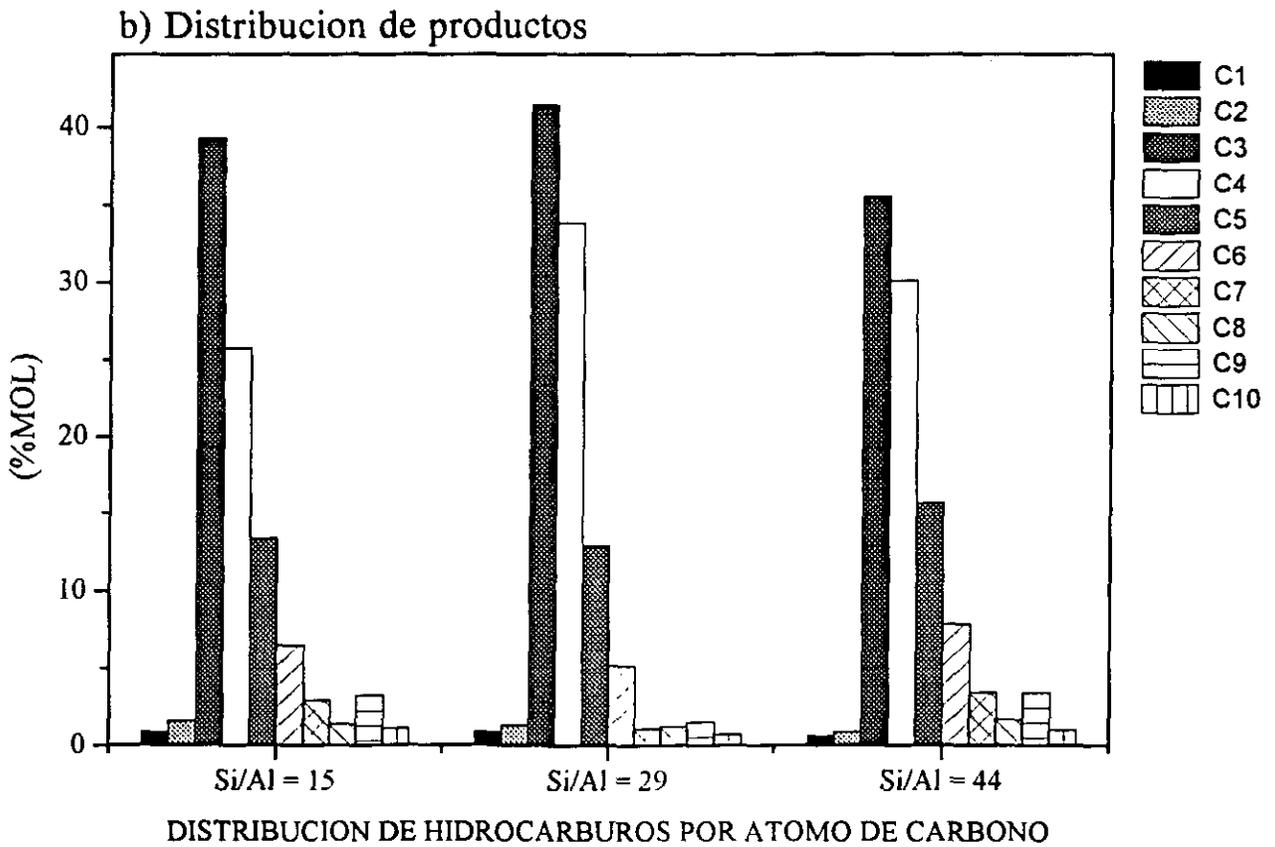
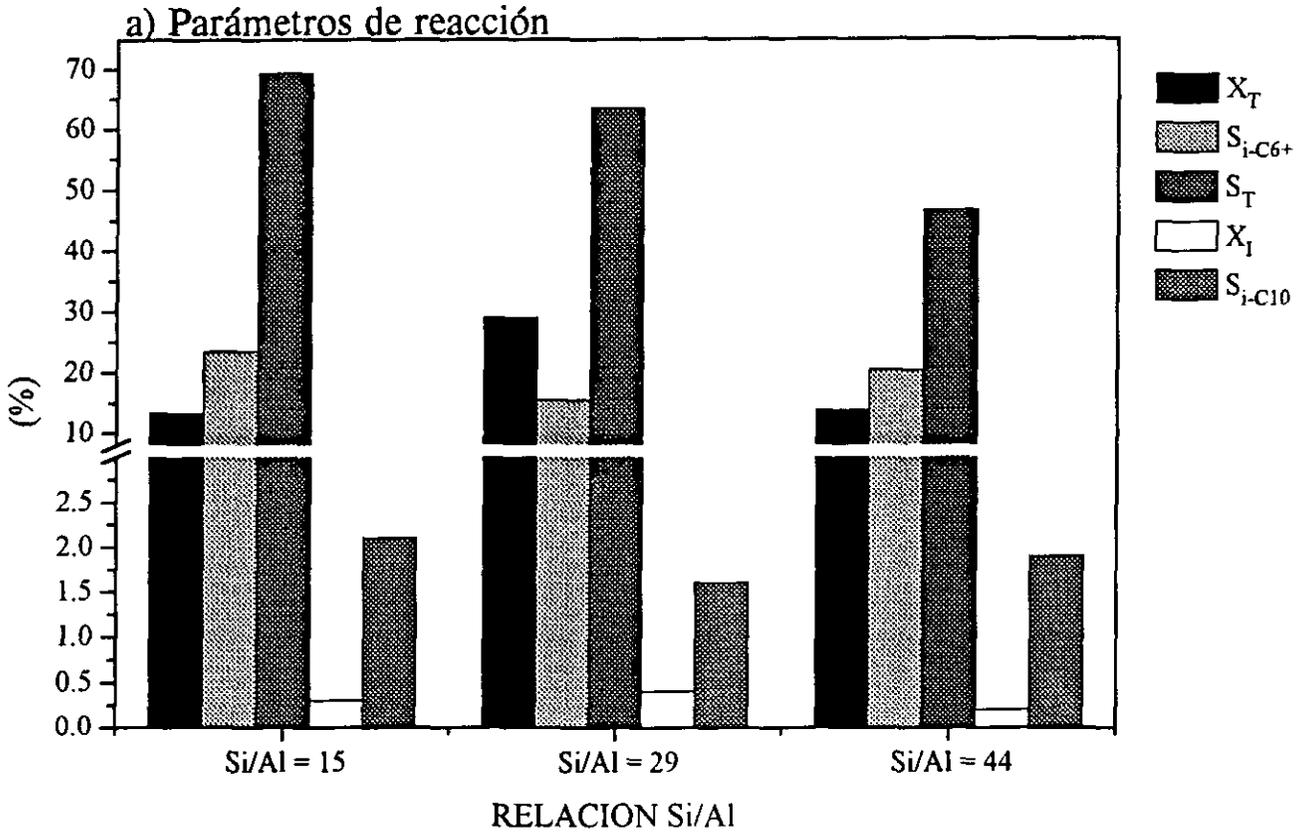


Figura 6.7: Influencia de la relación Si/Al: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

selectividad a isómeros totales disminuye al aumentar la relación Si/Al en tanto que la conversión y selectividad a isómeros de n-decano se mantienen prácticamente constantes. Las curvas de distribución de productos son similares en los tres catalizadores, destacando el máximo de la proporción de C4 para el catalizador de relación Si/Al 29.

A medida que aumenta la relación Si/Al, el número de átomos Al disminuye, y por tanto disminuye la acidez. Un aumento de la relación Si/Al conllevaría por tanto una disminución de actividad en la conversión de n-decano, lo que no estaría de acuerdo con el máximo observado para la relación Si/Al intermedia.

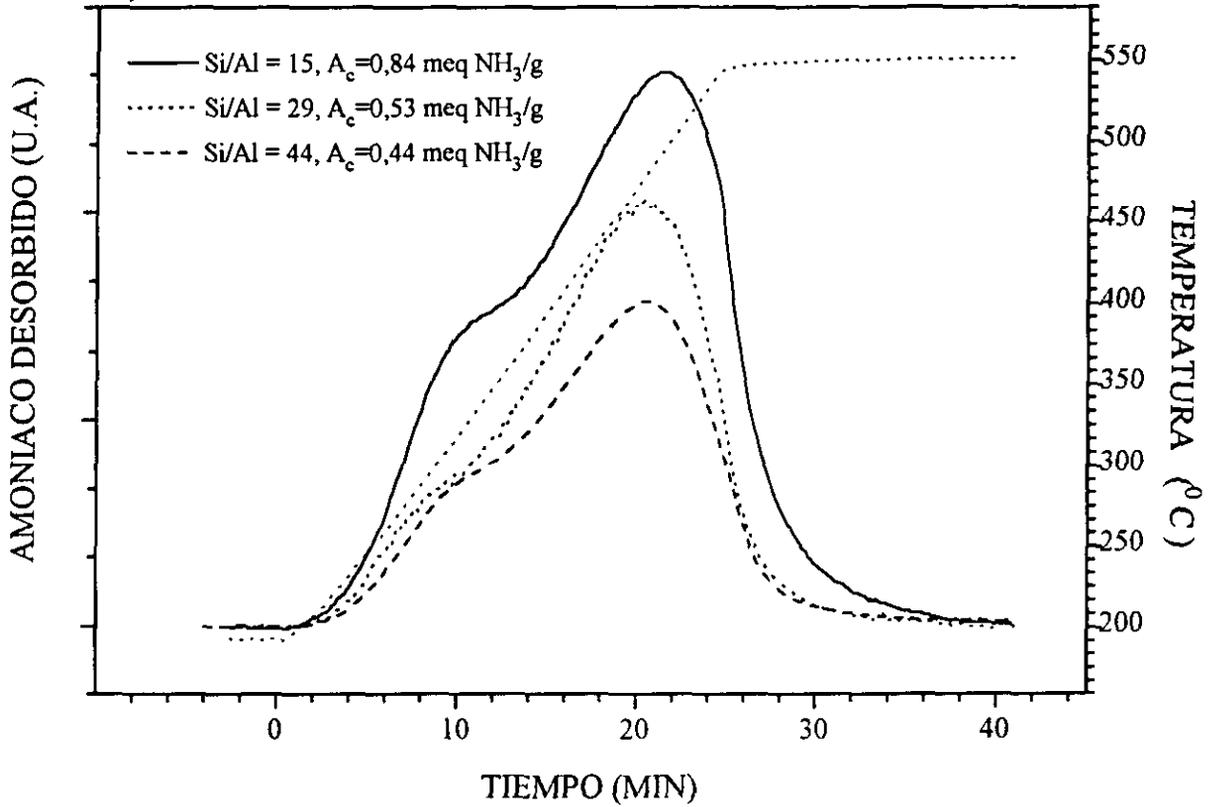
En la figura 6.8 a se presentan los perfiles de desorción correspondientes a las tres zeolitas empleadas así como la cantidad de amoníaco desorbida, A_c , en forma de meq/g de zeolita. Normalizando el área que queda bajo la curva e integrando por tramos, se puede obtener una distribución de fuerzas ácidas como la que se muestra en la figura 6.8 b que permita la comparación entre estas tres zeolitas.

Se puede observar que la zeolita de relación Si/Al igual a 29 presenta la máxima proporción relativa de centros ácidos que retienen amoníaco entre 350°-500°C. Según algunos autores (*Guisnet y col., 1991*), no todos los centros ácidos son activos para las reacciones de craqueo e isomerización, por lo que aunque la capacidad ácida total sea superior en el caso de la relación Si/Al igual a 15, la proporción relativa de centros ácidos de fortaleza adecuada, parece ser máximo para la relación Si/Al intermedia. Esto puede ser debido a lo que algunos autores llaman densidad de centros ácidos; cuando la relación Si/Al disminuye, aumenta la fuerza ácida media (*Barthomeuf y col., 1987; 1988*), pero disminuye el número de centros de acidez adecuada. Existe un máximo de actividad para un valor determinado de esta densidad, por debajo de la cual la actividad es proporcional a la acidez, y por encima las interacciones entre los AlO_4 disminuye, disminuyendo por tanto la eficacia de los centros ácidos y su fortaleza.

ii) Influencia del contenido de metal

Con objeto de estudiar la influencia del contenido de metal en los catalizadores preparados mediante la técnica de mezcla física se realizaron varios experimentos, con distintas proporciones de NiO y HZSM-5 de relación Si/Al 29. En la figura 6.9 a y b se representan los resultados

a) Perfiles de desorción de amoníaco



b) Distribución de acidez

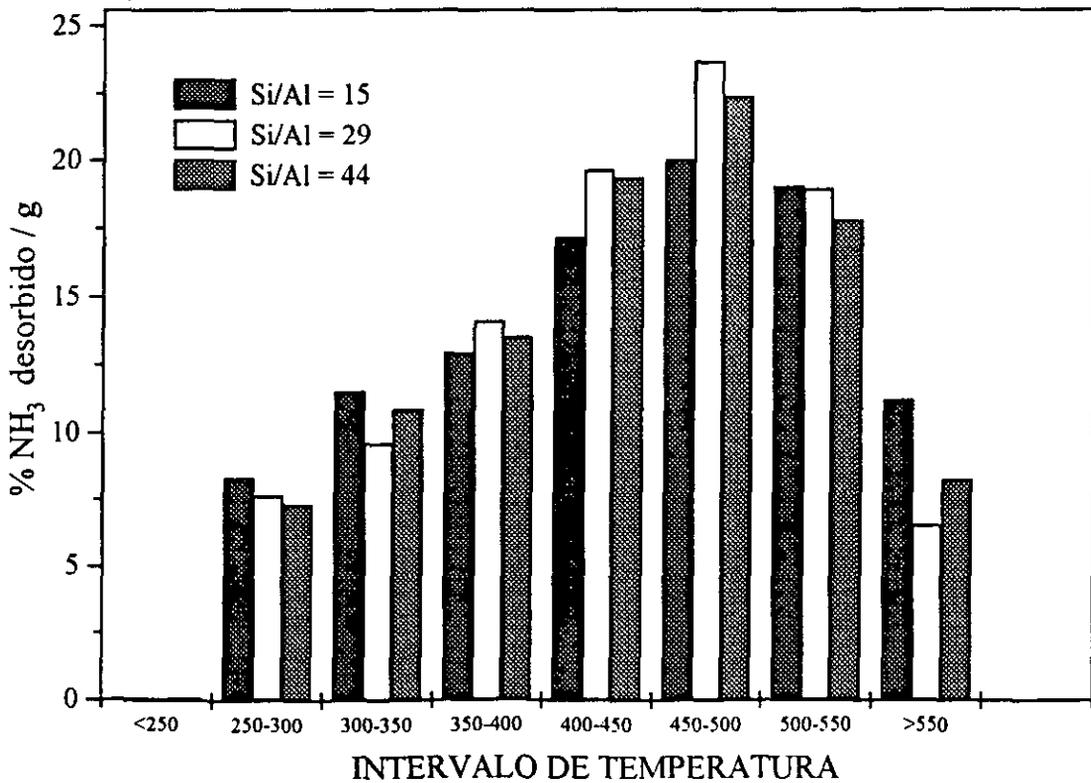


Figura 6.8: Perfiles de desorción de amoníaco

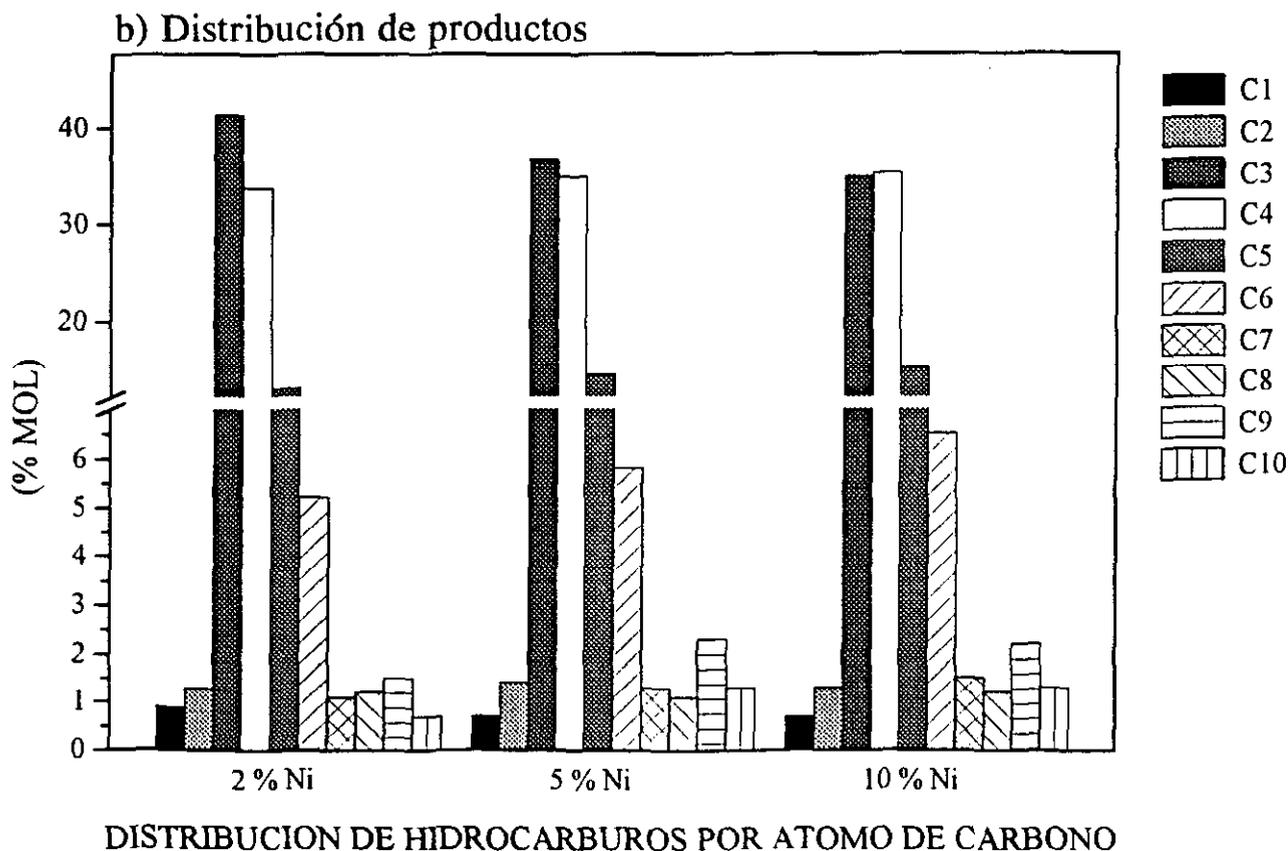
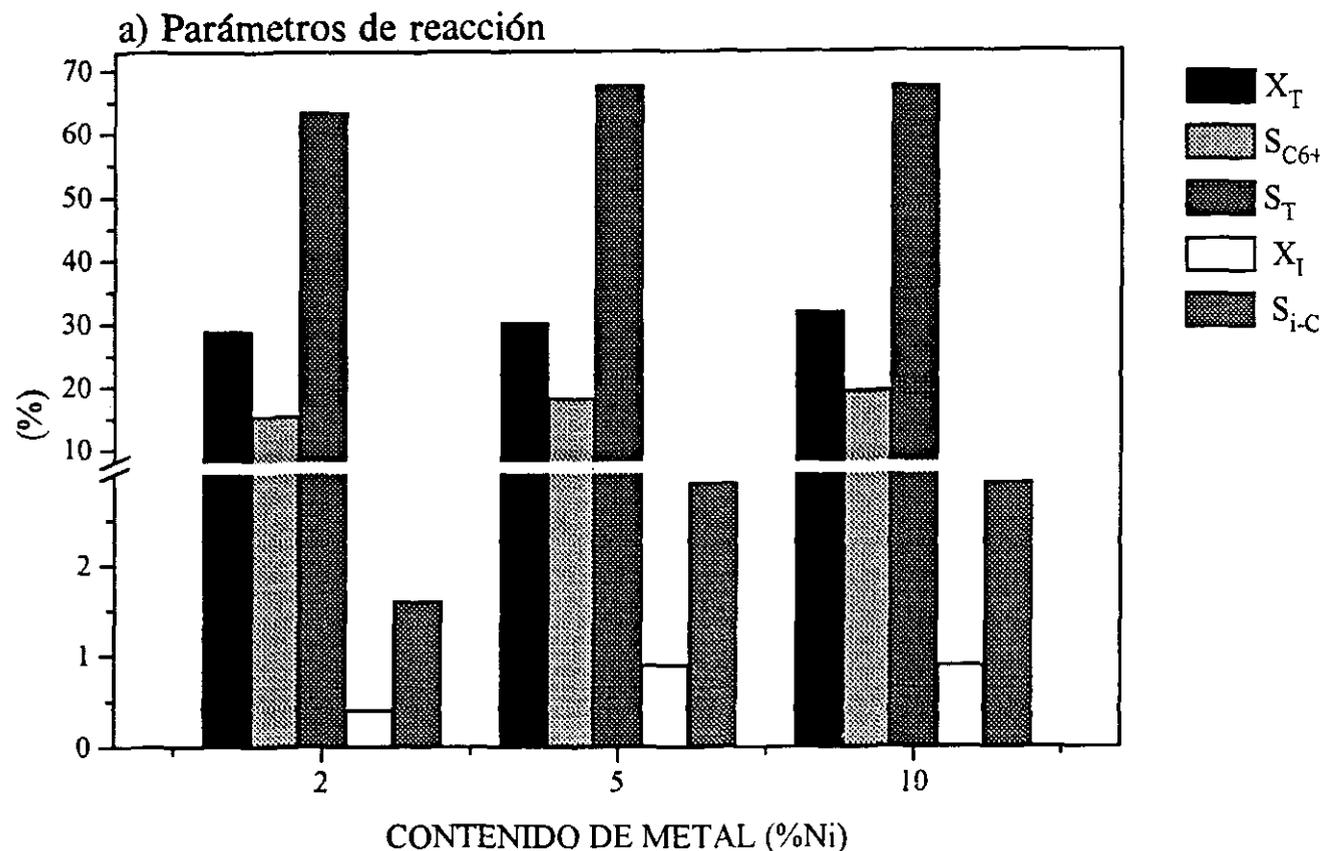


Figura 6.9: Influencia del contenido de metal: a) Parámetros de reacción; b) Distribución de productos

correspondientes a los experimentos realizados con tres catalizadores, Tablas 5.2 y 5.3, preparados con un contenido en níquel del 2, 5 y 10% respectivamente. Se puede observar que el contenido de metal ejerce una débil influencia en los parámetros de reacción. Por otra parte la distribución de productos obtenida es muy similar en todos los casos.

Con el fin de comprobar que en los catalizadores preparados por mezcla física, el metal parece no ejercer un efecto significativo, se realizaron análisis de reducción térmica programada (TPR) y desorción térmica programada de amoníaco (TPD). En la figura 6.10 se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de reducción térmica programada del NiO comercial y de los catalizadores que poseen un 2% y un 5% de metal respectivamente. Puede observarse la similitud de los mismos aunque con muy ligeras desviaciones a temperaturas de reducción inferiores en el caso del catalizador del 5%. Estos resultados parecen indicar que en los catalizadores preparados por mezcla física no se establecen

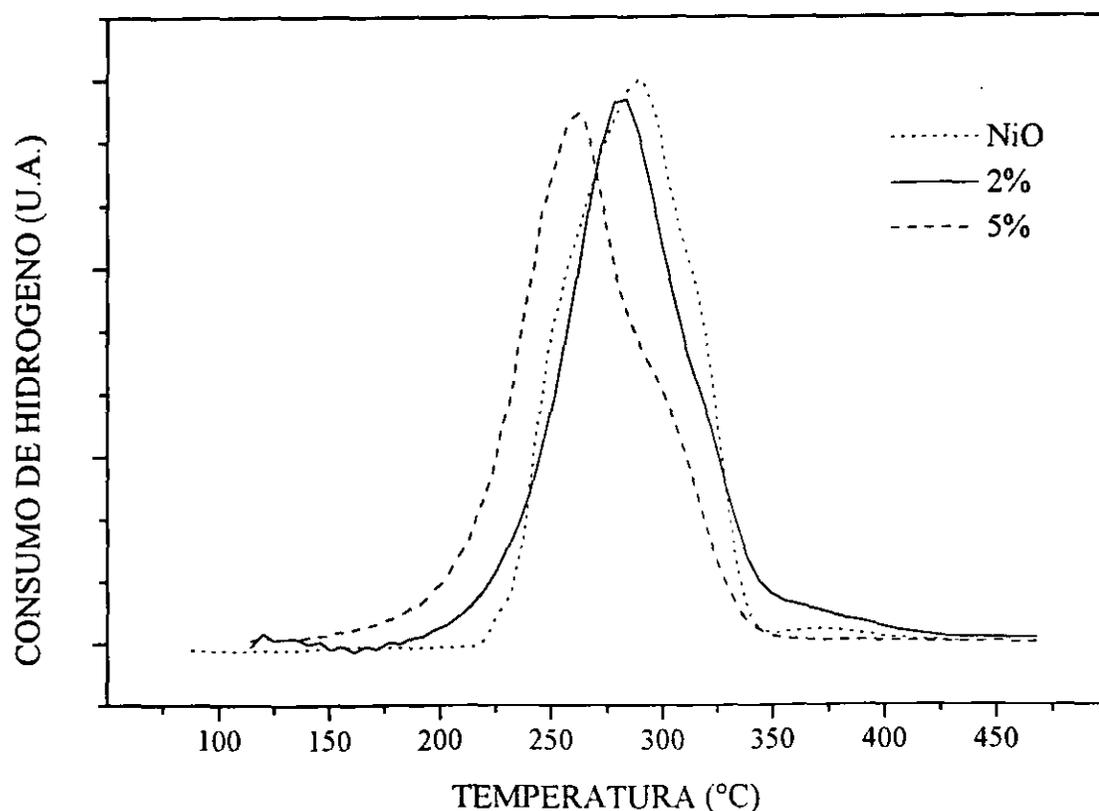


Figura 6.10: Perfiles de reducción de los catalizadores

interacciones metal-soporte fuertes que provocarían desplazamientos en las temperaturas de reducción de los catalizadores respecto al NiO comercial.

Por otra parte en la figura 6.11 se presentan los perfiles de desorción térmica programada de amoníaco de la zeolita HZSM-5 y de los catalizadores con un 2%, 5% y 10% de metal respectivamente, así como la cantidad de amoníaco, A_c (meq NH_3/g de catalizador), desorbida en cada uno de los casos. Se observa que la acidez total es muy similar en todos los catalizadores e inferior a la correspondiente a la zeolita, con tendencia a disminuir a mayor contenido en metal debido a que el óxido de níquel inactiva parcialmente los centros ácidos de la zeolita. Los análisis por TPD ponen de manifiesto la escasa influencia de la incorporación de metal en las propiedades ácidas de estos catalizadores respecto a la zeolita.

En la figura 6.12 se muestra una microfotografía (SEM) del NiO comercial y del catalizador que posee un 2% de metal. Puede observarse la desigual distribución del Ni existiendo aglomerados de partículas metálicas de tamaño muy diferente y con mala dispersión metálica.

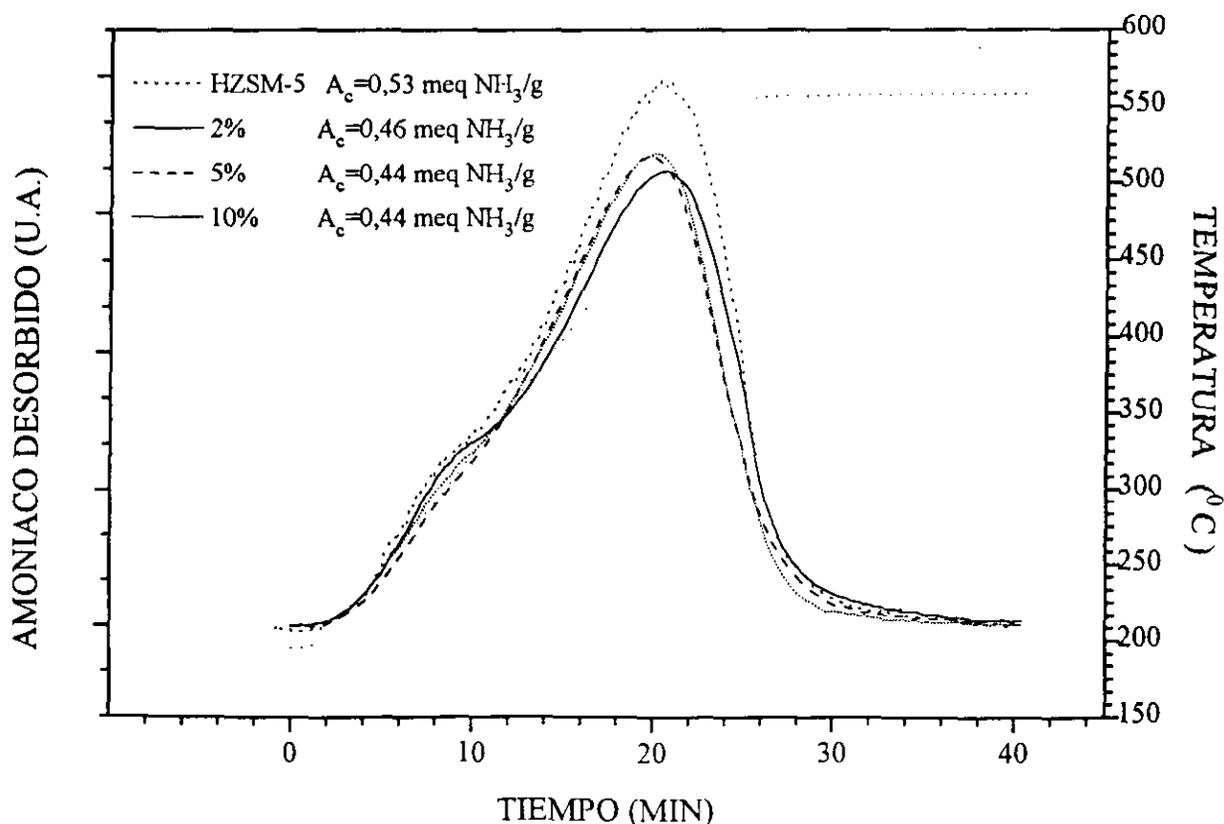


Figura 6.11: Perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores

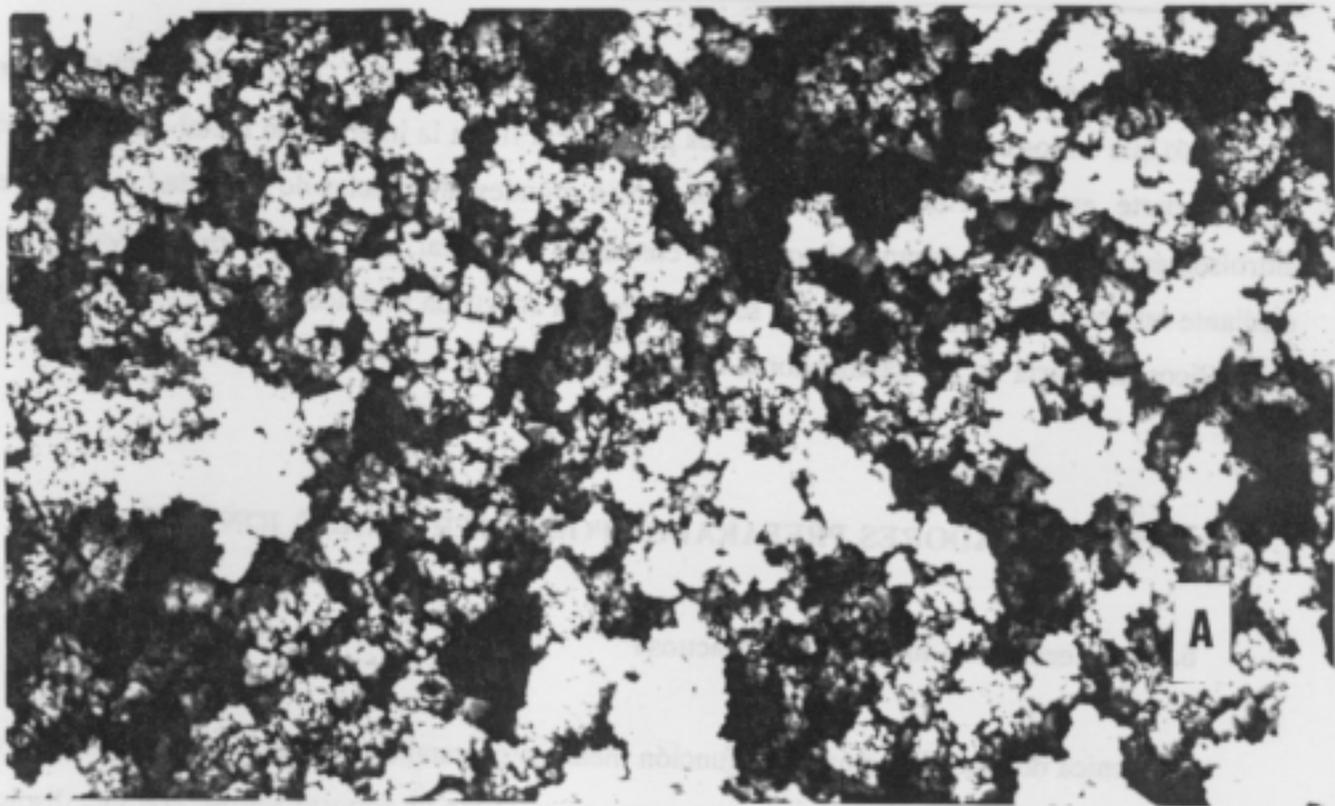


Figura 6.12: Microfotografía (SEM): a) NiO comercial, b) Catalizador preparado por mezcla física con un 2% de Ni

En resumen, las distintas técnicas de caracterización empleadas (TPR, TPD, SEM) ponen de manifiesto que en los catalizadores preparados por mezcla física la interacción metal-soporte es débil. Por otra parte, estos catalizadores tampoco presentan grandes diferencias de actividad catalítica en la hidroisomerización de n-decano al variar el contenido de metal, con lo que puede deducirse que mediante esta técnica de preparación no se consigue una adecuada interacción entre los centros ácidos y metálicos necesaria en los catalizadores bifuncionales.

6.3 CATALIZADORES PREPARADOS POR INTERCAMBIO IONICO

6.3.1 Intercambio iónico en fase acuosa

La técnica de incorporación de la función metálica en catalizadores bifuncionales basada en el intercambio iónico en fase acuosa consiste en poner en contacto un soporte sólido, con una disolución acuosa de una especie catiónica del metal que se desee introducir en el catalizador, durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Las variables que afectan al grado de intercambio son: concentración de la especie catiónica del metal en la disolución inicial (C_0), pH, relación entre el volumen de disolución y la masa de soporte (V_d/M_s) y la temperatura (T) a la que tiene lugar el proceso.

A fin de determinar las condiciones de partida que permitan llegar al grado de intercambio deseado en el catalizador, se realizó una serie de experimentos de intercambio iónico con disoluciones acuosas de nitrato de níquel (complejo $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$) modificando la concentración inicial, C_0 , temperatura, T, pH y tiempo de contacto, t, manteniendo constante la relación volumen de disolución a peso de soporte en 50 ml/g, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.c. Se empleó como soporte zeolita ZSM-5 tanto en forma sódica, como zeolita ácida obtenida a su vez intercambiando la forma sódica con ácido clorhídrico según el proceso operativo descrito en el apartado 4.2.2. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.2, donde se indican las condiciones del proceso de intercambio, el número de etapas que se llevan a cabo, y el porcentaje de níquel intercambiado.

Se puede observar que en el intervalo de condiciones investigado, no se supera un contenido final de níquel en el catalizador del 0,15% en peso, valor que no se supera ni siquiera repitiendo el proceso varias veces.

Tabla 6.2: Datos de intercambio iónico en fase acuosa

MUESTRA	FORMA ZEOLITA	C ₀ (mol/l)	pH	T(°C)	t (h)	ETAPA	% Ni
I-1	H	0,01	-	25	24	*	0,03
I-1B	I-1	0,01	-	25	24	**	0,05
I-2	H	0,1	-	25	24	*	0,04
I-2B	I-2	0,1	-	25	24	**	0,05
I-2C	I-2B	0,1	-	25	24	***	0,06
I-3	H	0,5	-	25	24	*	0,06
I-3B	I-3	0,5	-	25	24	**	0,08
I-3C	I-3B	0,5	-	25	24	***	0,08
I-4	H	2	11,5	30	24	*	0,01
I-5	H	2	3	30	24	*	0,01
I-6	Na	2	3	30	24	*	0,07
I-7	Na	0,25	9	30	18	*	0,13
I-8	H	0,25	3,9	30	18	*	0,03
I-9	H	0,25	3,9	60	3	*	0,05
I-10	H	1	2,7	70	10	*	0,04
I-11	H	1	6,1	60	5	*	0,15
I-12	H	1	10,9	60	48	*	0,02

En la figura 6.12 se presenta el perfil de reducción correspondiente a la muestra I-11, en la que se indica el consumo de H_2 , muy inferior al estequiométrico, lo que sería indicativo de que la mayor parte del Ni incorporado no se reduce en estas condiciones, precisando temperaturas superiores a $550^\circ C$. Por otra parte se puede observar que el pico de reducción aparece en torno a $390^\circ C$ (temperatura superior a la de reducción del óxido libre, $280^\circ C$), que implica una mayor intensidad de la interacción metal soporte respecto a los catalizadores preparados por mezcla física.

A pesar de la pequeña cantidad de Ni incorporado, se llevó a cabo un ensayo de actividad catalítica, para ver si mediante esta técnica, contenidos bajos de metal resultaban efectivos.

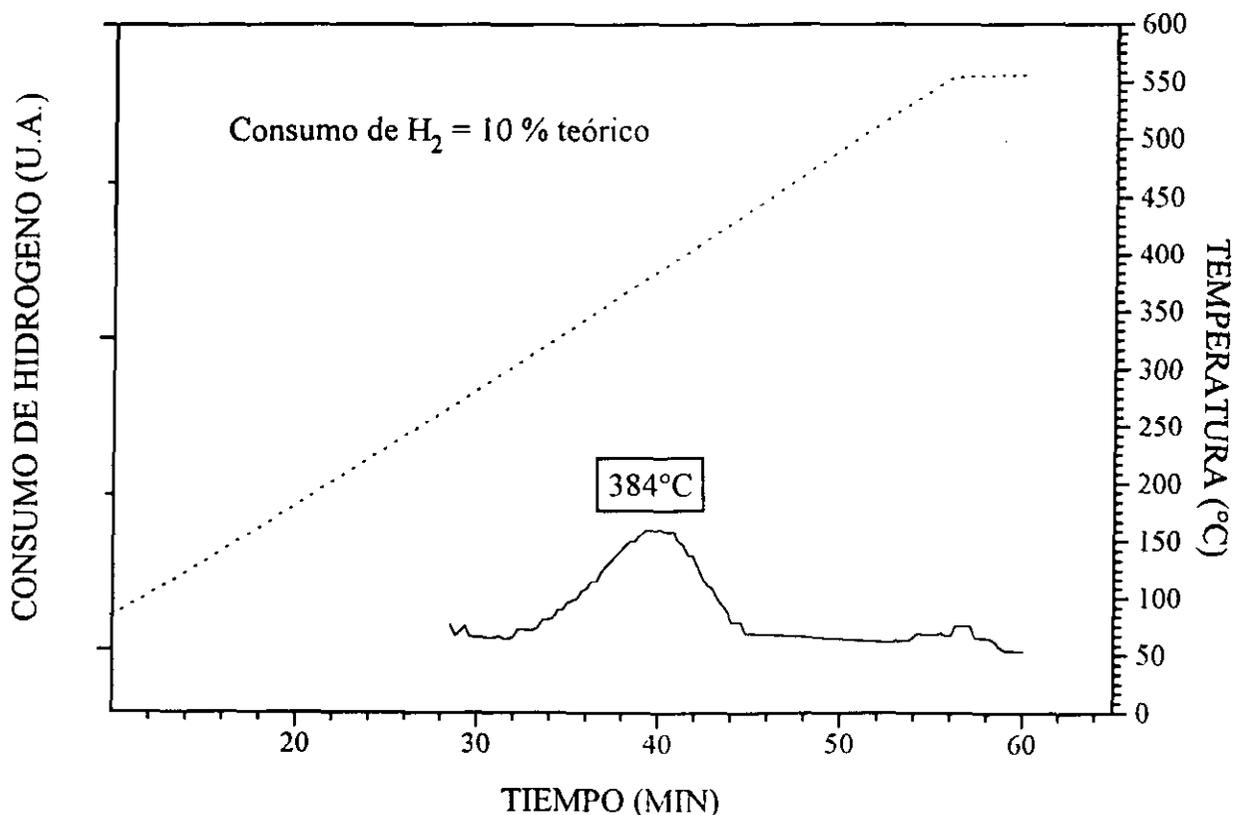


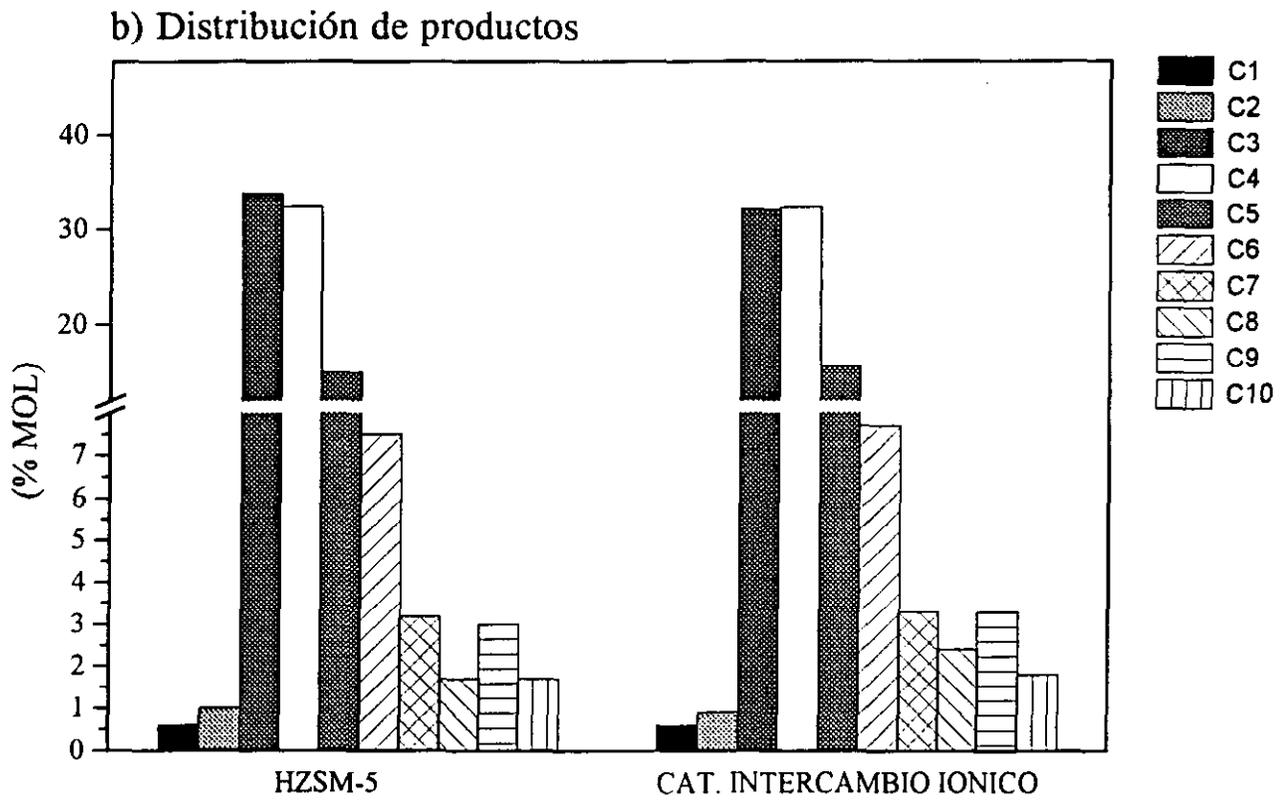
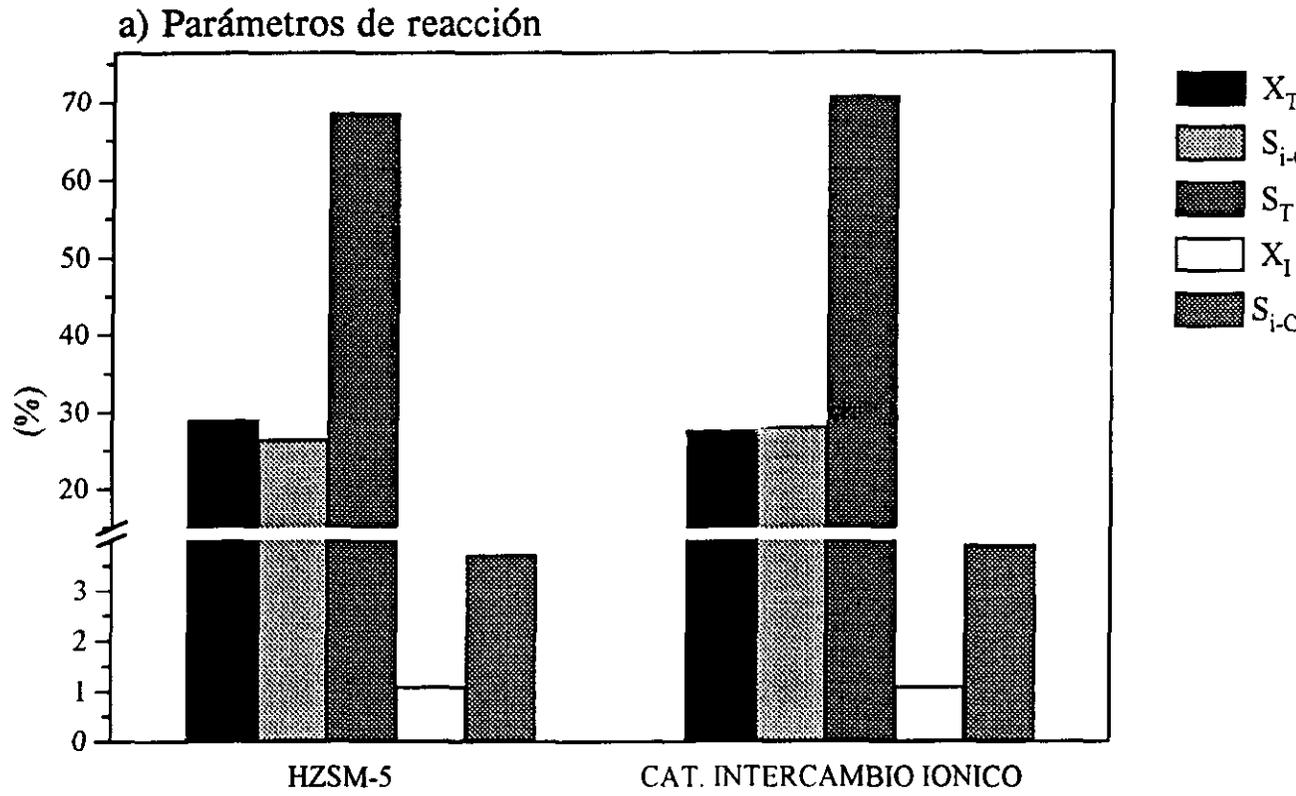
Figura 6.12: TPR del catalizador preparado por intercambio iónico en fase acuosa

En la figura 6.13 se muestran los resultados obtenidos con este catalizador y los correspondientes a la zeolita HZSM-5. Se puede observar que los parámetros de reacción son prácticamente coincidentes. En cuanto a la distribución de productos, la proporción de hidrocarburos de 5 o más átomos de carbono resulta ligeramente superior para el catalizador preparado por intercambio iónico. De todo esto se deduce que sería necesario incorporar una cantidad superior de metal. Sin embargo, la baja capacidad de cambio de la zeolita, y el hecho de que el intercambio de iones monovalentes por cationes de valencia superior se vea desfavorecido, impiden llegar a mayores contenidos de metal en el catalizador.

6.3.2 Intercambio iónico en estado sólido

Existen pocos datos experimentales en bibliografía sobre el intercambio iónico en estado sólido en zeolitas. Rabo (*Rabo y col., 1973*) fue el primero en describir el desplazamiento de protones por distintos cationes (Na^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}), al calcinar mezclas de zeolita Y con distintos haluros (NaCl , CaCl_2 , etc.) a temperaturas próximas a 400°C . Observó que se producía HCl y que la actividad de estas zeolitas en distintos procesos catalíticos, isomerización de buteno, desalquilación de cumeno o craqueo de parafinas, se reducía intensamente, debido a que los protones de los grupos ácidos eran reemplazados por los cationes metálicos, como mostraban los análisis de IR (desaparición de las bandas correspondientes a los grupos ácidos). Mediante tratamiento con vapor de agua se restablecía la actividad. Posteriormente, Clearfield (*Clearfield y col., 1973*) estudió el intercambio iónico en fase sólida entre haluros tales como ZnCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , CrCl_3 , etc. y distintas zeolitas en forma ácida (A, X, Y). Algunos autores (*Karge y col., 1988*) han realizado estudios sistemáticos para determinar si se produce un grado significativo de intercambio de cationes di y trivalentes al calcinar zeolitas en forma ácida con los haluros de los correspondientes cationes y cómo las propiedades de los catalizadores obtenidos difieren de los preparados convencionalmente mediante intercambio iónico en fase acuosa.

Inicialmente el intercambio de protones de la zeolita con cationes de metales alcalinos se empleaba para la eliminación de la acidez de la zeolita. Sin embargo, la incorporación de metales de transición y tierras raras mediante esta técnica ofrece una alternativa a la preparación de catalizadores bifuncionales y permite un mayor conocimiento de las reacciones que se pueden producir durante las etapas de calcinación en la preparación de catalizadores y en la propia reacción catalítica.



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

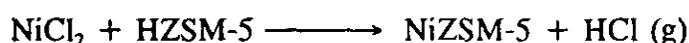
Figura 6.13: Comparación del catalizador preparado por intercambio iónico y HZSM-5: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

De la bibliografía consultada se deduce que:

1.- La reacción entre sales catiónicas y la zeolita HZSM-5 depende de la naturaleza del anión, dándose los mayores grados de intercambio con cloruros metálicos, por la generación de HCl en fase gas mientras que si se utilizan sulfatos se obtienen menores grados de intercambio en las mismas condiciones y el anión permanece en la zeolita (*Beran y col., 1990*).

2.- La incorporación de cationes en la zeolita cuando se utilizan óxidos metálicos y la dispersión de los óxidos depende en gran medida de su punto de fusión (*Karge y col., 1992; Beran y col., 1990*). Así por ejemplo el NiO no se intercambia con los protones de la HZSM-5 a 500°C mientras que el Mn₃O₄ se intercambia en un 30-40% en las mismas condiciones. El comportamiento de las sales que se descomponen a óxidos es similar.

Por todo ello se eligió como precursor de Ni para el método de incorporación de la función metálica por intercambio iónico en estado sólido el cloruro de níquel. La reacción que puede tener lugar es:



de forma que un exceso de NiCl₂, sobre el estequiométrico calculado según la capacidad de intercambio en la zeolita (0,53 meq/g) así como la producción de un compuesto gaseoso, HCl, desplazarían la reacción en el sentido de obtención de NiZSM-5.

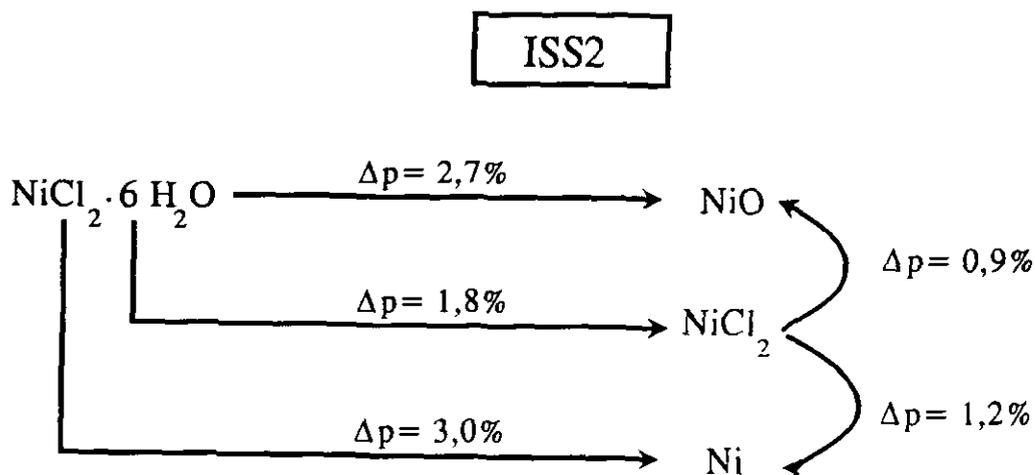
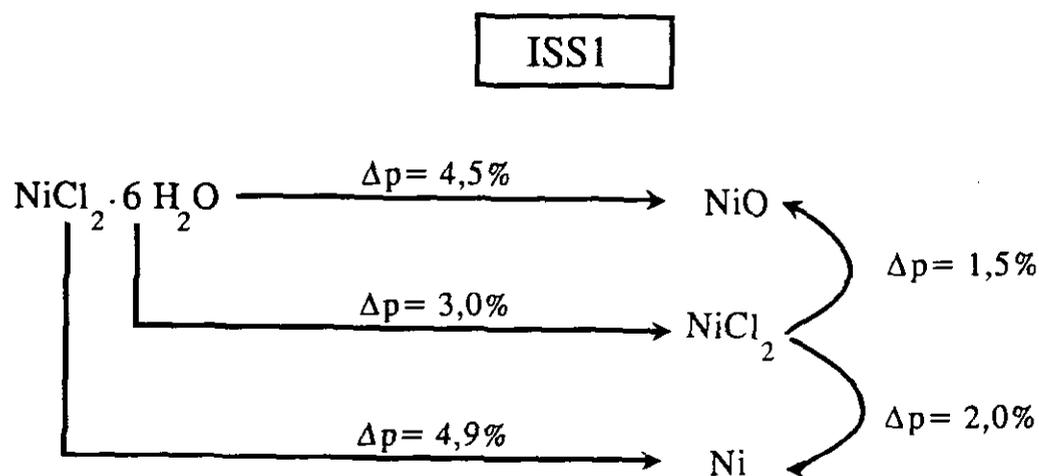
Para llevar a cabo el intercambio en fase sólida se utilizaron tres concentraciones de NiCl₂·6H₂O y zeolita ZSM-5 en forma ácida de acuerdo con la siguiente tabla:

CATALIZADOR	Tanto por ciento de la capacidad teórica de cambio	% Ni
ISS1	100	1,56
ISS2	60	0,93
ISS3	EXCESO 50%	2,37

- *Influencia de la temperatura*

Para seleccionar la temperatura necesaria a la que llevar a cabo la reacción de intercambio en fase sólida se realizaron termogravimetrías de los catalizadores ISS1 y ISS2 en atmósfera de He y aire, sometiendo previamente las muestras a una etapa isoterma a 120°C en flujo de He o aire a fin de eliminar el agua. En las figuras 6.14 y 6.15 se han representado las curvas de pérdida de peso obtenidas, así como su derivada, indicándose la temperatura y tanto por ciento de las pérdidas de peso que se producen.

Las transformaciones que podrían tener lugar y el tanto por ciento de pérdida de peso en cada caso se indican a continuación:



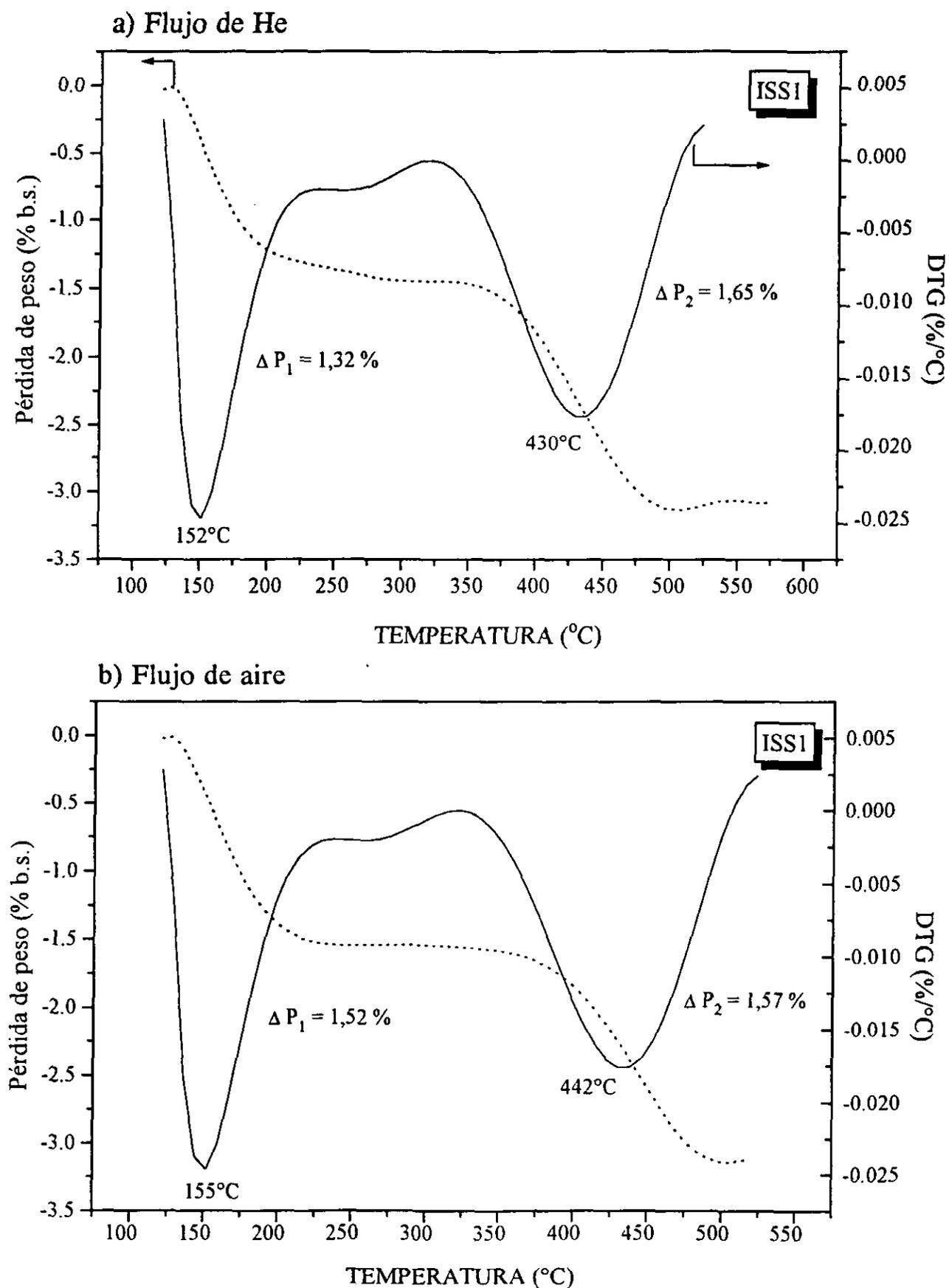


Figura 6.14: Termogravimetría del catalizador ISS1: a) He, b) Aire.

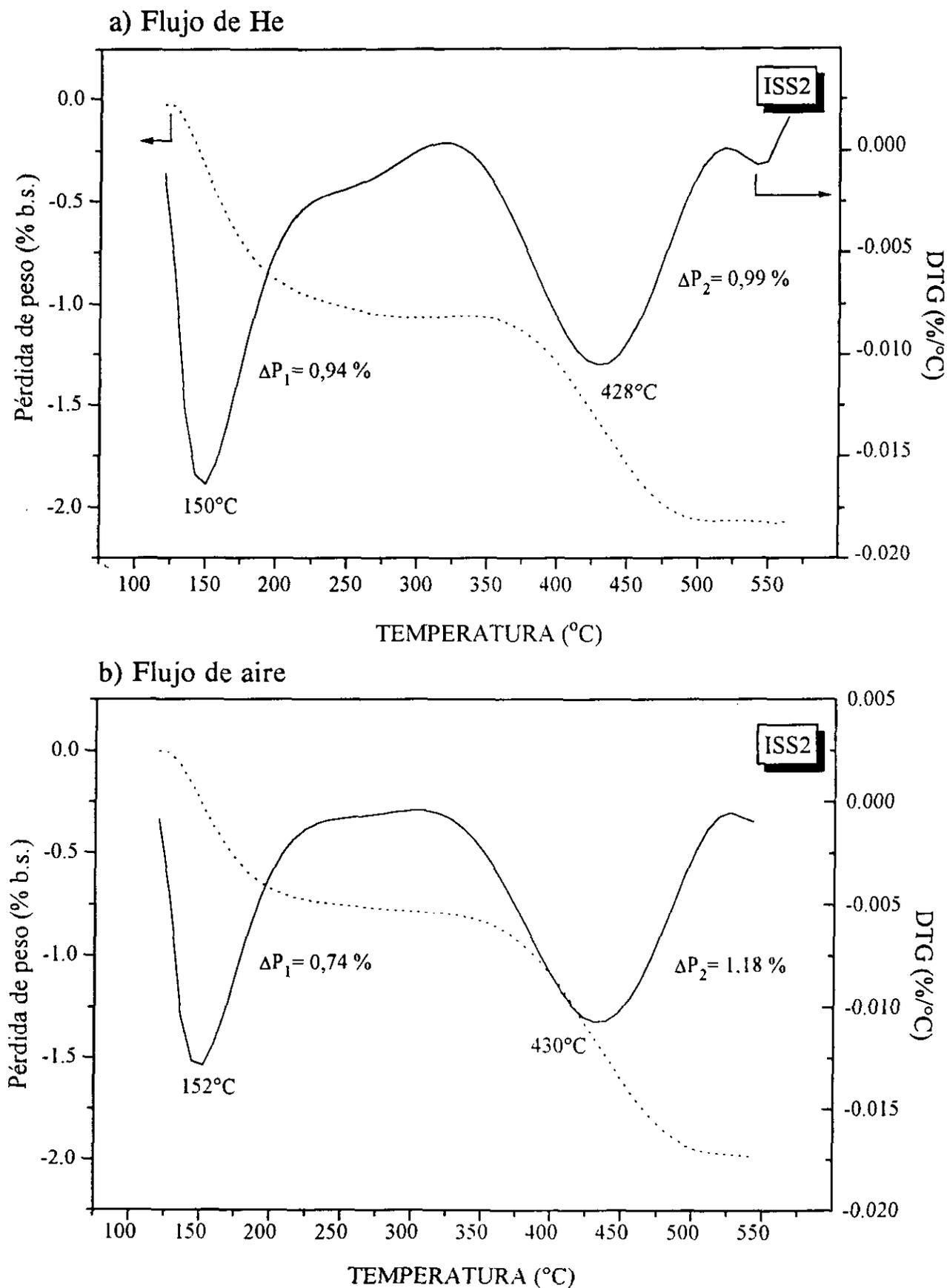


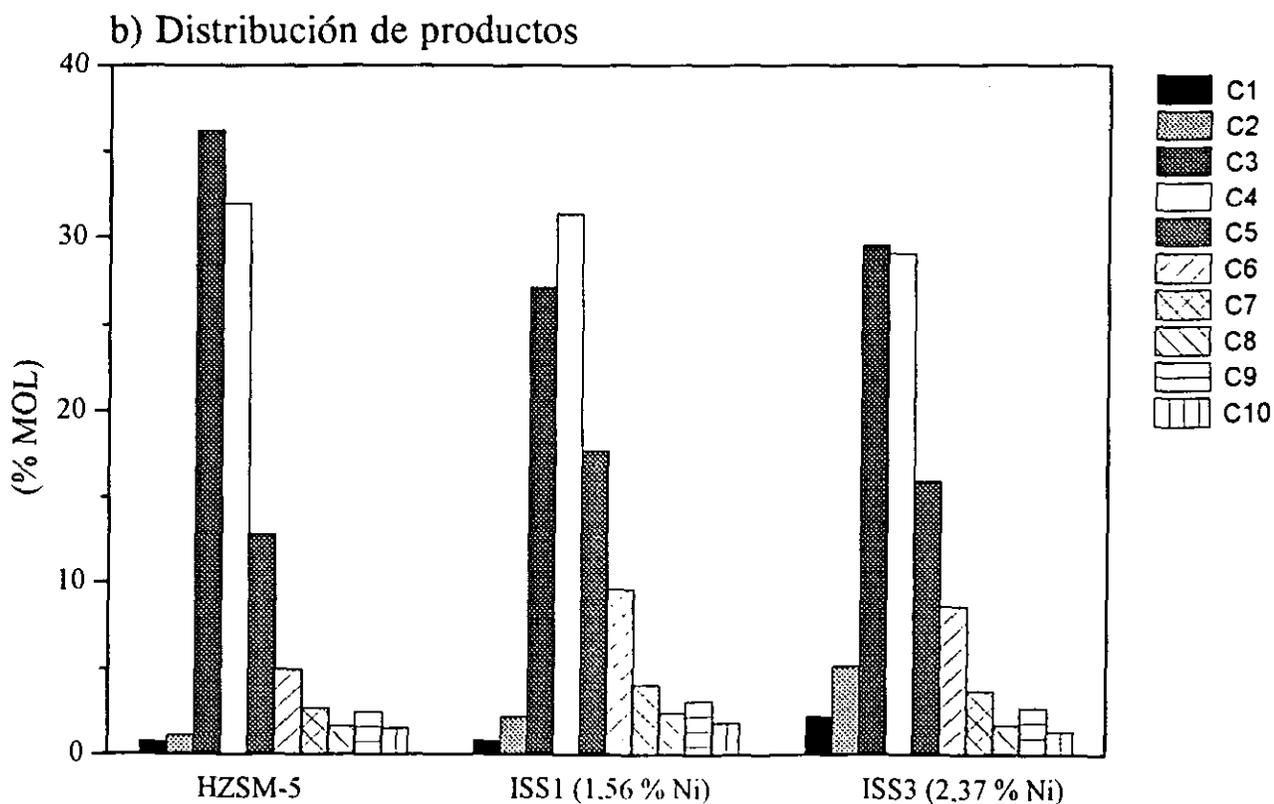
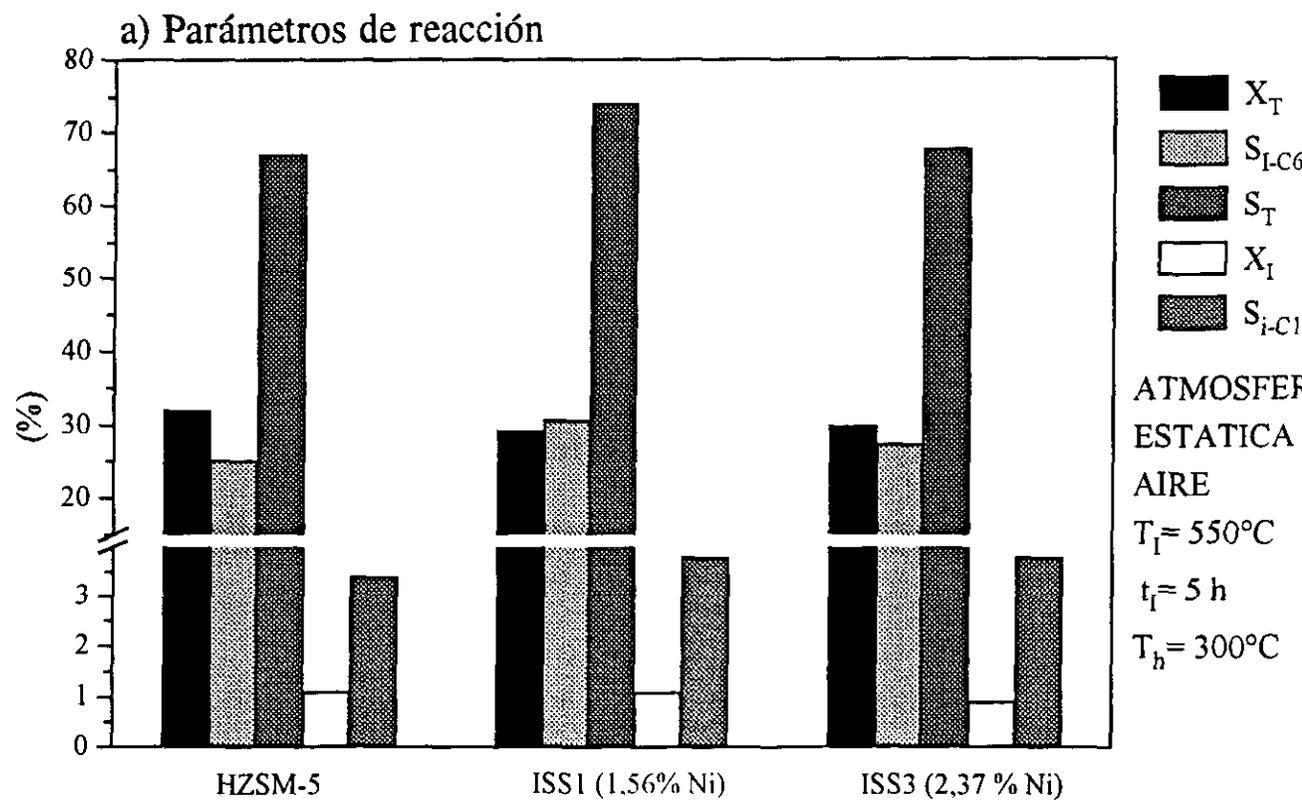
Figura 6.15: Termogravimetría catalizador ISS2: a) He. b) Aire.

Se puede observar que tanto en el catalizador ISS1 como en el ISS2, las curvas de pérdida de peso son independientes de la atmósfera He o aire empleada para llevar a cabo la termogravimetría, apareciendo dos picos a temperaturas aproximadas de 150°C y 430°C. El primero de ellos puede atribuirse a la desaparición del agua residual de hidratación del NiCl₂ que permanece a pesar de la etapa previa isoterma a 120°C. La reacción de intercambio o descomposición de la sal parece llevarse a cabo entre 430-440°C, siendo las pérdidas de peso que se producen a esta temperatura intermedias entre las correspondientes a las transformaciones del NiCl₂ en Ni o en NiO, por lo que podrían darse simultáneamente. Por ello se eligió para llevar a cabo el proceso de intercambio una temperatura de 550°C, en atmósfera estática de aire y un tiempo de 5 horas.

En la figura 6.16 se representan los resultados de reacción obtenidos para los catalizadores ISS1 e ISS3 junto con los correspondientes a la zeolita HZSM-5, observándose que no existe apenas variación de los parámetros de reacción, en tanto que las curvas de distribución de productos son similares para los dos catalizadores, siendo mayor la proporción de hidrocarburos de 5 o más átomos de carbono y menor la de los de 3 átomos de carbono respecto a las obtenidas con HZSM-5.

A fin de obtener información sobre la interacción metal-soporte de los catalizadores ISS1, ISS2 e ISS3, se llevaron a cabo reducciones térmicas programadas de los mismos. En la figura 6.17 se muestran los TPR de estos catalizadores así como los consumos reales y teóricos y las temperaturas correspondientes al pico mayoritario. Los catalizadores presentan TPR de características similares a los obtenidos para catalizadores preparados por mezcla física, sin presentar por tanto la fuerte interacción de los catalizadores preparados por intercambio iónico en fase acuosa.

Por otra parte, a fin de confirmar la incorporación del níquel, los catalizadores se lavaron con agua y posteriormente con disoluciones acuosas de HCl (0,1N), observándose que el contenido final de metal, se mantenía, indicativo de que el Ni incorporado no estaba intercambiado. Por ello, con el fin de comprobar que la temperatura no era limitante para llevar a cabo la reacción de intercambio iónico en estado sólido, se preparó de nuevo el catalizador ISS1 pero a 650°C, temperatura máxima en el caso de la zeolita ZSM-5 por encima de la cual pierde cristalinidad. Los resultados de reacción correspondientes al catalizador calcinado a 650°C se muestran en la figura 6.18, en la que se comparan con el catalizador calcinado a 550°C. Se puede observar una ligera disminución de los parámetros de reacción y de la proporción de hidrocarburos de 4 o más átomos de carbono, debido posiblemente a la menor reducibilidad del níquel.



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.16: Comparación de los catalizadores ISS1 e ISS3 con HZSM-5: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos.

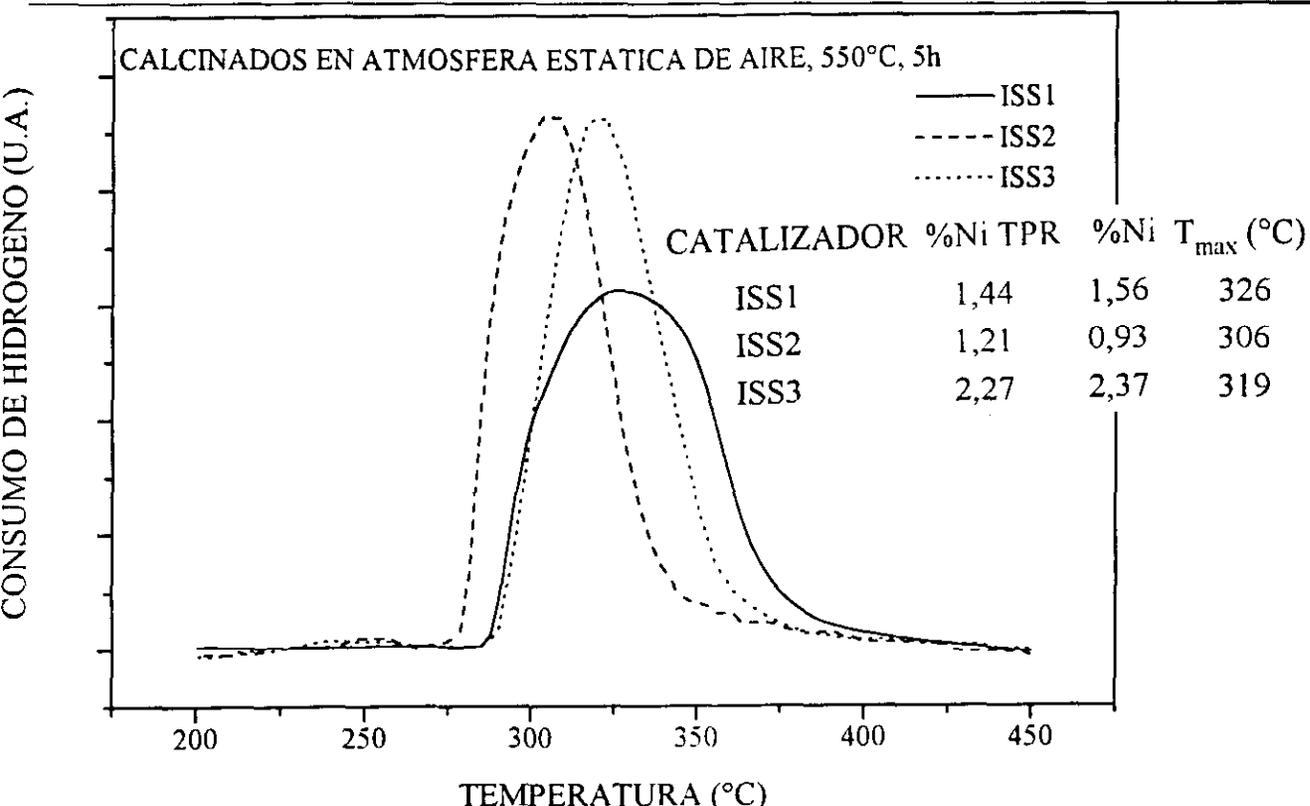
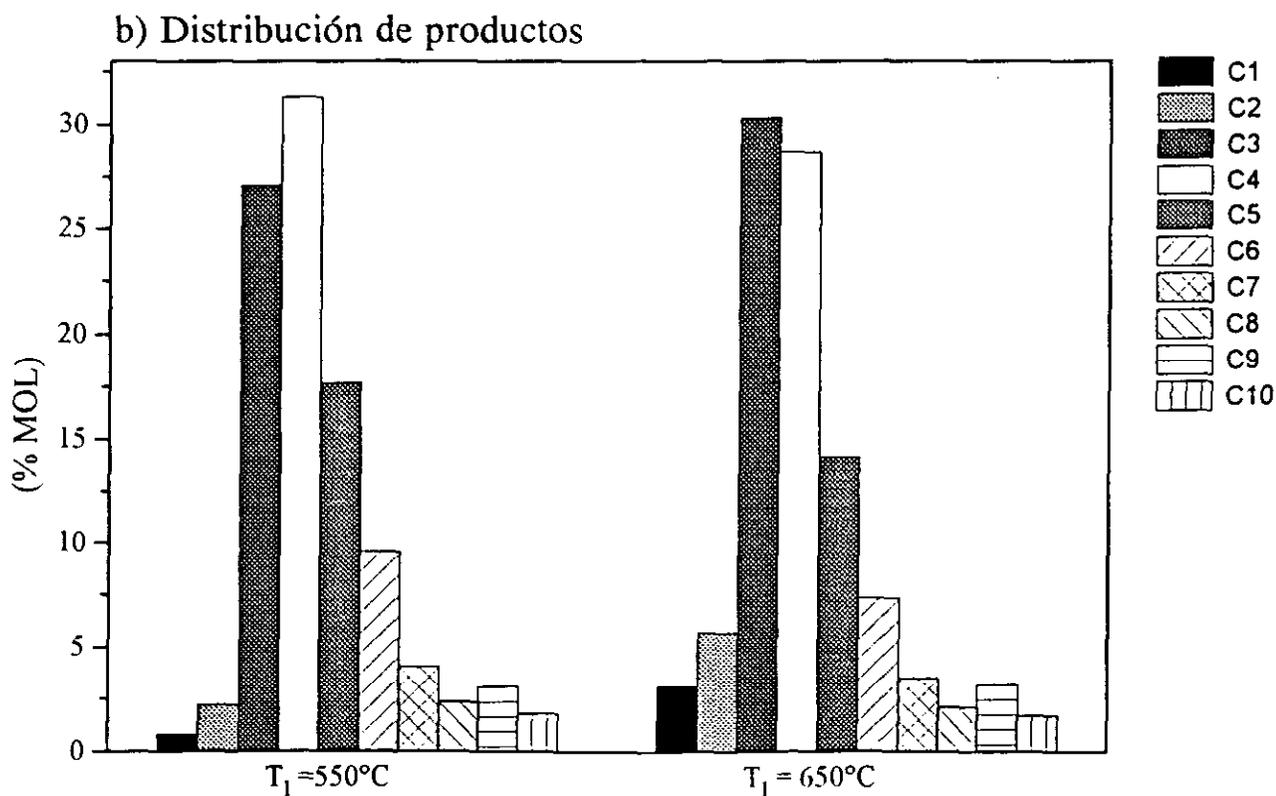
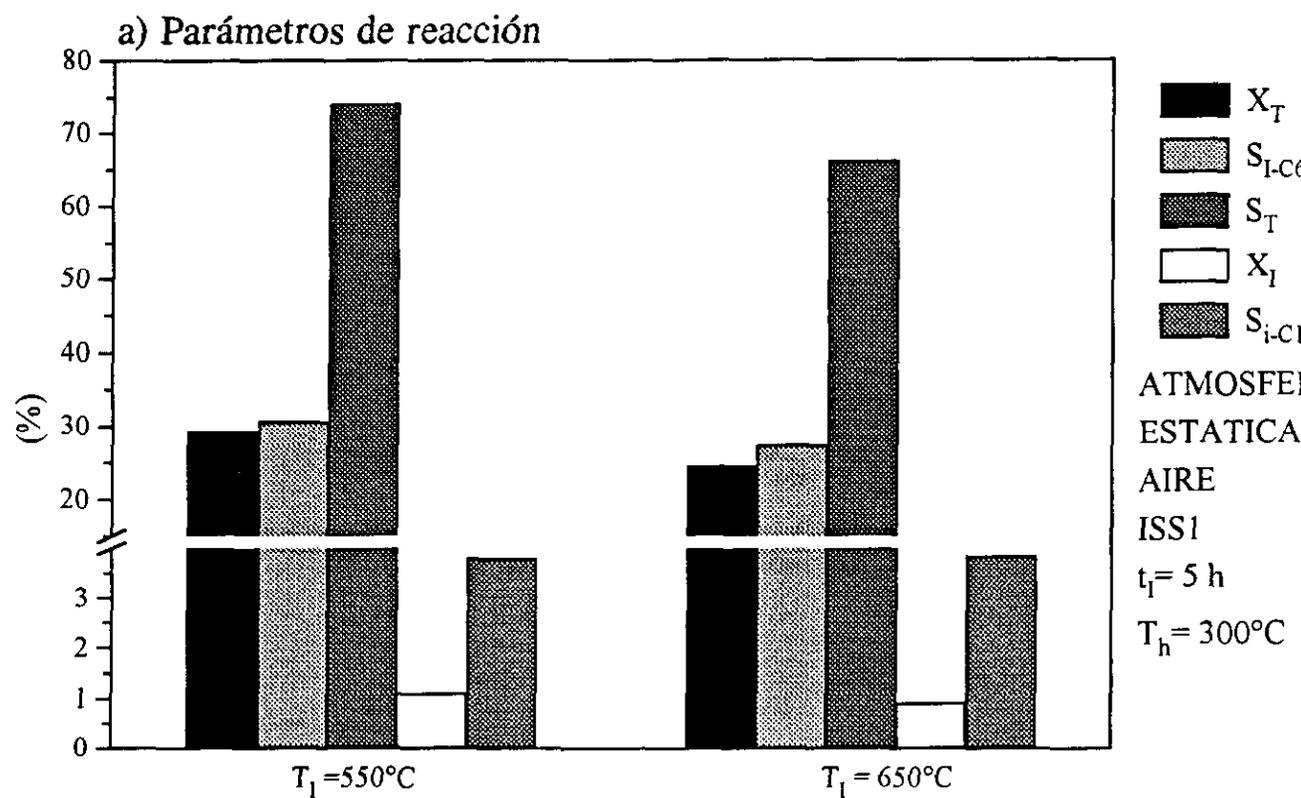


Figura 6.17: Perfiles de reducción de los catalizadores ISS1, ISS2, ISS3

En la figura 6.19 se muestra el TPR de este catalizador que presenta dos picos mayoritarios de reducción, uno a 260°C y otro a 625°C. El consumo real de hidrógeno representa un 52% (0,81% Ni) del teórico, lo que indica que parte del níquel no se reduce en el TPR. Por ello, se reoxidó el catalizador en flujo de aire a 650°C, observándose entonces un consumo del 97% del H₂ teórico (1,51% Ni), desdoblándose el primer pico de reducción en dos a 234°C y 260°C respectivamente. De ello se deduce que un aumento en la temperatura de calcinación provoca un descenso de reducibilidad del níquel, recuperable con una etapa intermedia de oxidación. Esto es debido según algunos autores (Coughlan y col., 1990) a la migración de las partículas metálicas en la etapa de reducción a posiciones diferentes que al ser oxidadas y reducidas de nuevo darían lugar a perfiles diferentes de reducción.

Por otra parte la capacidad ácida del catalizador, medida por desorción térmica programada de amoníaco, permanece constante, indicativo de que durante la etapa de reducción se regeneran los centros ácidos.

Aumentando la temperatura de hidrogenación del catalizador ISS1 (calcinado a 650°C) de 300°C a 450°C se pudo observar, figura 6.20 a y b, que se consigue un ligero aumento de los parámetros de reacción y de la proporción de hidrocarburos de 4 o más átomos de carbono por lo que un aumento de la temperatura de hidrogenación favorece lógicamente la reducibilidad del metal.



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.18: Influencia de la temperatura de preparación, T_1 : a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

- Preparación en flujo de gas

Debido a la naturaleza de la reacción de intercambio en estado sólido, en la que uno de los productos de reacción es un gas, la calcinación en flujo de gas favorecería el desplazamiento de la reacción en el sentido de producción de HCl(g) y por tanto de NiZSM-5 intercambiado, por lo que se procedió a preparar catalizadores con un 1,56 % de Ni calcinados tanto en flujo de He como de aire en el mismo equipo TPD/TPR 2900 en el que se obtuvieron los perfiles de reducción, los cuales se muestran en la figura 6.21. Se puede observar que existe gran diferencia entre los perfiles de reducción obtenidos y los correspondientes a los catalizadores calcinados estaticamente (figura 6.16). En el catalizador calcinado en flujo de aire se observan dos picos, el primero a 271°C , y el segundo, mayoritario, a temperatura de 450°C , muy nítido y estrecho, indicativo de un tamaño de partícula metálica pequeño y uniforme, característico de los catalizadores preparados por intercambio iónico.

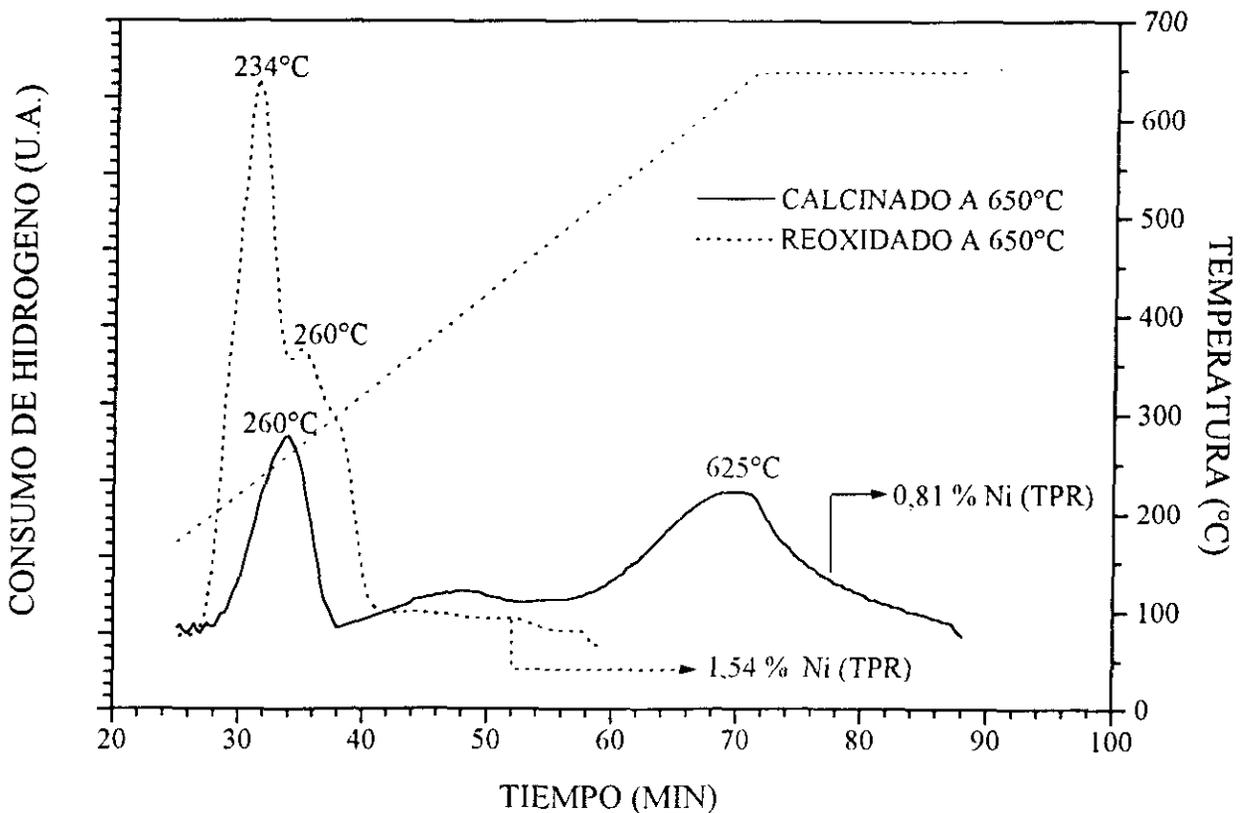
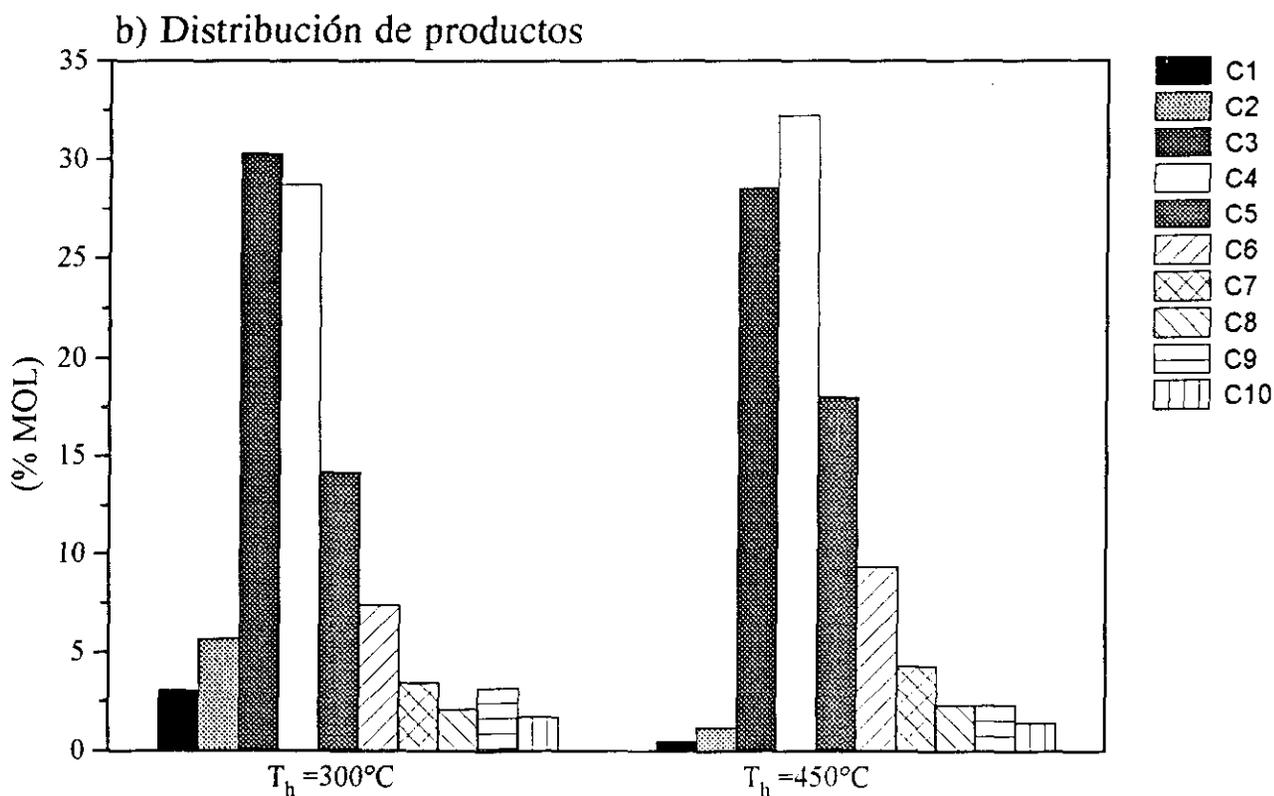
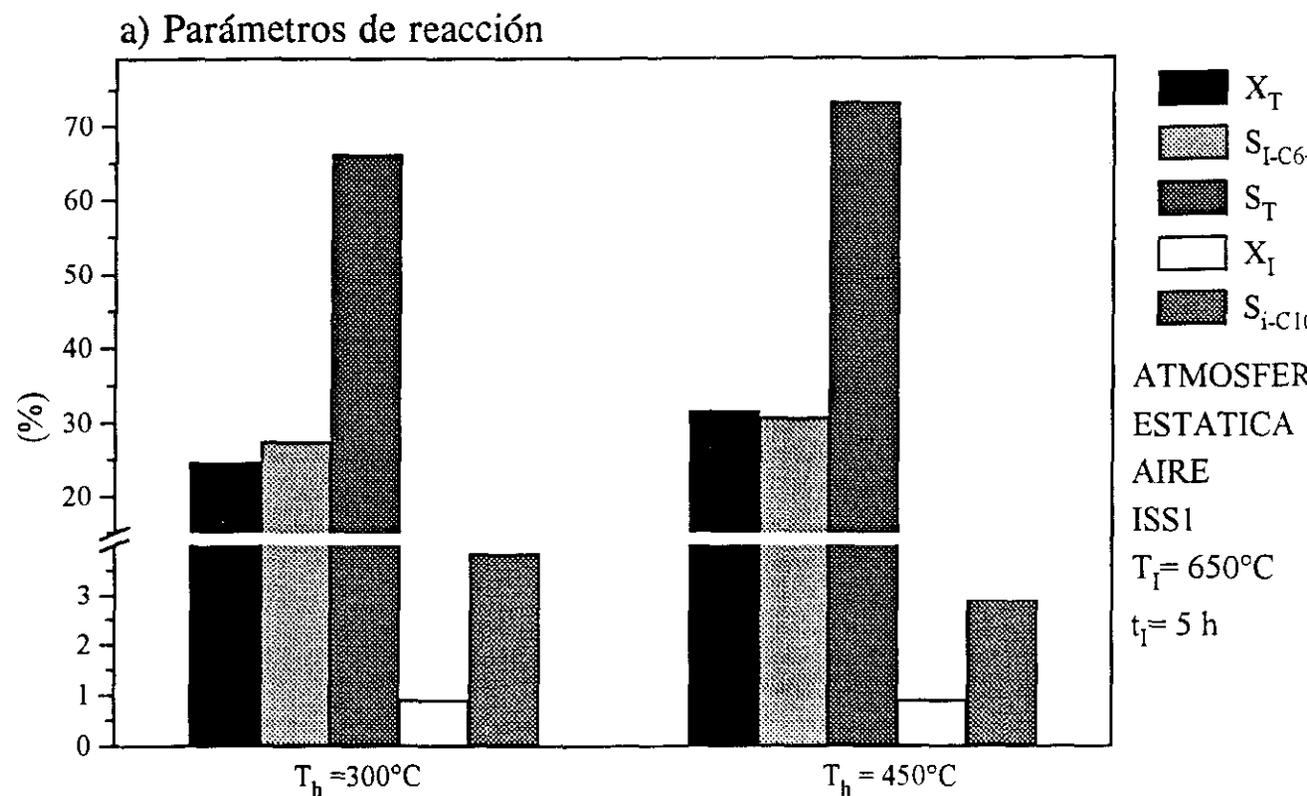


Figura 6.19: Perfil de reducción del catalizador preparado a 650°C



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.20: Influencia de la temperatura de hidrogenación: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos.

En el catalizador calcinado en flujo de He aparecen varios picos, el primero que coincide con el obtenido para el catalizador calcinado en flujo de aire, aunque de mayor proporción, y varios picos entre 350-520°C, lo que indica la existencia de partículas más grandes o de variedad de tamaños.

Debido a la gran influencia que el flujo de gas ejerce en este método de incorporación de la función metálica se llevó a cabo la preparación en una instalación de lecho fijo, en flujo de N₂ de 50 mlN/min g, a 450°C, durante 5 horas con una etapa de previa isoterma a 150°C a fin de eliminar el agua.

En la figura 6.22 se muestra el TPR de este catalizador, observándose la aparición de un único pico a 526°C, con un consumo de un contenido de metal del 0,94% de Ni frente a 1,56% teórico, que indica que parte del Ni queda sin reducir. Sometiendo el catalizador a una oxidación en flujo de aire a 650°C durante 30 minutos se observa que aparecen dos picos de reducción a temperaturas mucho más bajas (250-325°C) y un consumo de H₂ correspondiente al 100% (1,56% Ni). Como en el caso del catalizador preparado a 650°C, esto se debe a la movilidad de las especies metálicas en las etapas de reducción y oxidación, que provocaría cambios en las posiciones del metal, reflejados en los perfiles de los TPR.

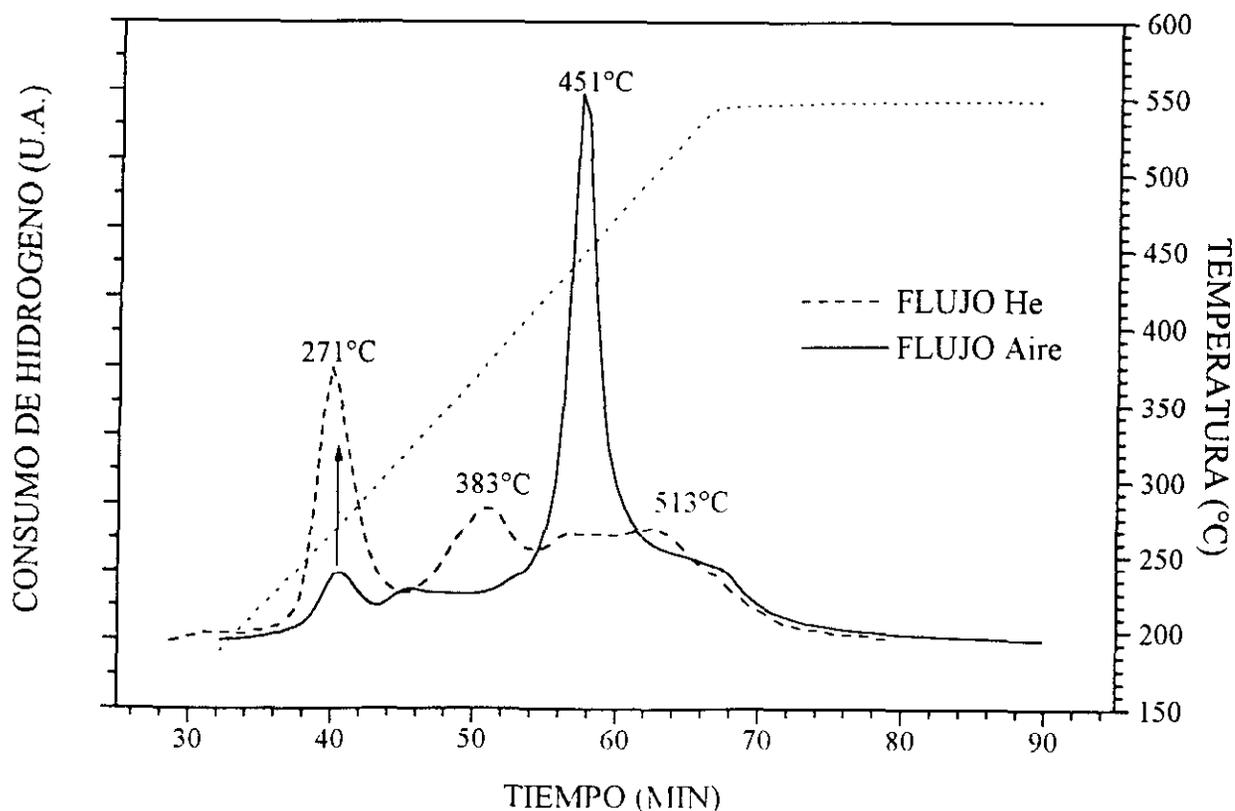


Figura 6.21: Perfiles de reducción de los catalizadores calcinados en flujo de He y aire

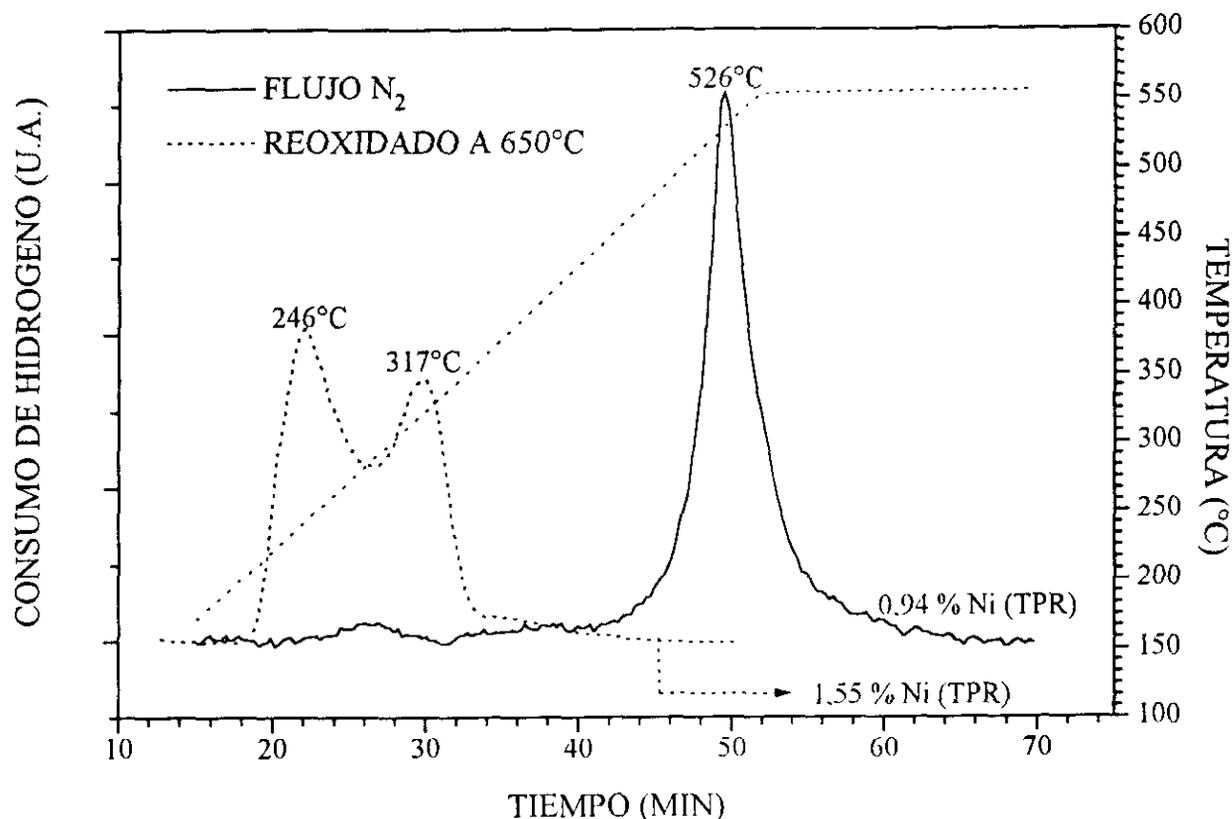


Figura 6.22: Perfiles de reducción del catalizador preparado en flujo de N_2

En la figura 6.23 se muestran los parámetros de reacción y las curvas de distribución de productos obtenidas para este catalizador (preparación en flujo de nitrógeno a $450^\circ C$ durante 5 horas) comparadas con las obtenidas en un catalizador con el mismo contenido de metal, preparado en atmósfera estática de aire a $650^\circ C$, ambos hidrogenados a $450^\circ C$. Se observa que la preparación en flujo de N_2 provoca un aumento de la conversión total y hacia isómeros de *n*-decano y un descenso en la selectividad hacia isómeros totales. En cuanto a las curvas de distribución, la calcinación en flujo favorece la proporción de hidrocarburos de hasta 3 átomos de carbono, en tanto que disminuye la proporción de hidrocarburos de C_4 y C_5 .

De todo lo anterior se deduce que en catalizadores preparados por intercambio en estado sólido:

- El contenido de metal ejerce una débil influencia en los parámetros de reacción de debido a que presentan interacciones metal-soporte similares a las que presentaban los catalizadores preparados por mezcla física de la zeolita con NiO .

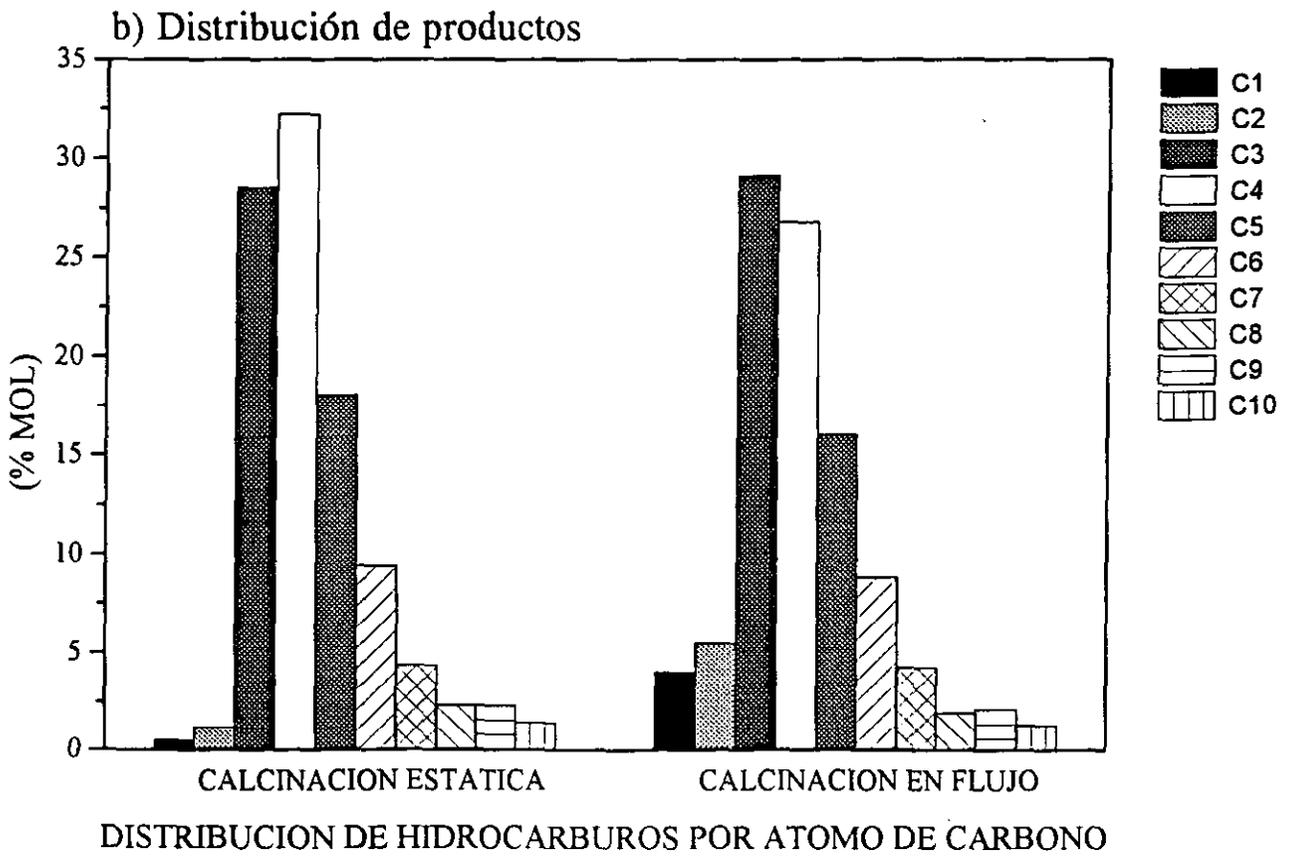
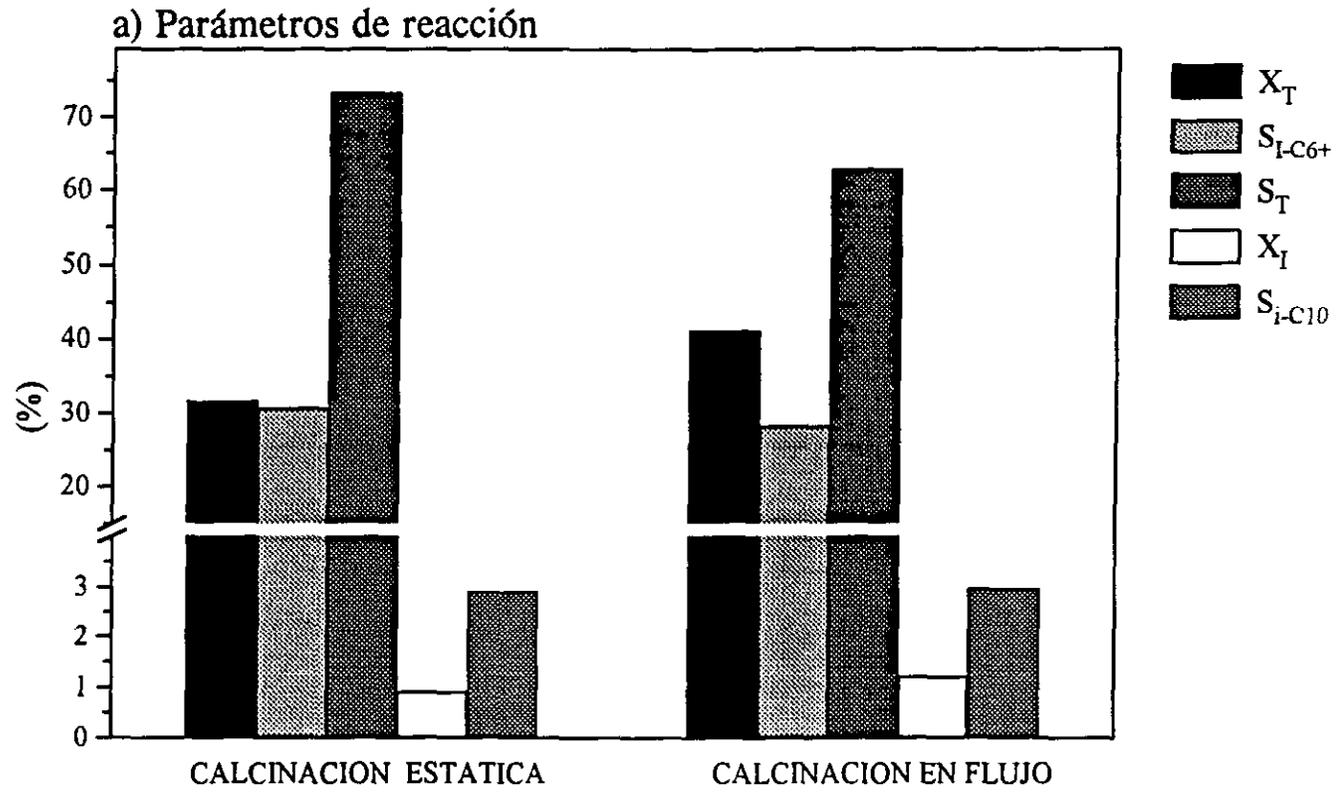


Figura 6.23: Comparación de catalizadores preparados estáticamente y en flujo de gas. a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

- El aumento en la temperatura de calcinación provoca un descenso de la reducibilidad de la especie metálica, que en parte puede ser compensado aumentando la temperatura de hidrogenación
- La mayor influencia la ejerce el hecho de que la preparación se realice estáticamente o en flujo de gas: los catalizadores calcinados en flujo de gas muestran altas temperaturas de reducción y por ello menor reducibilidad. No obstante, los resultados de reacción obtenidos con estos catalizadores son similares a los de los catalizadores preparados por mezcla física.

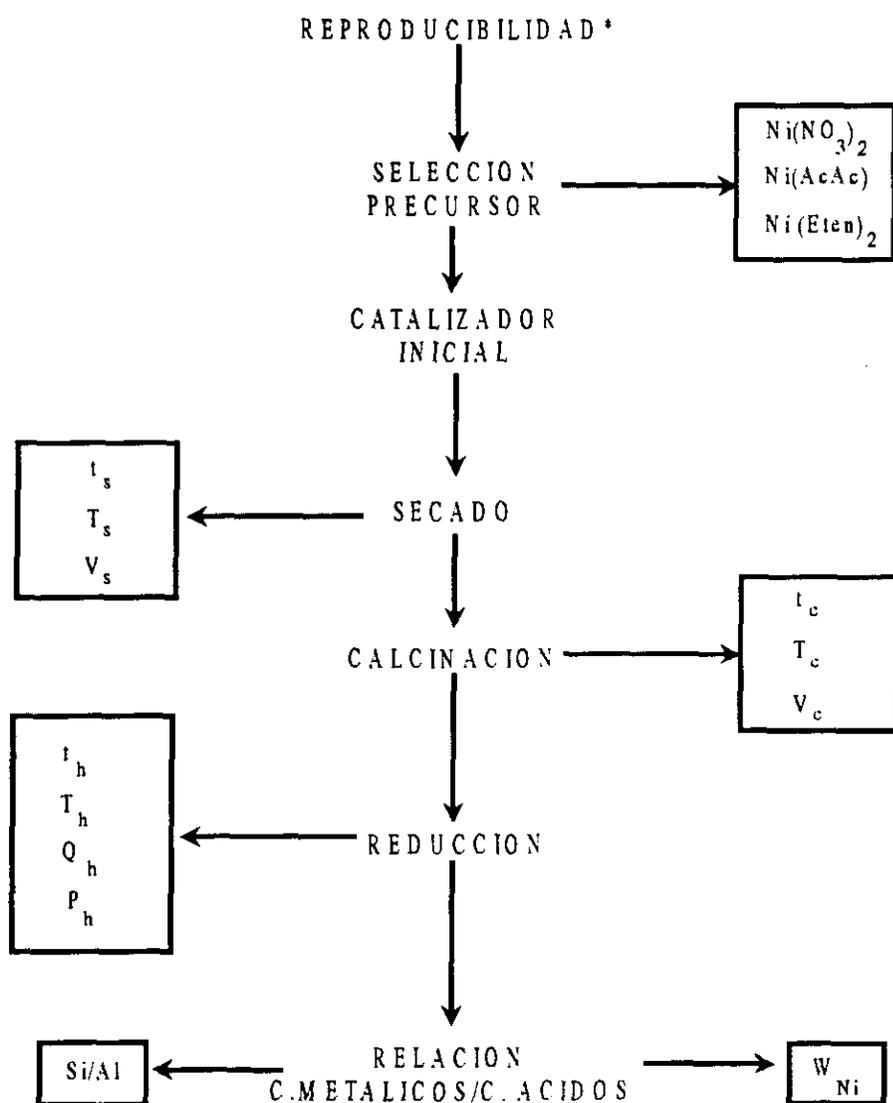
6.4 CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACION

Existen varios métodos para llevar a cabo la impregnación de un soporte, entre los que se encuentra la impregnación a vacío, en la que el disolvente de la sal del compuesto precursor se elimina mediante vacío, la impregnación húmeda en la que el soporte se pone en contacto con una disolución cuyo exceso se elimina por filtración, y la impregnación a humedad incipiente, en la que el soporte se moja con una determinada cantidad de disolución y el disolvente se elimina por evaporación con calefacción. De entre todas ellas se seleccionó, la impregnación a humedad incipiente que presenta la ventaja de su simplicidad, bajo coste y reproducibilidad de los catalizadores así preparados, como lo prueba su amplia utilización en la fabricación de catalizadores industriales que requieren riguroso control de la cantidad de componente activo presente en los mismos (*Satterfield, 1982*). La única desventaja de esta técnica sería la impuesta por el límite de solubilidad del compuesto precursor en el disolvente utilizado, que puede soslayarse llevando a cabo la impregnación en pasos múltiples.

De acuerdo con este método, se adoptó el criterio de utilizar un volumen de disolución impregnante ligeramente superior al volumen de poros, el mínimo necesario para mojar el sólido, formando una pasta. Se hicieron ensayos previos en blanco con el disolvente a fin de determinar este volumen mínimo, resultando valores comprendidos entre 0,6 y 1 ml/g de catalizador para las diferentes zeolitas empleadas.

Posteriormente a la impregnación y de acuerdo con las clásicas etapas de preparación de catalizadores (*Matar y col., 1989*) se realizaron las correspondientes etapas de secado, calcinación e hidrogenación.

Para seleccionar las condiciones más favorables para la obtención de un catalizador de hidroisomerización basado en la impregnación a humedad incipiente de la zeolita HZSM-5 con sales de níquel, se ha llevado a cabo un estudio de las variables más interesantes en cada una de las etapas de preparación del catalizador, así como de la influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos, tras comprobar la reproducibilidad del método de preparación y seleccionar un precursor de la función metálica. En el estudio de cada etapa se mantuvieron constantes todas las variables de preparación excepto las correspondientes a esa etapa, seleccionándose los valores mas favorables para la hidroisomerización de n-decano, quedando fijadas para el estudio de la etapa siguiente. El esquema planteado fue el siguiente:



* SECADO: Velocidad de calefacción brusca, 110°C, 5h
 CALCINACION: Velocidad de calefacción brusca, 550°C, 5 h
 REDUCCION: 450°C, 160 mlN²/min, 10 kg/cm², 3h

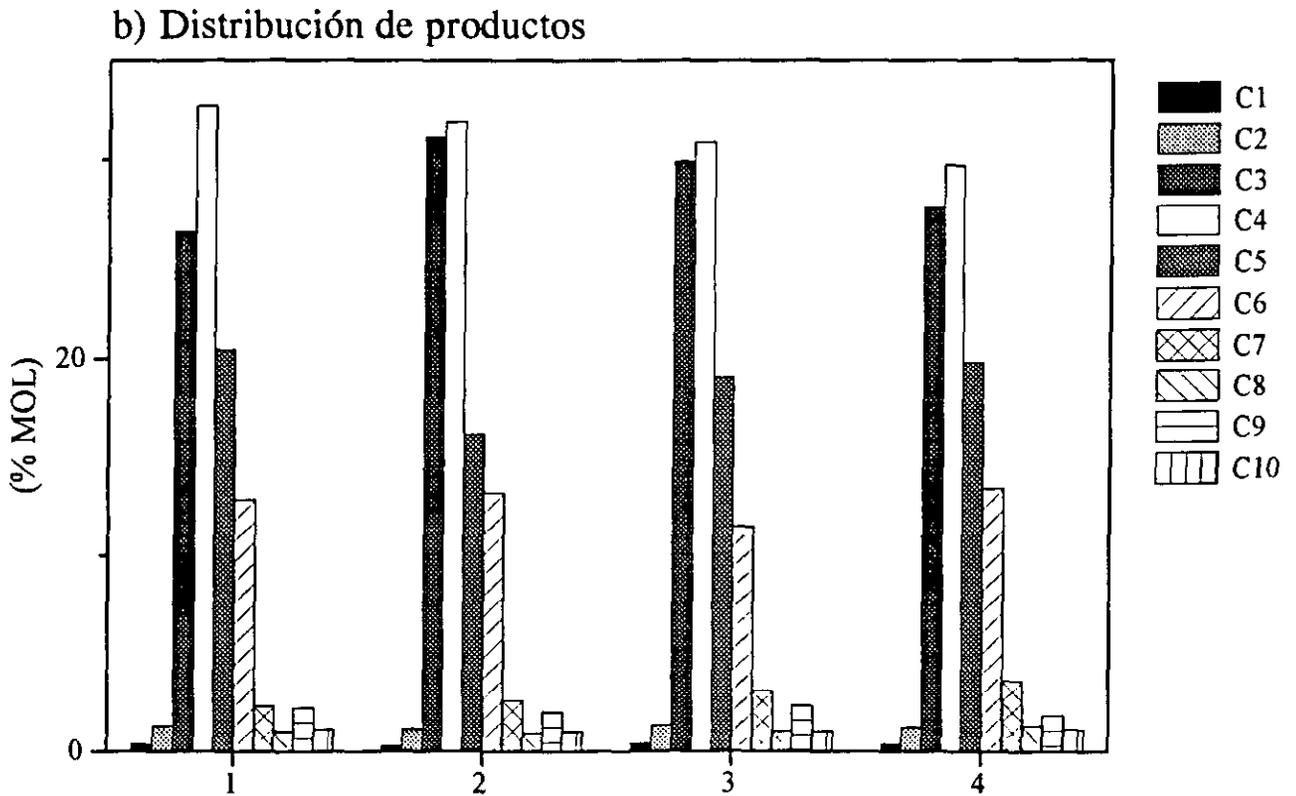
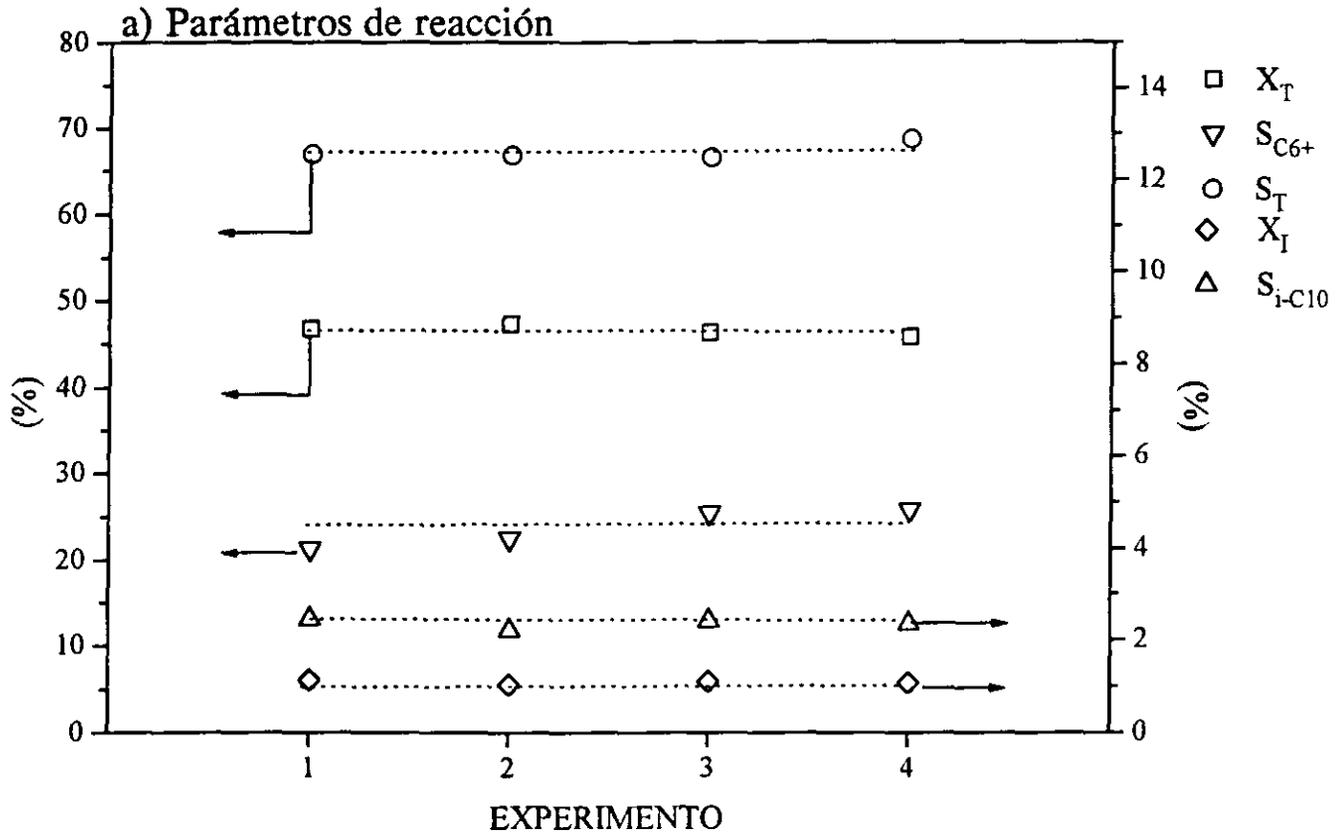
6.4.1 Reproducibilidad del método de preparación

A fin de determinar el grado de reproducibilidad del método de preparación del catalizador incorporando la función metálica mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, se realizaron cuatro experimentos comparativos en las mismas condiciones de reacción, seleccionadas en el apartado 6.1, para cuatro catalizadores preparados de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3, por impregnación de zeolita HZSM-5 de relación Si/Al igual a 29 a partir de una disolución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado con un contenido final del metal del 2% en el catalizador. Las condiciones de preparación de este catalizador, y el valor de los parámetros de reacción obtenidos son los que se indican en la tabla 5.6.

En la figura 6.24 se han representado los parámetros de reacción y distribución de productos obtenidos para estos experimentos. Puede observarse la buena concordancia existente entre los cuatro experimentos siendo las desviaciones típicas menores del 5%, lo que puede considerarse dentro del error de los métodos analíticos utilizados.

6.4.2 Selección de las condiciones de preparación

El método de impregnación consiste en depositar el compuesto precursor de la función metálica sobre la superficie de la zeolita o soporte. Cuando un soporte se pone en contacto con una disolución que contiene el compuesto precursor metálico con una determinada concentración, la disolución penetra rápidamente en el sistema poroso debido a fuerzas capilares, existiendo dos casos límite, o bien se establece una interacción fuerte entre el compuesto y el soporte, estableciéndose un gradiente de concentraciones en la partícula del catalizador, o bien la interacción es débil, alcanzándose distribuciones uniformes del metal en el soporte. En este último caso, debido a la débil retención del compuesto metálico puede existir una redistribución durante las etapas posteriores a la impregnación, tales como, secado, calcinación e hidrogenación, que influyen decisivamente en la distribución final del componente activo en el soporte (*Marcilly y Franck, 1984*), dependiendo la importancia relativa de cada una de ellas, de la interacción metal-soporte que se establece durante la etapa de impregnación. Por el contrario, si el metal se fija fuertemente sobre el soporte, la distribución del metal depende principalmente de las condiciones de impregnación.



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.24: Reproducibilidad del método de impregnación: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

Los resultados obtenidos en el apartado 6.3, relativo al intercambio iónico en fase acuosa, ponen de manifiesto que la cantidad de níquel incorporada mediante esta técnica es muy pequeña, cuando se preparan catalizadores por el método de impregnación. Aunque la concentración de iones Ni durante la impregnación es mayor que la correspondiente a los experimentos de intercambio, concurren circunstancias que reducen el grado de intercambio, tales como: relación volumen de disolución a masa de catalizador inferior a la utilizada en el estudio de intercambio, elevado pH, etc. Por tanto se puede considerar que no existe prácticamente intercambio iónico durante la etapa de impregnación, la interacción metal-soporte en esta etapa será débil, y la distribución y dispersión metálica del catalizador no estará determinada por esta etapa, por lo que parece lógico suponer que las etapas más significativas en la preparación del catalizador sean las de secado, calcinación y su posterior activación por hidrogenación. No obstante, existen evidencias experimentales de la interacción metal-soporte de carácter fuerte en catalizadores preparados por impregnación que tienen lugar en las etapas de calcinación o reducción (intercambio iónico en estado sólido, SMSI, etc.).

i) Selección del precursor de la función metálica

El precursor empleado influye en gran medida en la distribución del metal en el catalizador, por una parte su tamaño determina el acceso al interior de los poros, su carácter, ácido o básico su localización en distintos centros, su naturaleza, orgánica o inorgánica la aparición de coque en la etapa de calcinación, o la generación de venenos para el catalizador (Cl, etc). Aunque la etapa de impregnación no determina la distribución final del metal, la naturaleza del precursor puede llegar a determinar las condiciones de las etapas posteriores de preparación (temperatura de descomposición del precursor etc).

Con el fin de evaluar la influencia que el precursor de la función metálica tiene sobre los parámetros de reacción, se realizaron dos series de experimentos (tabla 5.7) para concentraciones finales de metal en el catalizador del 2 y 5% respectivamente, utilizando tres compuestos precursores de la función metálica diferentes, nitrato de níquel y nitrato de etilendiaminíníquel, ambos en disolución acuosa y acetilacetonato de níquel en disolución acética. En la tabla 6.4 se muestran los parámetros de reacción de estos catalizadores, observándose que para un contenido del 2% de metal el valor máximo de conversión total se obtiene para el catalizador preparado con el complejo de etilendiaminíníquel (ETEN₂), en tanto que el valor máximo de selectividad hacia isómeros de n-decano resulta para el catalizador preparado con acetilacetonato de níquel (ACAC₂). Sin embargo, para un

contenido del 5%, el valor máximo de conversión total corresponde al catalizador preparado con nitrato de níquel (NIT5), siendo los valores de la selectividad hacia isómeros de n-decano muy similares en los tres casos.

Tabla 6.4: Parámetros de reacción de los catalizadores preparados con distintos compuestos precursores de la función metálica

CATALIZADOR	NIT2	ACAC2	ETEN2	NIT5	ACAC5	ETEN5
Pre	Ni(NO ₃) ₂	Ni(AcAc)	Ni(Eten) ₂	Ni(NO ₃)	Ni(AcAc)	Ni(Eten) ₂
W _{Ni} %	2	2	2	5	5	5
X _T	45,9	50,9	53,6	53,3	43,6	52,4
X _I	1,1	2,7	2,3	2,2	1,9	2,1
S _{i-C10}	2,4	5,3	4,2	4,2	4,3	3,8
S _{i-C6+}	25,7	27,0	26,1	25,5	28,3	23,4
S _T	68,7	64,2	67,6	65,3	65,6	66,0

A la vista de estos resultados puede deducirse que la influencia del precursor de la función metálica depende no solo de su naturaleza, sino también del contenido en metal, es decir de la cantidad utilizada de dicho precursor en la impregnación. Así puede observarse (figura 6.25) que en los catalizadores preparados con nitrato de níquel, la conversión total y hacia isómeros de n-decano así como su selectividad, aumentan al hacerlo el contenido de metal, en los catalizadores preparados con acetilacetato se observa la tendencia opuesta, en tanto que en los preparados con el complejo de etilendiamina, los parámetros de reacción apenas se ven afectados por el incremento en el contenido de metal.

En la figura 6.26 se muestran las distribuciones de productos de estos catalizadores, similares en todos los casos, destacando tan solo el cambio en las proporciones relativas C₅ a C₆ al pasar de un 2% de níquel al 5% en los catalizadores preparados con nitrato.

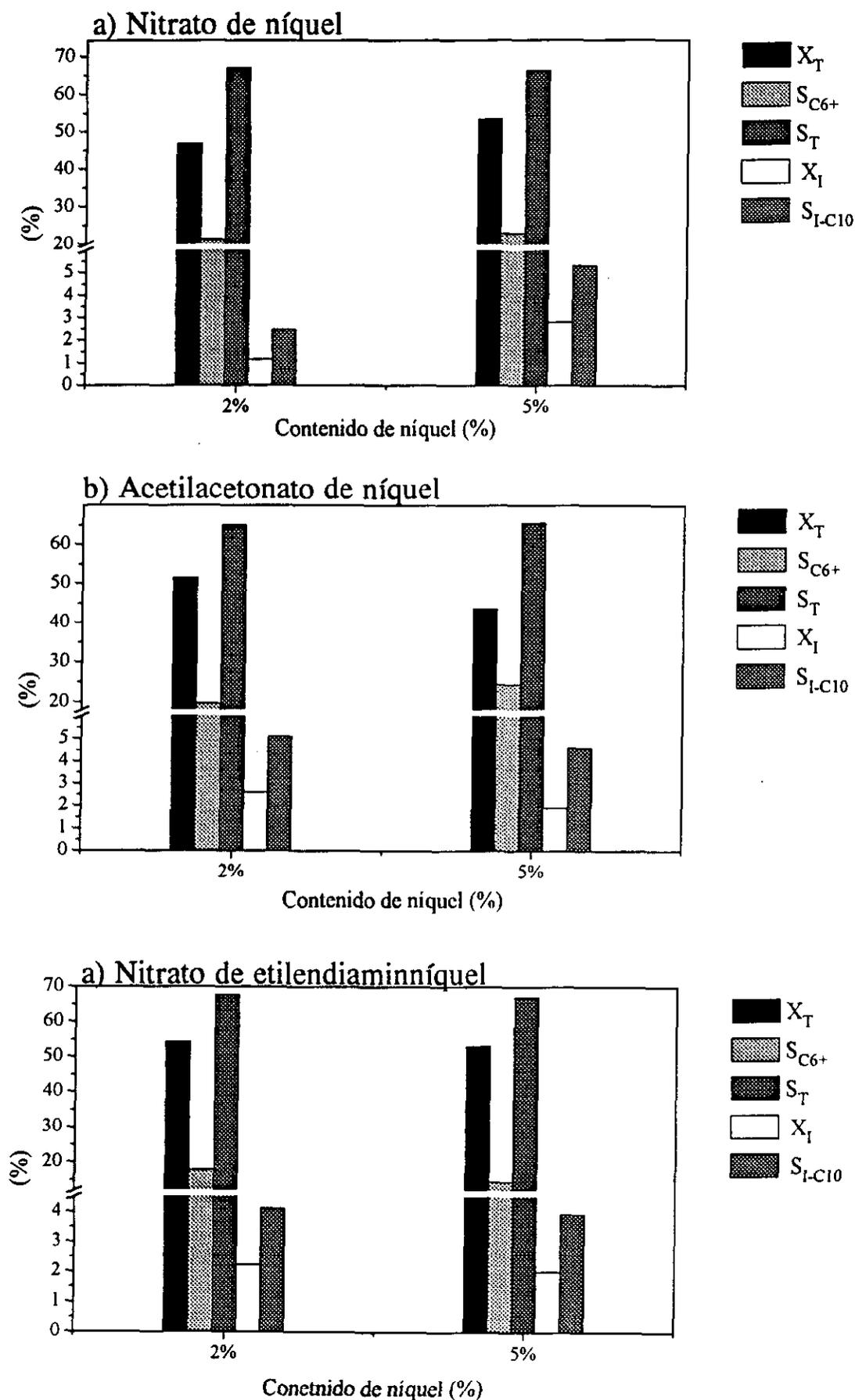


Figura 6.25: Parámetros de reacción: a) Nitrato de níquel, b) Acetilacetonato de níquel, c) Nitrato de etilendiaminníquel

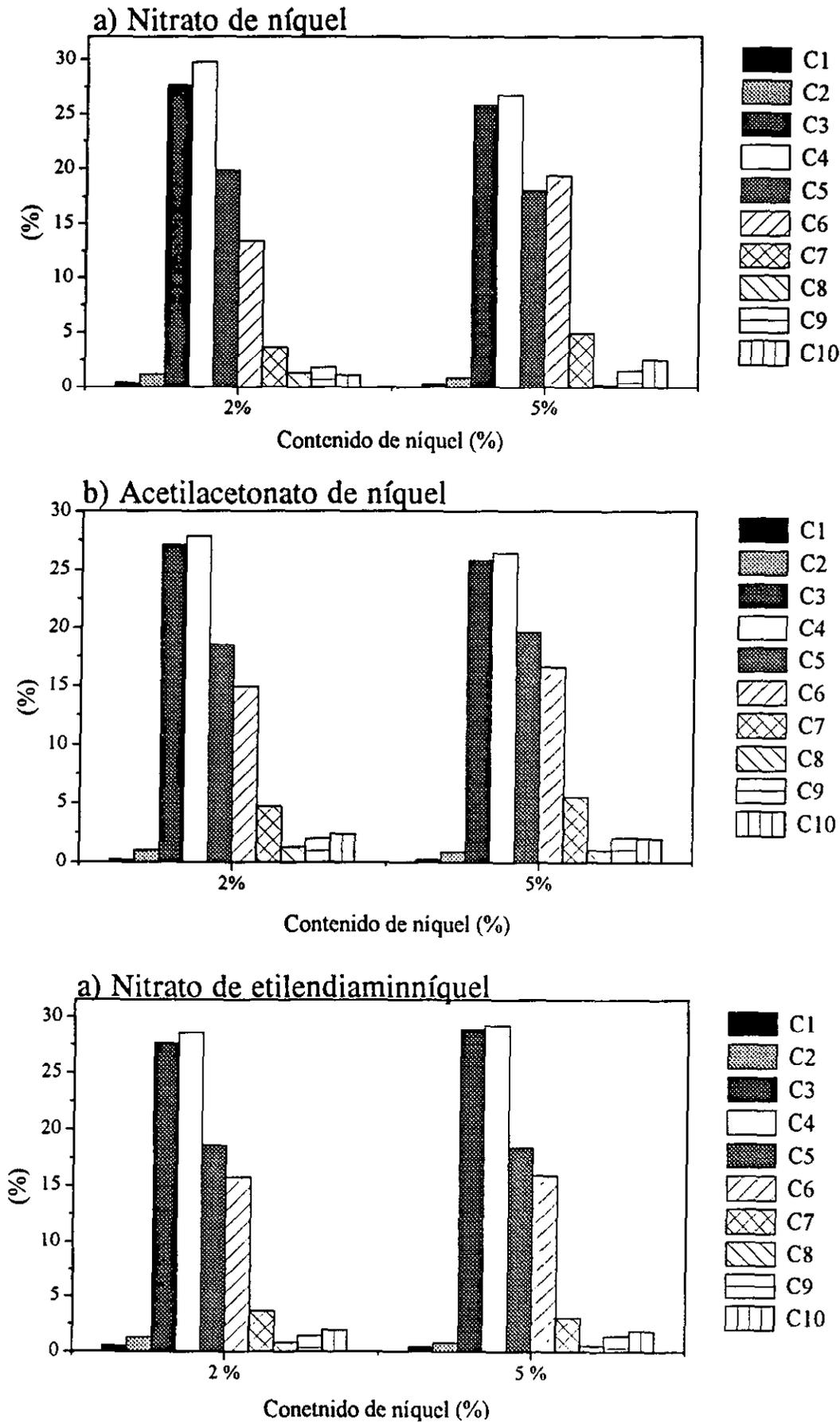


Figura 6.26: Distribución de productos: a) Nitrato de níquel, b) Acetilacetato de níquel, c) Nitrato de etilendiaminníquel

Todo esto puede deberse a que el tamaño del precursor incide directamente sobre la forma de depositarse el metal en la zeolita. En el caso del nitrato de níquel, su tamaño le permitiría acceder al interior de los poros de la zeolita por capilaridad, dando lugar a una mejor distribución del metal, en tanto que el gran tamaño del acetilacetato y del complejo de etilendiamina provocaría un taponamiento progresivo de los poros al aumentar la cantidad de metal incorporado, siendo éste más acusado en el acetilacetato.

Para comprobar este efecto se llevaron a cabo la desorción de amoníaco de estos catalizadores y en la figura 6.27 se muestran los TPD comparados con el correspondientes a la zeolita HZSM-5 sin metal, así como la cantidad total de amoníaco adsorbida por gramo de catalizador, A_c . Se puede observar que la acidez de los catalizadores preparados con nitrato de níquel resulta similar a la de la zeolita, en tanto que la correspondiente a los catalizadores preparados con acetilacetato resulta inferior, debido al "taponamiento" de los poros por el gran tamaño del precursor. En cuanto a los catalizadores preparados con etilendiamina la disminución de la acidez respecto a la zeolita sólo se observa para una concentración del 5%. Para este catalizador no se observa influencia en los parámetros de reacción al aumentar el contenido de metal, debido a la disminución de acidez observada que mantendría constante la relación centros metálicos/centros ácidos.

Otro factor a tener en cuenta es el pH de las disoluciones impregnantes, ácido en las disoluciones de nitrato y de acetilacetato y básico en la correspondiente al complejo de etilendiamina. Esto podría determinar en gran medida la distribución del metal en la superficie, que sería totalmente diferente en el caso de la etilendiamina y del acetilacetato. Para comprobar este efecto se realizaron termogravimetrías de catalizadores preparados con nitrato de níquel como precursor con contenidos de metal de 2, 5 y 10% de metal que se muestran en la figura 6.28. En ella se observa la presencia de una pérdida de peso mayoritaria a una temperatura que se desplaza hacia la correspondiente a la descomposición del nitrato de níquel puro (300°C) conforme aumenta el contenido de metal.

Algo similar ocurre en las termogravimetrías de los catalizadores preparados con acetilacetato, figura 6.29, en las que se observa una pico secundario, en torno a 415°C que aparece mas nítidamente en el catalizador del 5%. Para estos dos precursores, parece por tanto que aumentar el contenido de metal la interacción compuesto precursor-soporte, que se establece en la etapa de impregnación, se debilita, y disminuye la temperatura de descomposición.

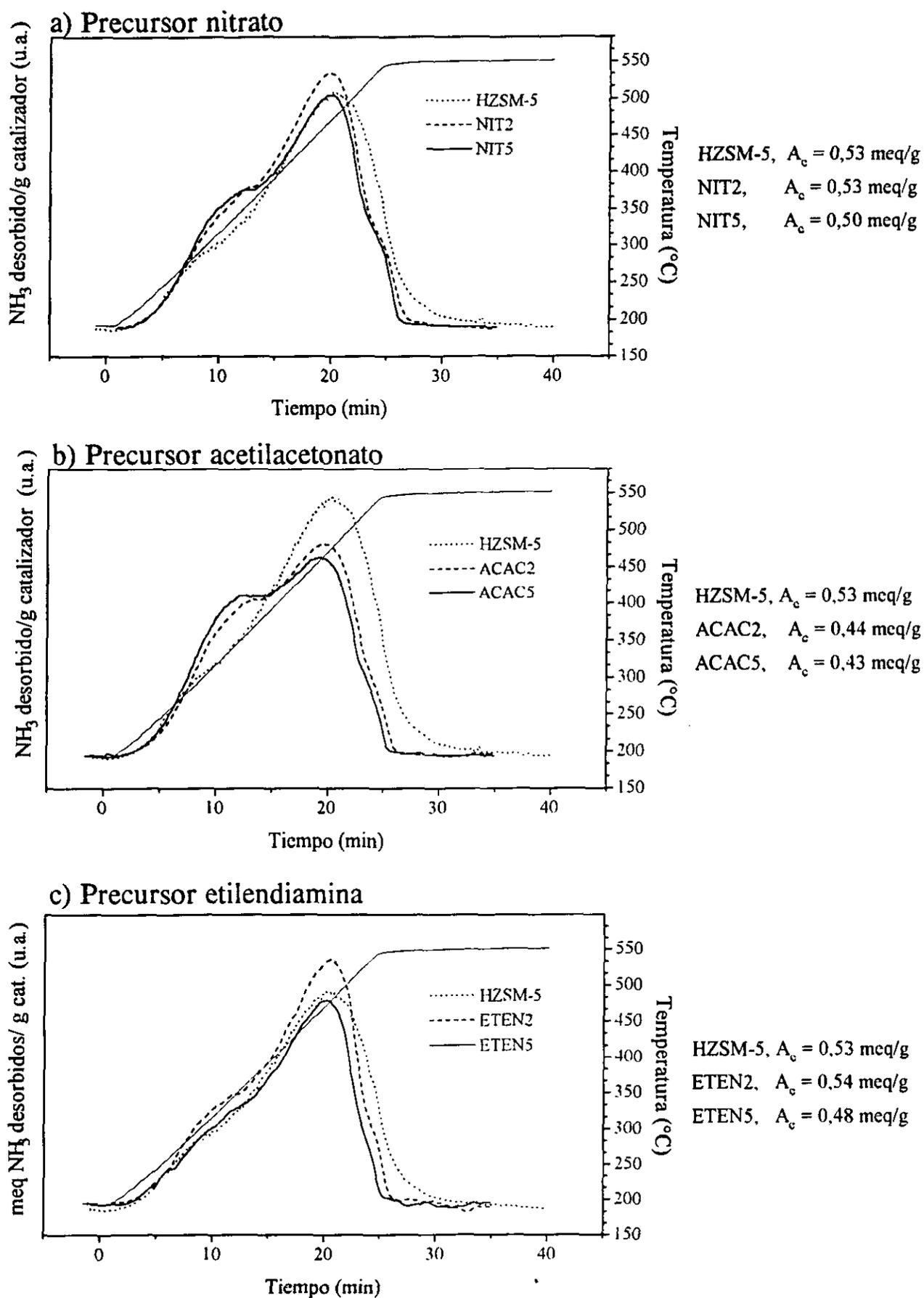


Figura 6.27: Perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores: a) Precursor nitrato, b) precursor acetilacetato, c) precursor etilendiamina

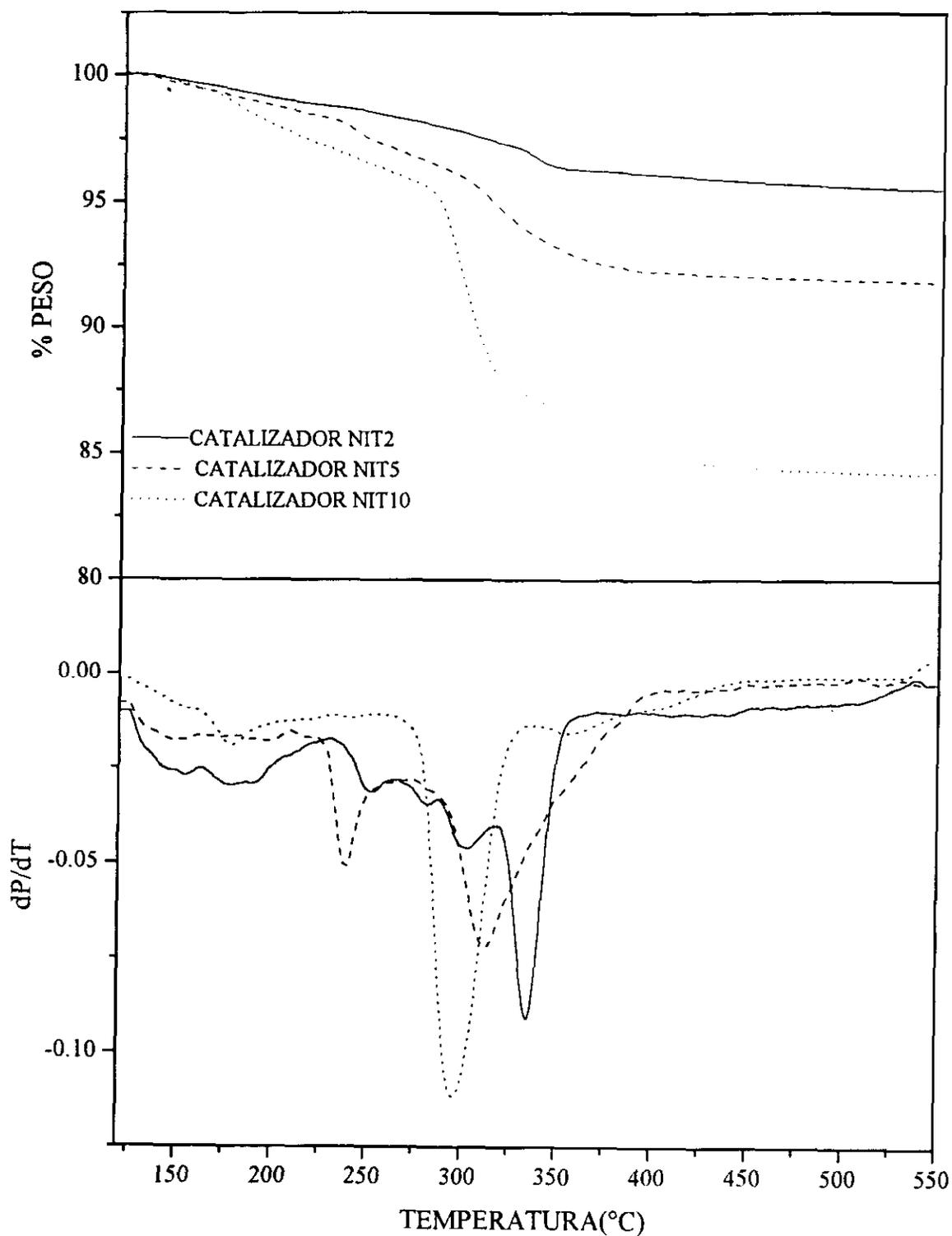


Figura 6.28: Termogravimetrías de los catalizadores preparados con nitrato de níquel

Sin embargo, en el caso del complejo de etilendiaminíquel, figura 6.30, las termogravimetrías muestran un pico a 300°C que no se desplaza al aumentar el contenido de metal. En resumen, el Ph de las disoluciones impregnantes influye en el desplazamiento de la temperatura de descomposición del compuesto precursor con el contenido de metal. Esto podría ser debido a la disposición del compuesto precursor en centros de diferente naturaleza del soporte, dependiendo del Ph del medio.

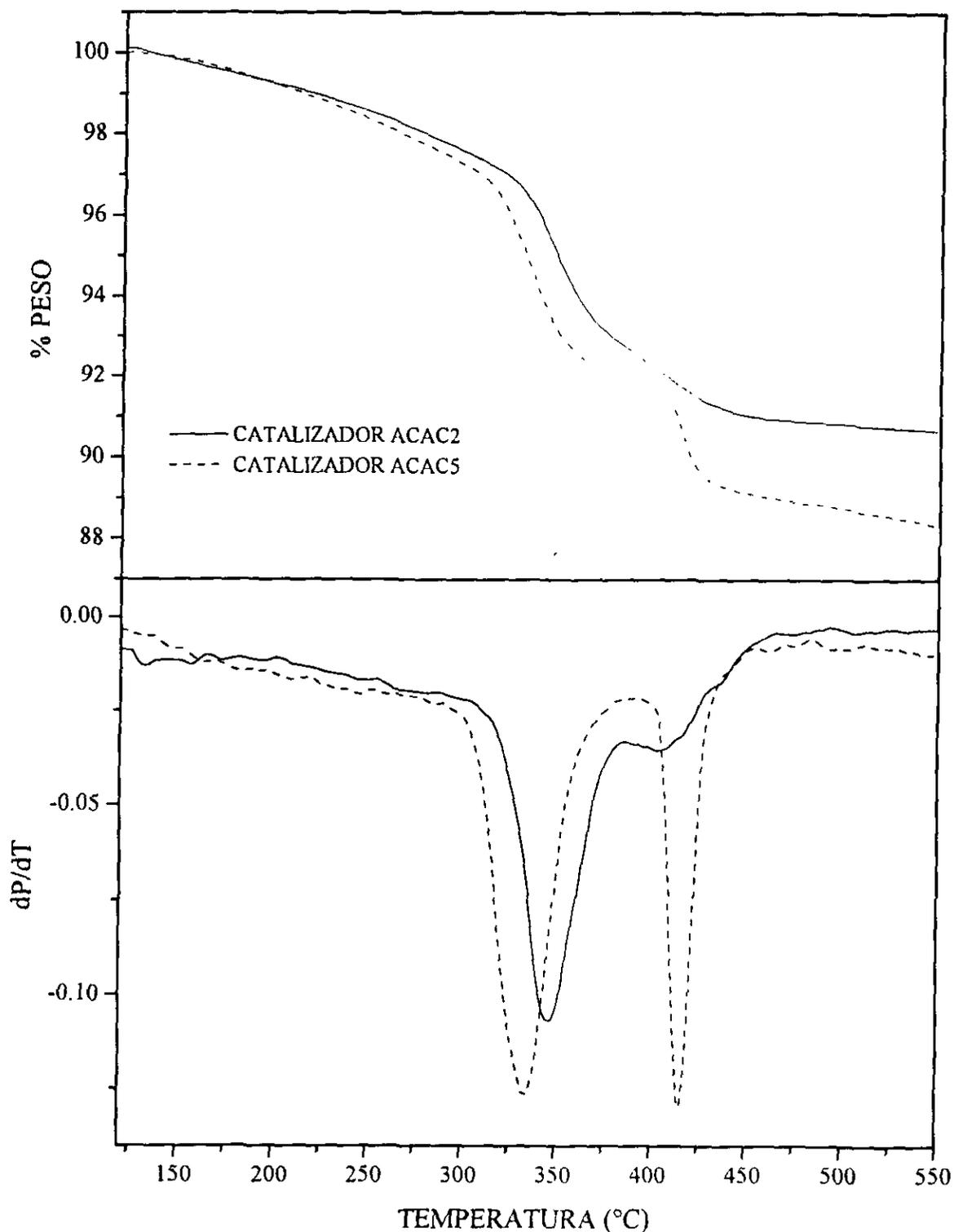


Figura 6.29: Termogravimetrías de los catalizadores preparados con acetilacetonato de níquel

Por último en la figura 6.31 se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores preparados con los distintos compuestos precursores, tras ser calcinados, y un contenido final de metal del 5%, junto con el correspondiente a NiO obtenido por calcinación del nitrato, en las condiciones de preparación de los catalizadores.

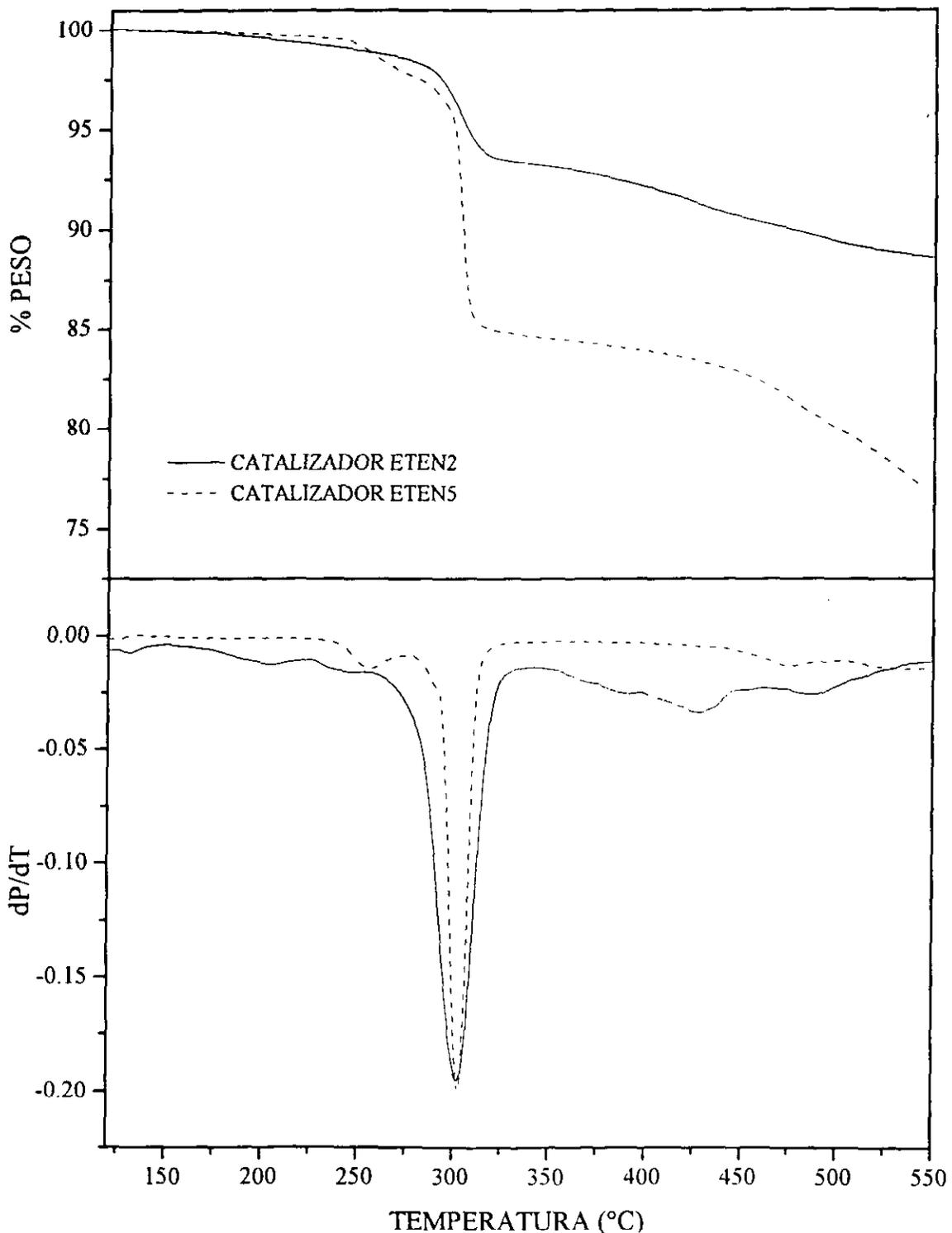


Figura 6.30: Termogravimetrías de los catalizadores preparados con nitrato de etilendiaminínquel

Se puede observar que los precursores conducen a perfiles de reducción muy diferentes, indicativo de la distinta distribución de metal obtenida en cada caso. En todos los catalizadores el pico mayoritario aparece a una temperatura inferior a la del NiO sin soportar, siendo en general las temperaturas a las que aparecen los picos de reducción de estos catalizadores relativamente bajas de lo que se deduce que la interacción metal-soporte que se establece es débil.

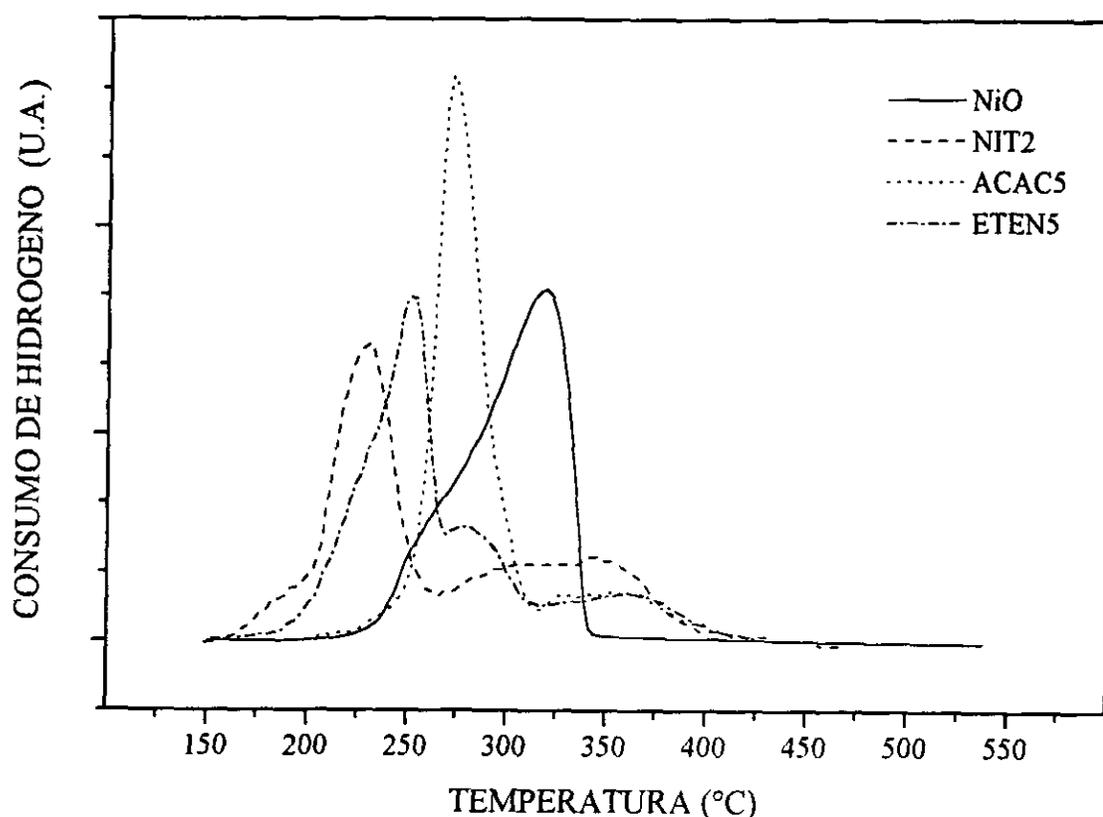


Figura 6.31: Perfiles de reducción de los catalizadores preparados con los distintos precursores y un 5% de níquel

En las figuras 6.32 a 6.33 se muestran las microfotografías obtenidas para tres de los catalizadores preparados por impregnación con cada uno de los precursores, nitrato de níquel, acetilacetonato de níquel y nitrato de etilendiaminníquel, respectivamente y un contenido de níquel del 5%.

Se puede apreciar, que en el caso del catalizador preparado con nitrato de níquel se obtiene una distribución bastante uniforme del compuesto metálico, en tanto que los catalizadores preparados con los otros dos precursores, muestran partículas metálicas de diferentes tamaños.

Sin embargo, como era de esperar, la dispersión metálica de los catalizadores preparados por impregnación parece ser muy superior a la conseguida empleando la mezcla física con método de incorporación de la función metálica.

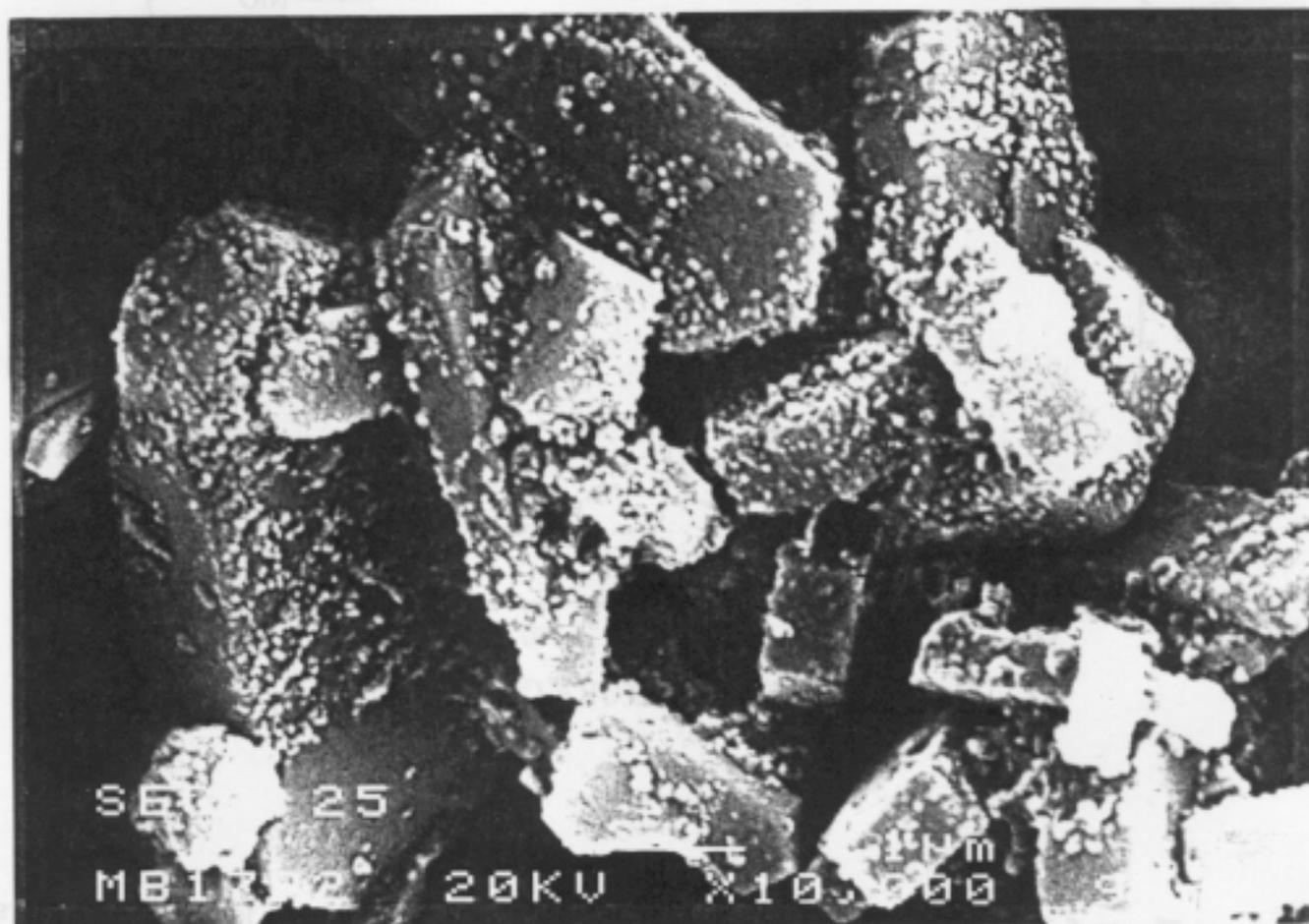


Figura 6.32: Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador preparado con nitrato de níquel y un 5% de metal.

Por otra parte hay que considerar el carácter orgánico del acetilacetato y de la etilendiamina con el inconveniente que esto supone por la posible generación de depósitos carbonosos durante la etapa de calcinación.

De todo lo anteriormente expuesto, y debido a que no existen diferencias en los parámetros de reacción que justifiquen el empleo de precursores de la función metálica de naturaleza orgánica, con los inconvenientes que ello supone, se seleccionó como precursor de la función metálica el nitrato de níquel, muy soluble en agua, que origina como productos de descomposición óxidos de nitrógeno que no actúan como venenos de los catalizadores de hidroisomerización y que presenta la posibilidad de aumentar los parámetros de reacción con el contenido de metal.

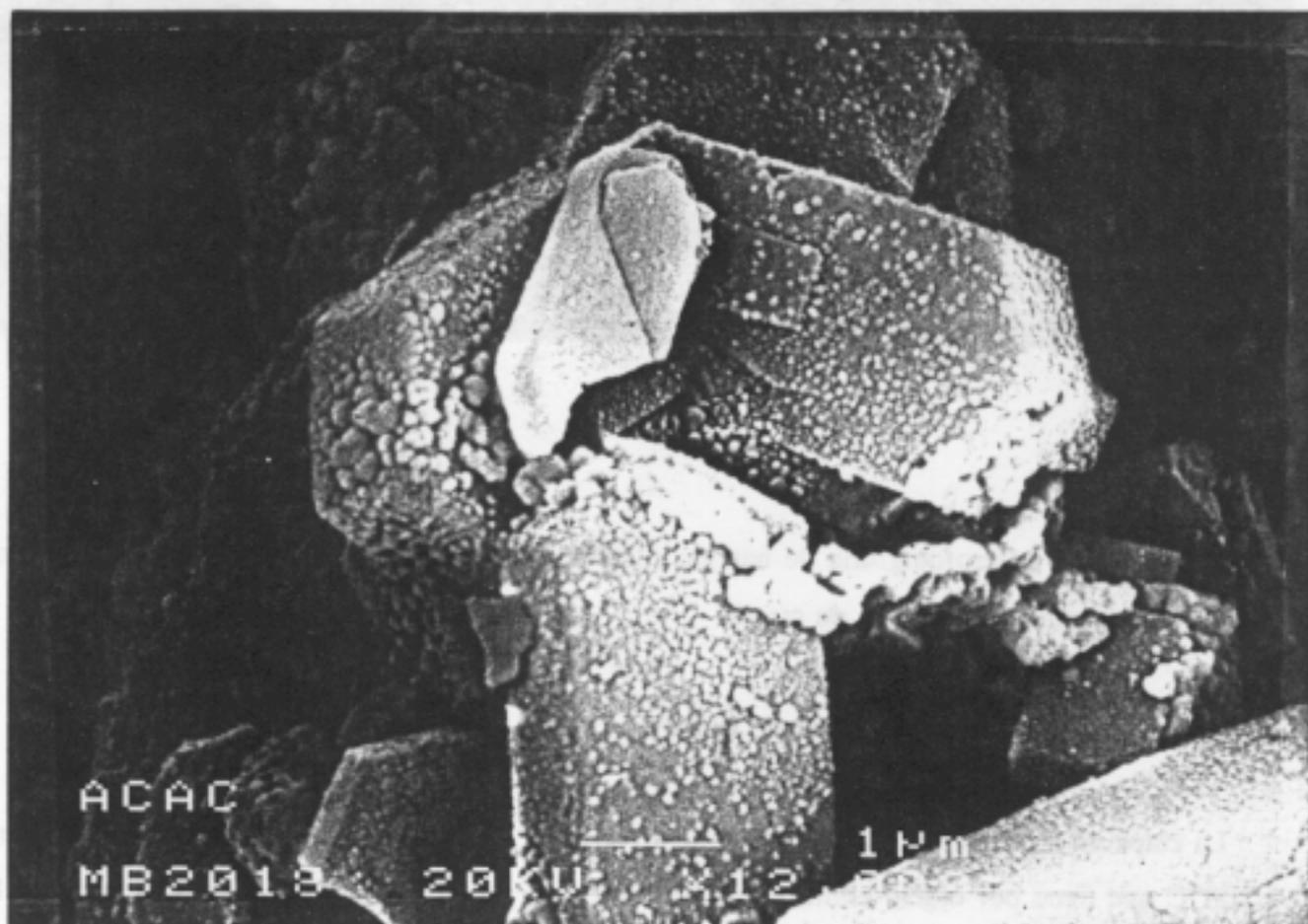


Figura 6.33: Microfotografía de barrido (SEM) del catalizador preparado con acetilacetato de níquel y un 5% de metal

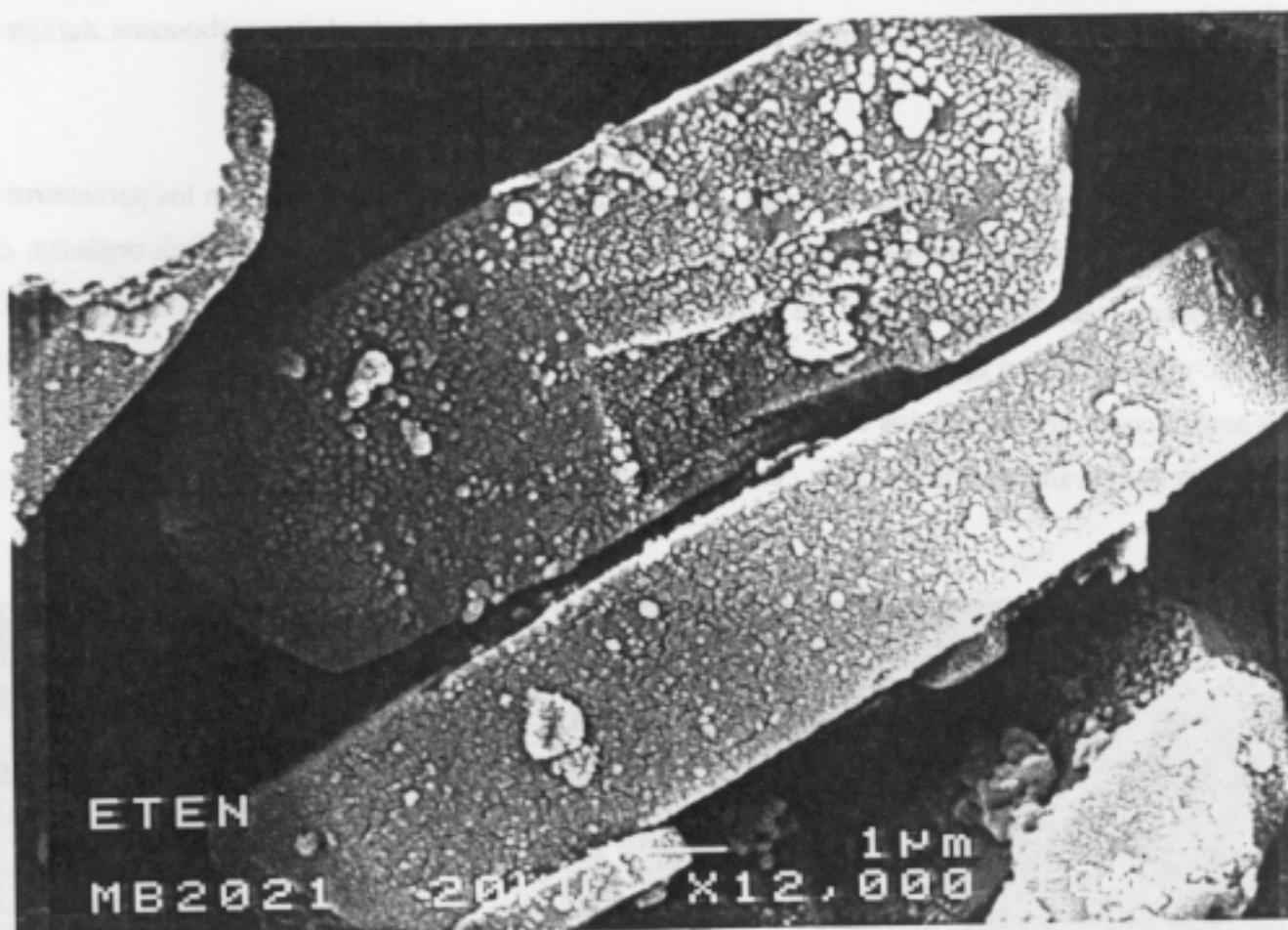


Figura 6.34: Microfotografía de barrido (SEM) de un catalizador preparado con nitrato de etilendiamin níquel y un 5% de metal

ii) Selección de las condiciones de secado

La etapa de secado constituye un tratamiento térmico suave en un rango de temperaturas entre 80 y 200°C que tiene por objeto eliminar el disolvente que acompaña al compuesto precursor en la disolución impregnante. Dependiendo de la fortaleza de la interacción compuesto precursor-soporte que se establezca en la etapa de impregnación, puede ejercer una gran influencia en la distribución y dispersión metálica del catalizador final. Las variables que se consideran más interesantes en esta etapa son: velocidad de calefacción, temperatura y tiempo.

- Velocidad de calefacción

Con el fin de evaluar el efecto que ejerce la velocidad de calefacción en la etapa de secado sobre la eficacia del catalizador, en la figura 6.35 se presentan los parámetros de reacción y la distribución de productos de los catalizadores preparados (tabla 5.8), con velocidades de calefacción de 2, 5°C/min y calefacción brusca en la etapa de secado.

Puede observarse que cuando la velocidad de calefacción es elevada la conversión aumenta, debido posiblemente a que el tamaño de los cristales formados es menor, y por tanto mayor la dispersión metálica, lo que da lugar a un mayor número de centros iniciadores (metal) tras la calcinación y la reducción.

Cuando la velocidad de calefacción es muy lenta (2°C/min) se obtiene una menor conversión en tanto que la selectividad hacia isómeros de n-decano obtenida es superior. Este hecho ha sido observado en un trabajo anterior (*Calles, 1994*) en el que se pone de manifiesto que los agregados moleculares responsables de una menor dispersión de metal dificultan la difusión de los reaccionantes en el interior de los poros de la zeolita dando lugar a menores conversiones. Sin embargo, dichos agregados metálicos facilitan la migración de especies de hidrógeno disociadas sobre el metal, y por tanto el fenómeno de spillover, favoreciendo las reacciones de isomerización frente a las de craqueo, obteniéndose mayores selectividades hacia isómeros de n-decano.

En cuanto a la distribución de productos, apenas se ve afectada por la variación de la velocidad de calefacción de la etapa de secado en la preparación de los catalizadores.

Los perfiles de reducción de los catalizadores preparados con velocidades de calefacción durante la etapa de secado de 2°C/min y brusca se presentan en la figura 6.36, donde se observa que la forma de las dos curvas es la misma: el pico de mayor consumo de hidrógeno aparece a 260°C, por debajo de la temperatura necesaria para reducir el NiO, apareciendo además dos picos a 350°C y 410°C aproximadamente, que representan el 50% del consumo total de H₂, independientemente del catalizador.

Estos resultados son lógicos si suponemos que la velocidad de calefacción no debe influir en la fuerza con la que el óxido metálico está anclado o interacciona con la zeolita, sino solo sobre su

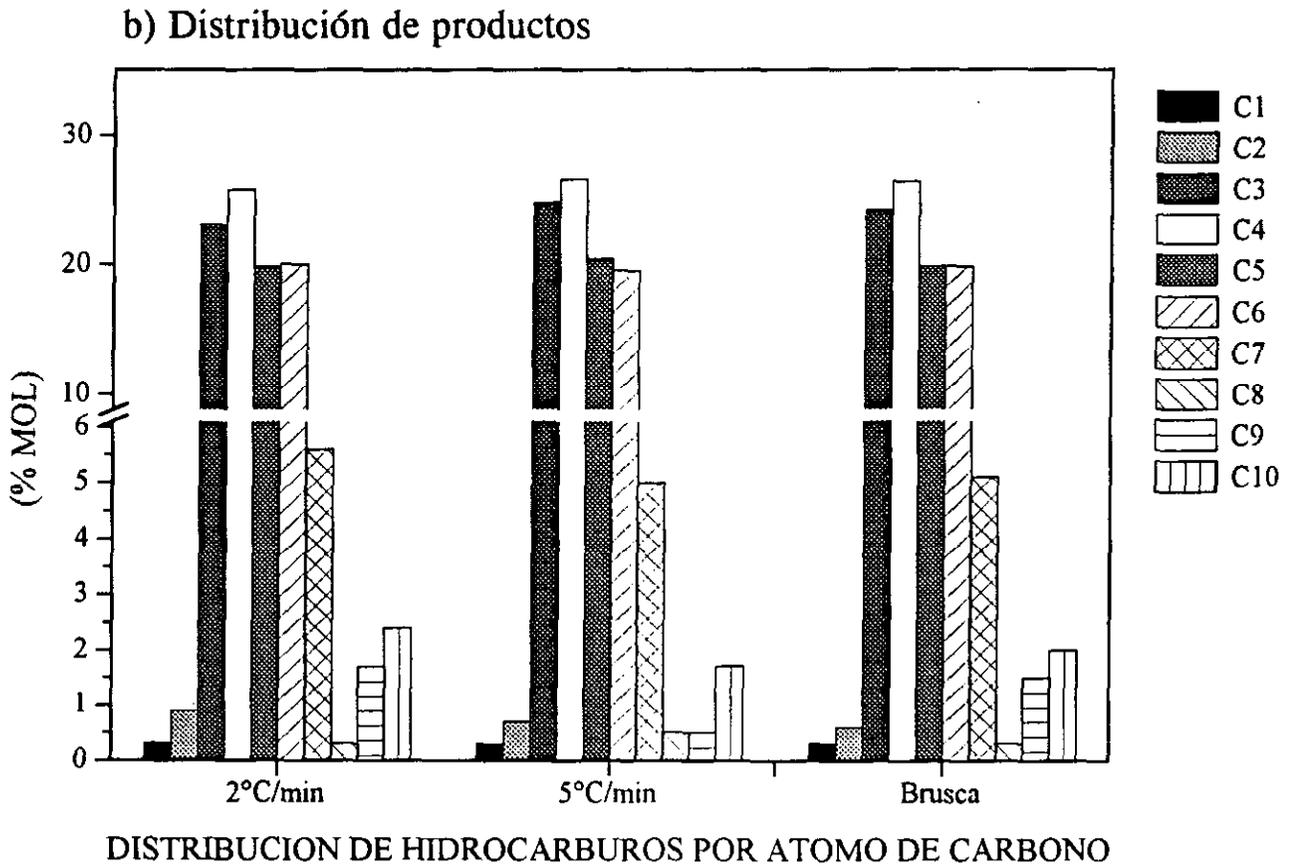
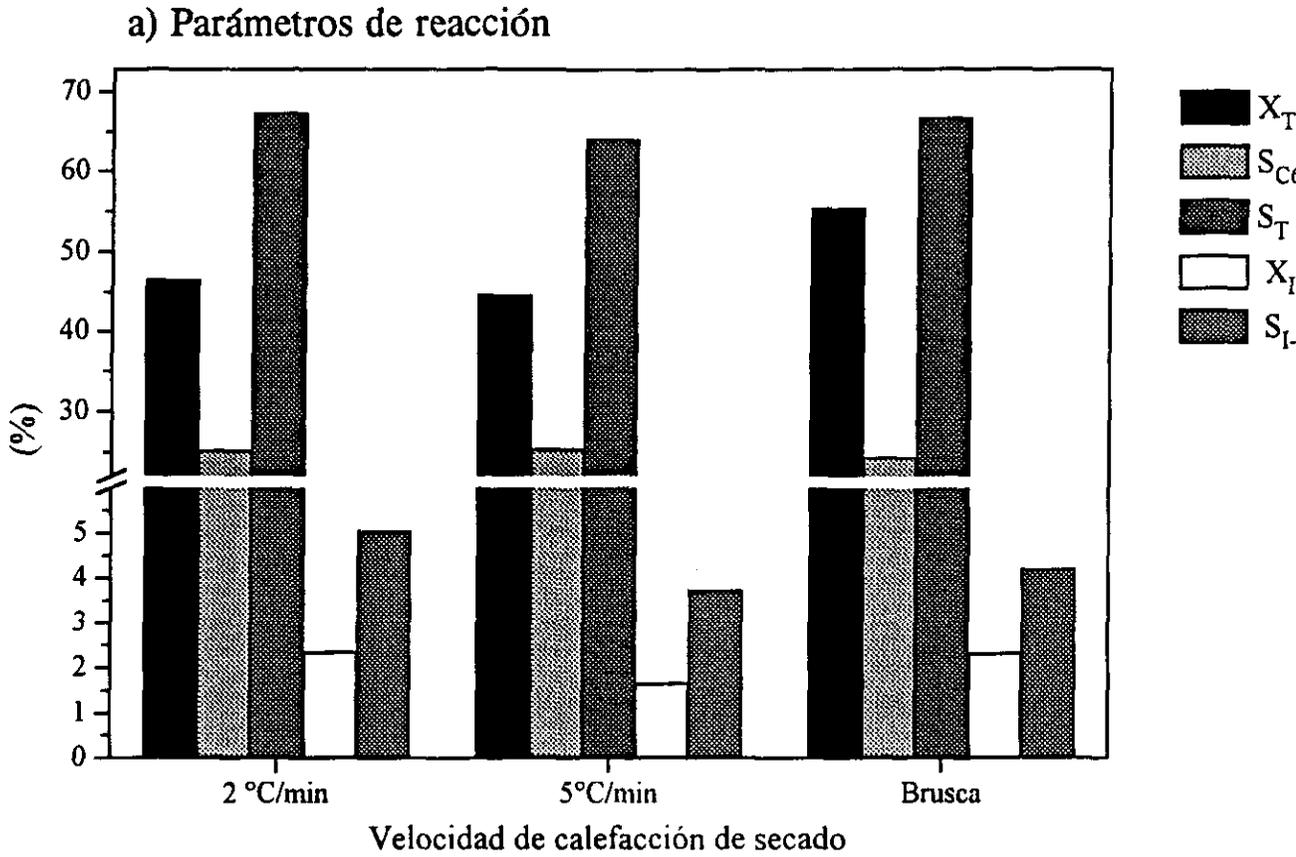


Figura 6.35: Influencia de la velocidad de calefacción de la etapa de secado: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

dispersión metálica y por tanto sobre el tamaño de los cristales. Basándose en todo esto, con el fin de obtener la mayor dispersión metálica posible, se seleccionó una velocidad de calefacción brusca para la etapa de secado en la preparación de estos catalizadores.

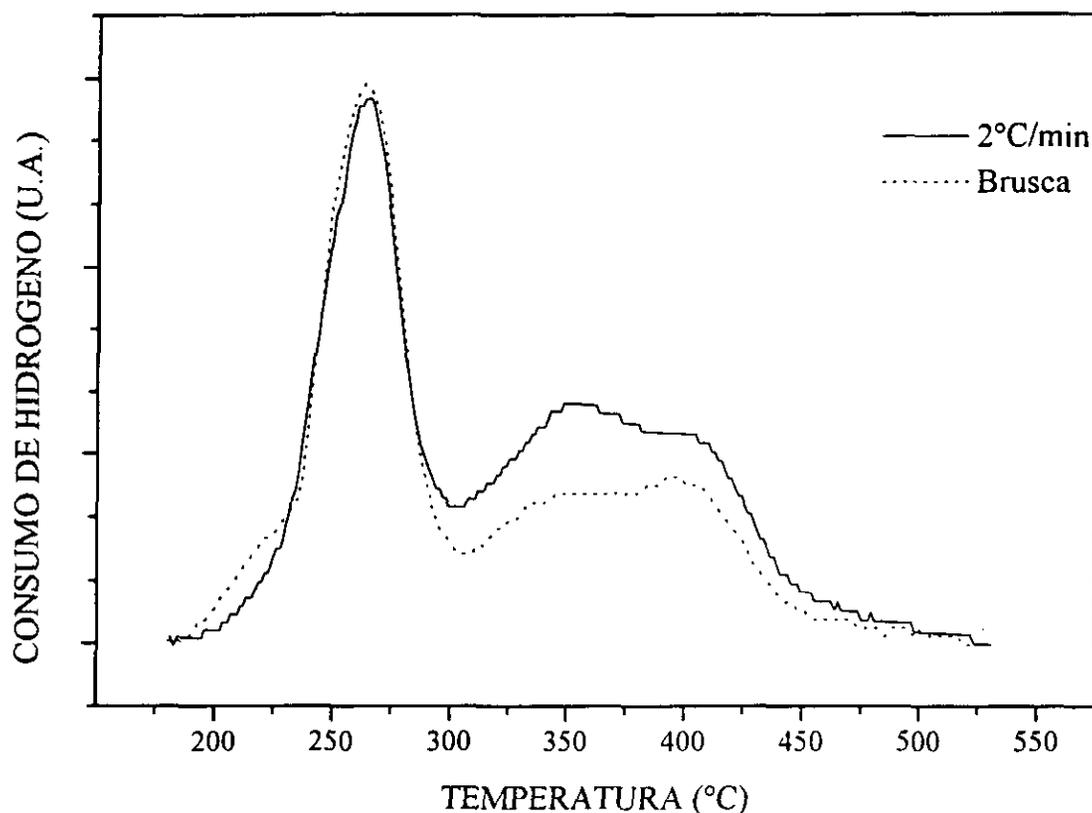


Figura 6.36: Perfiles de reducción de los catalizadores preparados con distintas velocidades de calefacción en la etapa de secado

- Temperatura de secado

Con objeto de estudiar la influencia de la temperatura de secado, se prepararon catalizadores idénticos pero utilizando tres temperaturas de secado, 100, 110 y 120°C. En la figura 6.37, se muestran los parámetros de reacción y distribución de productos de estos catalizadores (tabla 5.8), observándose que para temperaturas superiores a los 110°C esta variable no tiene un efecto significativo, mientras que para una temperatura de secado de 100°C se aprecia un descenso de la conversión total y a isómeros de n-decano. Esto puede deberse a que en estas condiciones el secado

del catalizador no es total y el agua que queda retenida en los poros de la zeolita, afecta a la etapa de calcinación.

En cuanto a la distribución de productos es similar para las tres temperaturas de secado. Por esto, se seleccionó una temperatura de 110°C, por considerar este valor suficiente para eliminar el agua del catalizador, a temperaturas inferiores no hay seguridad de que así sea y temperaturas superiores no conllevan cambios apreciables en los parámetros de reacción.

- Tiempo de secado

En la figura 6.38 se han representado los valores de los parámetros de reacción y distribución de productos, obtenidos para catalizadores (tablas 5.7 y 5.8) preparados con tiempos de secado de 2, 5 y 14 horas. Parece observarse de nuevo una menor conversión total y a isómeros de n-decano, así como menor selectividad hacia la isomerización, para un tiempo de secado de 2 horas.

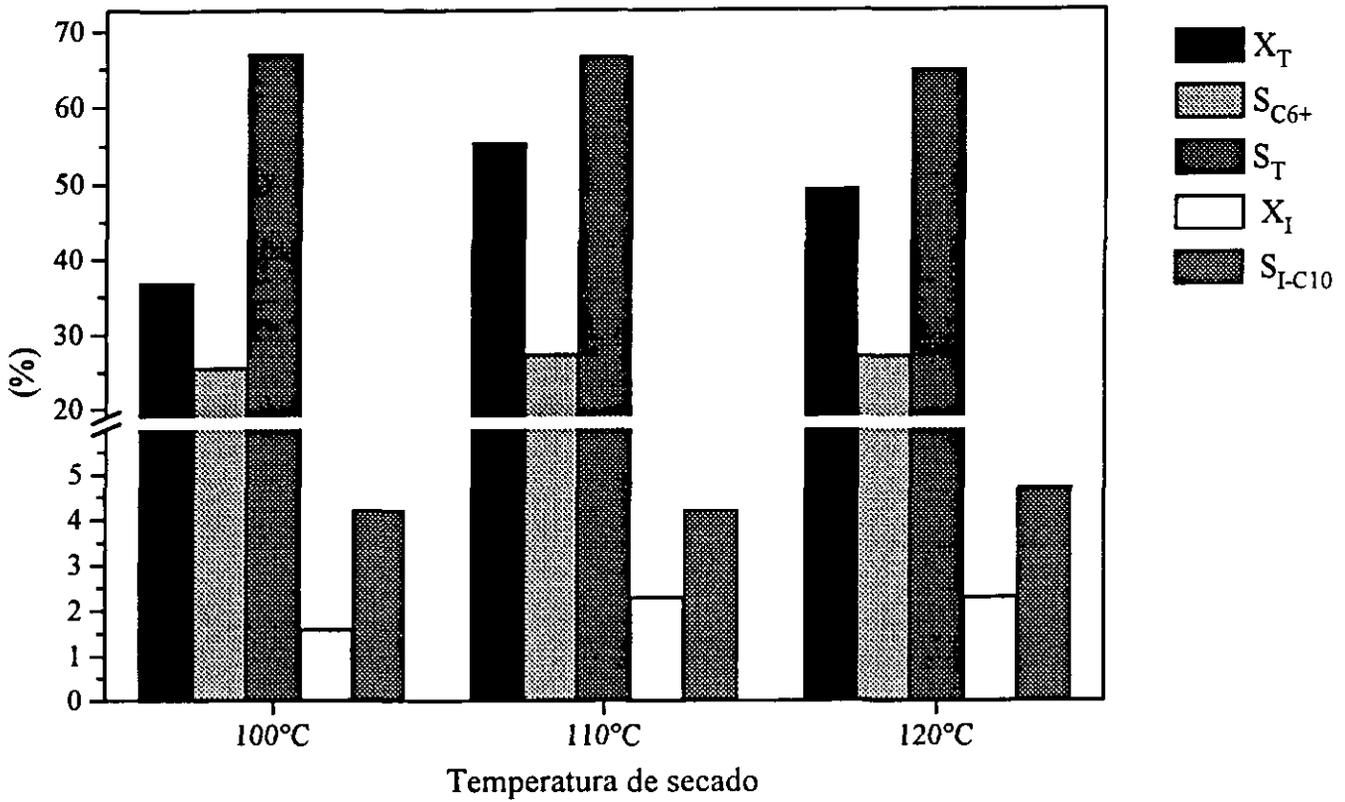
Como en el caso de la temperatura, aunque con una dependencia menos intensa, este tiempo no es suficiente para la total eliminación de agua. A partir de 5 horas los parámetros de reacción se mantienen constantes, lo que es indicativo de que un tiempo de secado de 5 horas permite eliminar el agua en las condiciones ensayadas. En cuanto a la distribución de productos no se ve afectada por esta variable.

Por todo ello, se seleccionó un tiempo de 5 horas con calefacción brusca a 110°C para la etapa de secado.

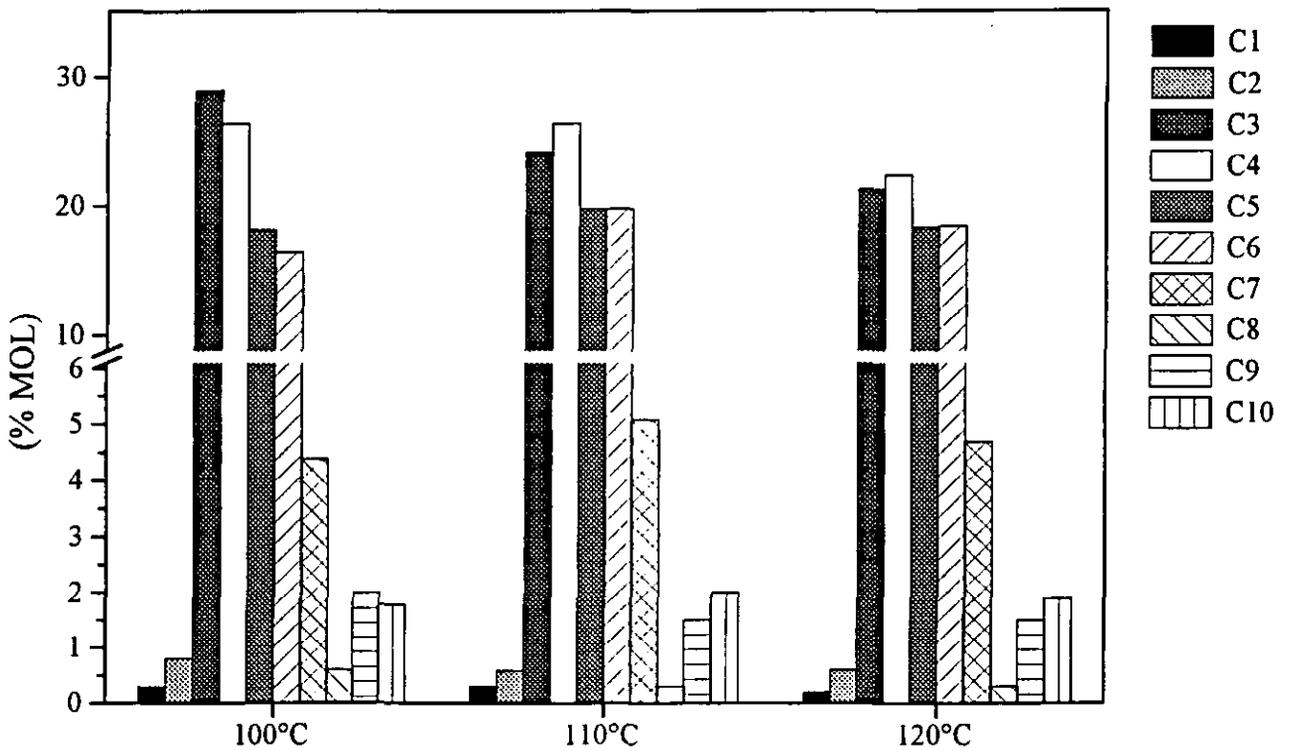
iii) Selección de las condiciones de calcinación

Una etapa de gran influencia en la preparación de catalizadores bifuncionales mediante la técnica de impregnación, es la etapa de calcinación que consiste en un tratamiento a media-alta temperatura para descomponer el compuesto precursor de la función metálica, habitualmente en atmósfera oxidante, y que puede producir variaciones en las propiedades de la función ácida (deshidroxilación de centros ácidos, formación de aluminio extrarred), de la función metálica (sinterización, formación de distintas especies metálicas) así como de las interacciones metal-soporte (intercambio iónico en fase sólida, interacción metal-soporte fuerte (SMSI), etc.). A continuación se

a) Parámetros de reacción



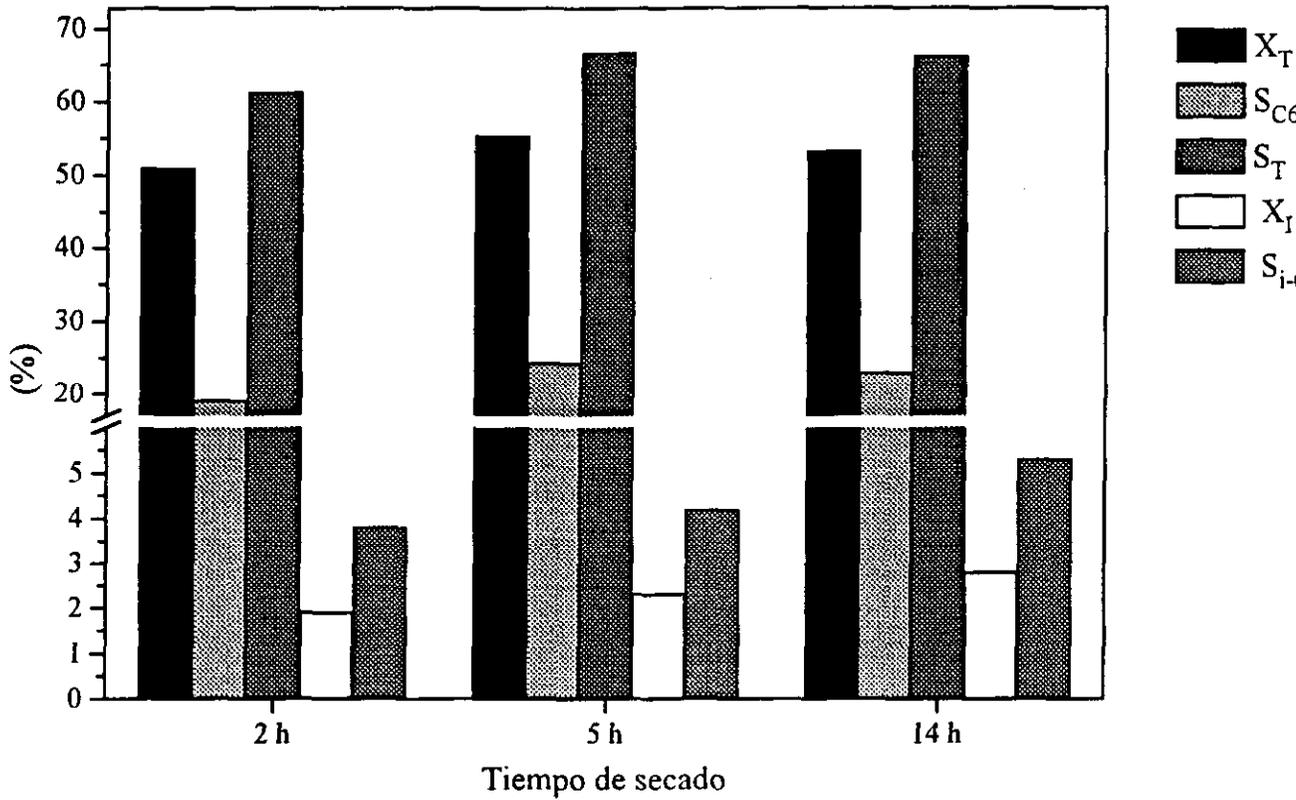
b) Distribución de productos



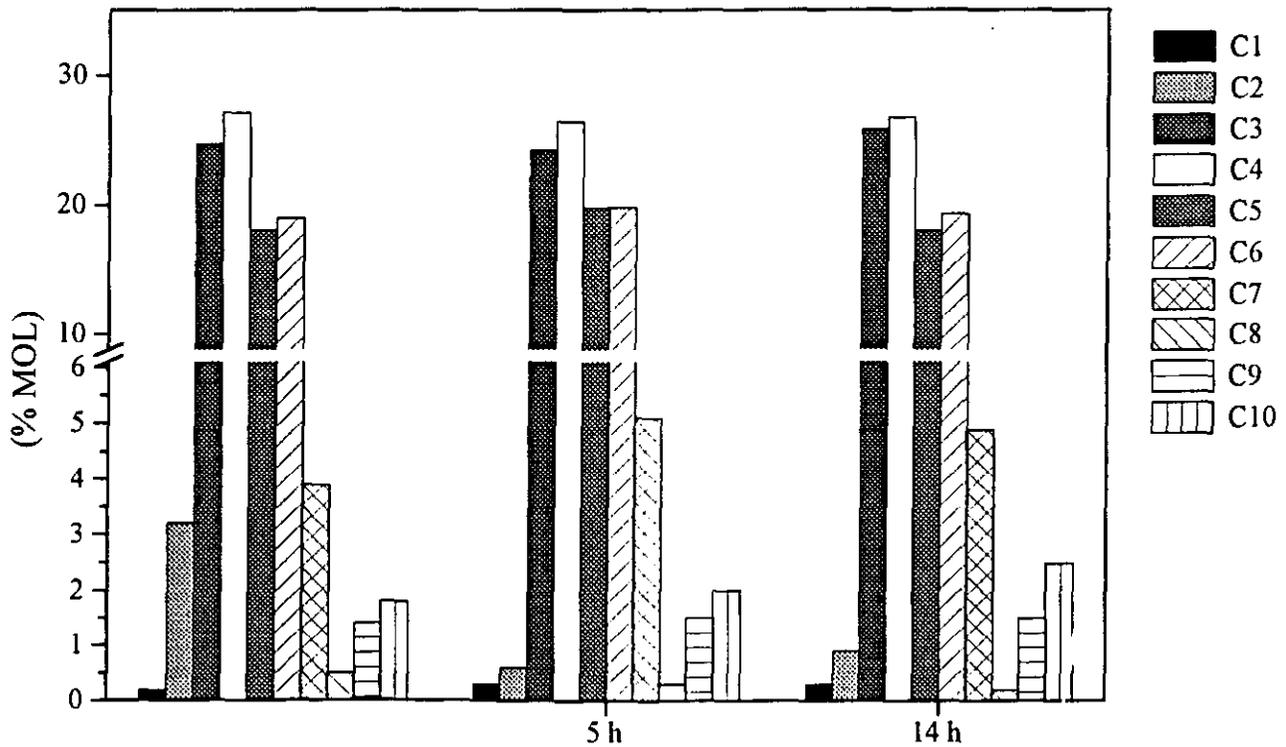
DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.37: Influencia de la temperatura de secado: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.38: Influencia del tiempo de secado: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

presentan los resultados obtenidos al modificar algunas de las variables tales como temperatura, velocidad de calefacción y tiempo, de la etapa de calcinación en la preparación de estos catalizadores Ni/HZSM-5.

- Temperatura

Para estudiar el efecto que ejerce la temperatura de calcinación sobre los parámetros de la reacción de hidroisomerización, se realizó una serie de experimentos con catalizadores preparados con temperaturas de 300, 450, 550 y 650°C de esta etapa, tabla 5.8 y 5.9, así como un experimento con un catalizador en el cual se suprimió la etapa de calcinación del catalizador.

En la figura 6.39 se presentan los valores de los parámetros de reacción así como la distribución de productos de estos catalizadores. Puede observarse que la conversión total presenta un máximo a la temperatura de calcinación de 450°C coincidiendo con un mínimo para la selectividad hacia isómeros del n-decano. De 300 a 450°C, la conversión total presenta un aumento brusco, mientras que a temperaturas superiores a 450°C decrece ligeramente. La selectividad hacia isómeros de n-decano muestra una tendencia exactamente contraria a la conversión total y la selectividad hacia isómeros de 6 o mas átomos de carbono disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de calcinación.

Así mismo el catalizador sin calcinar presenta unos parámetros de reacción similares, aunque ligeramente inferiores, a los correspondientes al catalizador calcinado a 300°C.

Por otra parte, la distribución de productos de estos catalizadores es bastante similar, destacando el aumento en la proporción de hidrocarburos de seis átomos de carbono a medida que la temperatura de calcinación aumenta.

A fin de comprobar si las variaciones producidas en las dos funciones presentes en el catalizador, durante la etapa de calcinación, justificaban los resultados en la reacción de hidroisomerización de n-decano, se emplearon técnicas de caracterización tales como, desorción térmica programada de amoníaco, reducción térmica programada (TPR), así como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), cuyos resultados se muestran a continuación.

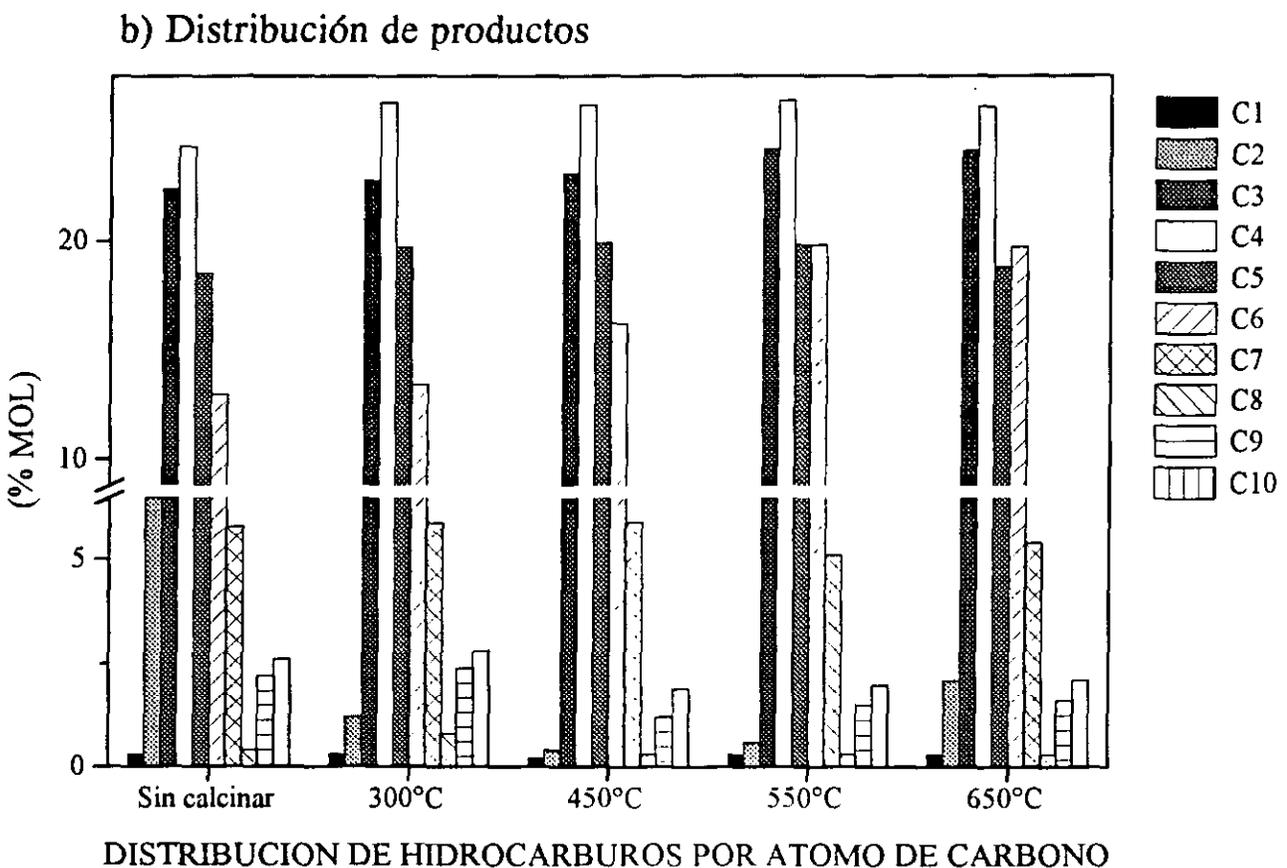
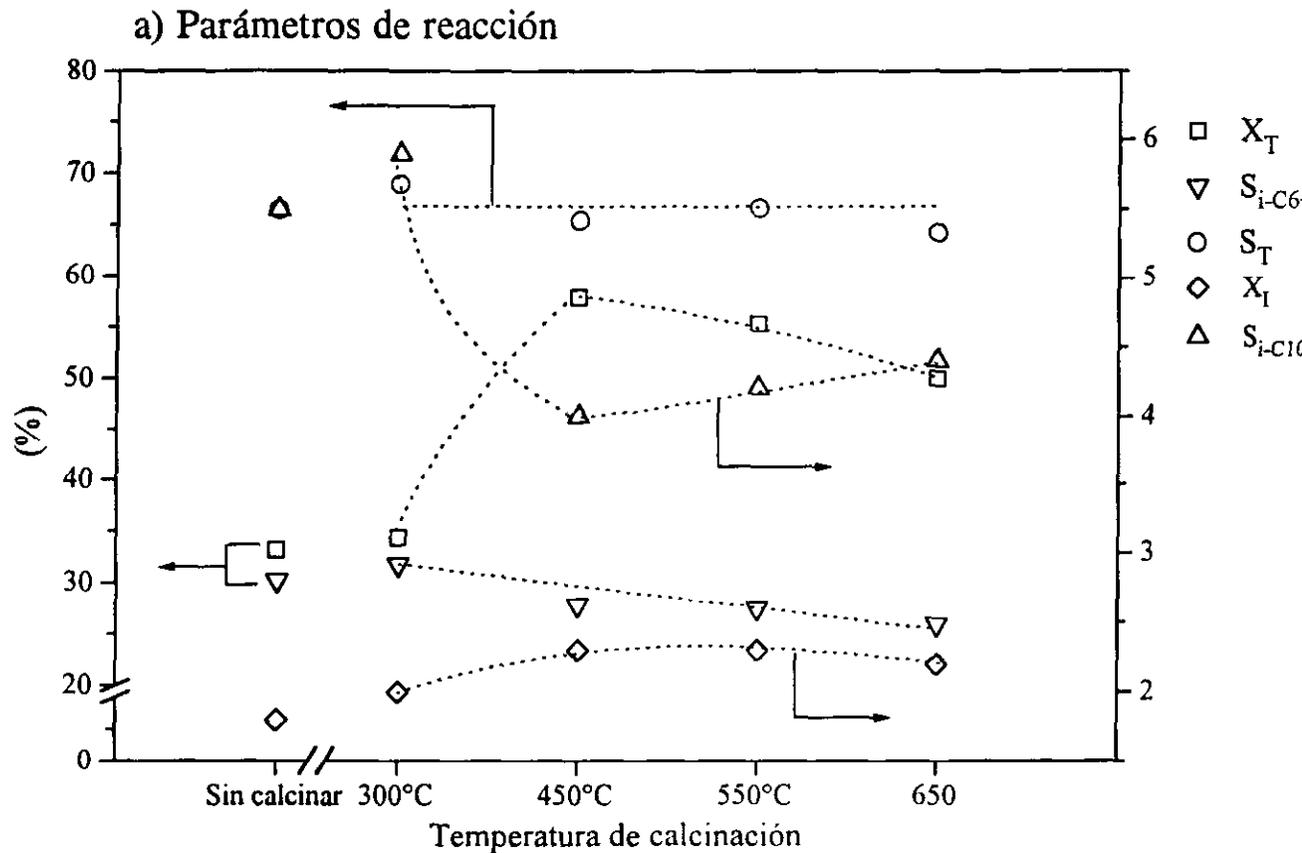
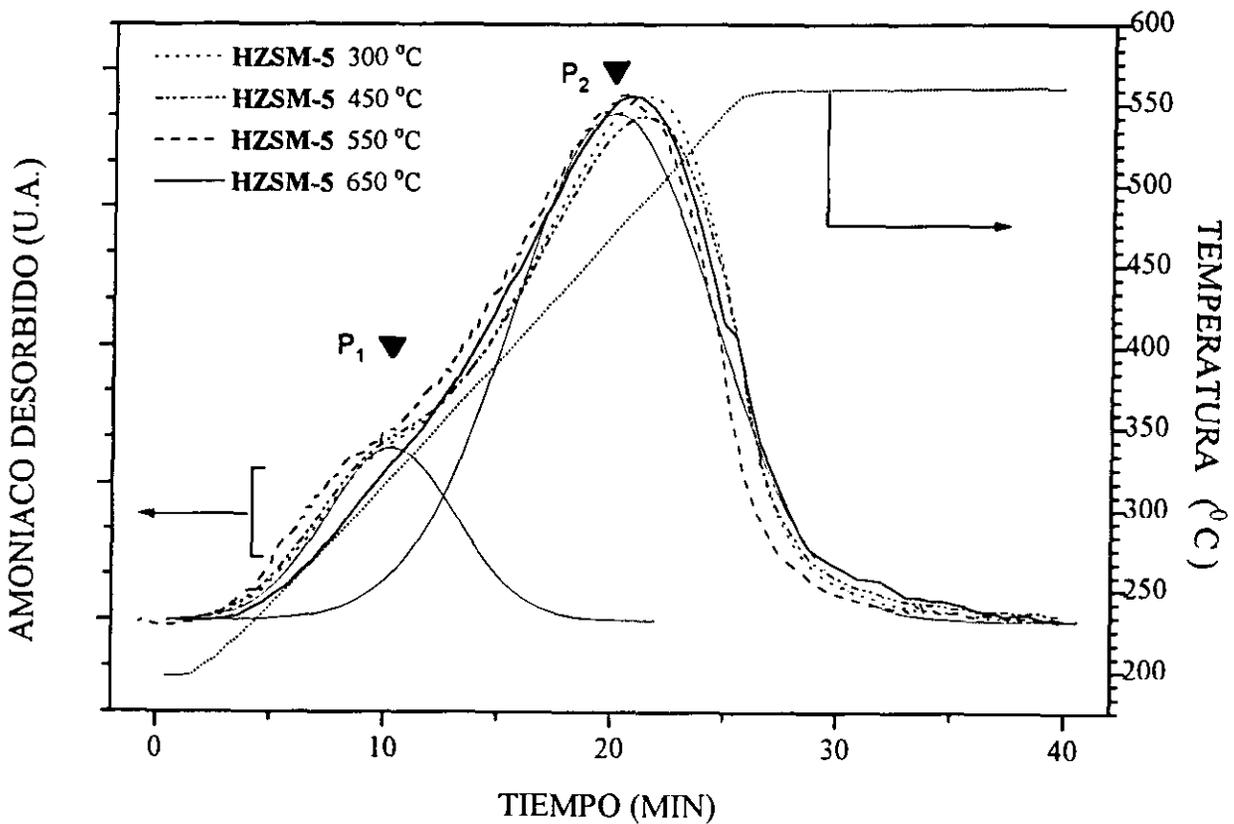


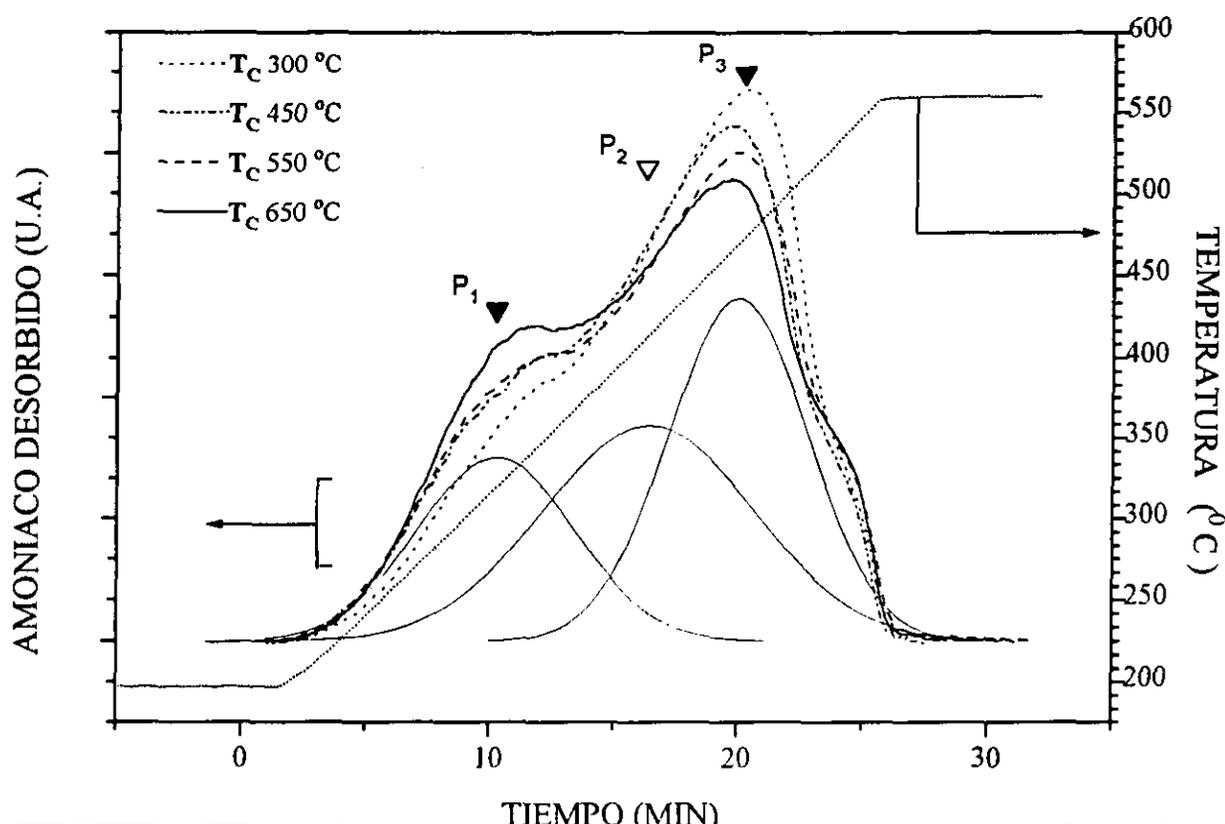
Figura 6.39: Influencia de la temperatura de calcinación: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

En las figuras 6.40 y 6.41 se presentan los perfiles de la desorción de amoníaco (TPD) correspondientes a la zeolita HZSM-5 calcinada a distintas temperaturas y a los catalizadores, respectivamente, indicándose en cada caso, la cantidad total de amoníaco desorbido por gramo de zeolita (A_z), las temperaturas (T_i) y tanto por ciento del área total (A_i) que corresponden a los picos obtenidos por deconvolución de los perfiles.



TEMPERATURA CALCINACION	$P_1(\%)$ $T_1 = 322^\circ\text{C}$	$P_2(\%)$ $T_2 = 469^\circ\text{C}$	A_z meq/g
300°C	13,2	85,8	0,51
450°C	13,7	84,3	0,54
550°C	22,9	77,1	0,52
650°C	9,7	80,3	0,53

Figura 6.40: Perfiles de desorción de amoníaco de la zeolita HZSM-5 calcinada a diferentes temperaturas



CATALIZADOR	P ₁ %	P ₂ %	P ₃ %	A _Z
	T ₁ = 322 °C	T ₂ = 415 °C	T ₃ = 469 °C	mcq/g
E1	20,7	41,1	38,2	0,54
E2	35,7	30,3	34,0	0,49
E3	37,9	24,7	37,4	0,49
E4	42,4	23,7	33,9	0,49

Figura 6.41: Perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores preparados con diferentes temperaturas de calcinación

Como puede observarse, los perfiles de desorción de la zeolita HZSM-5 calcinada a diferentes temperaturas son similares, apareciendo dos picos de desorción, el primero a 322 °C y el segundo a 469 °C. En cuanto a los perfiles de desorción de amoníaco (TPD) de los catalizadores (Figura 6.41), se observa la aparición de tres picos de desorción, dos de ellos (322 °C y 469 °C) coincidentes con los de la zeolita en forma ácida y un tercer pico que aparece a la temperatura de 415 °C. Según lo anteriormente expuesto, la incorporación de Ni a la zeolita HZSM-5 conlleva una modificación en la

distribución de la acidez de los catalizadores respecto a la zeolita sin metal. Aparece un pico de desorción a 415°C, cuya contribución a la acidez total disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. Así mismo, el área del pico de desorción que aparece a 322°C (correspondiente a los centros ácidos más débiles) aumenta al hacerlo la temperatura de calcinación.

Estos resultados pueden atribuirse a la deshidroxilación de los centros ácidos, formándose centros ácidos más débiles, hecho observado ya en trabajos anteriores (*Uguina y col., 1991*). Por otro lado, la calcinación afecta a la distribución de la fuerza ácida de la zeolita, aumentando la fortaleza de los centros ácidos, dándose por tanto dos fenómenos contrapuestos: aumento inicial del número de centros ácidos y deshidroxilación progresiva de los mismos, formándose centros ácidos más débiles.

En la tabla 6.5, se indican las especies metálicas y proporción relativa de cada una de ellas, así como la proporción de nitrógeno, obtenidas de los análisis XPS llevados a cabo en los catalizadores en los que se ha modificado la temperatura de calcinación.

Tabla 6.5: Proporciones relativas de las especies metálicas de Ni y de nitrógeno, existentes en los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas, obtenidas por XPS

TEMPERATURA DE CALCINACION	300°C	450°C	550°C	650°C
N	0,4	-	-	-
Ni(OH) ₂	33%	32%	30%	21%
NiO	67%	61%	63%	65%
Ni ₂ O ₃	-	7%	7%	14%

En primer lugar, se puede observar que el compuesto precursor de la función metálica Ni(NO₃)₂ se descompone completamente en los catalizadores calcinados a 450°C, 550°C y 650°C, ya que no aparece ningún pico relativo al nitrógeno, en tanto que en el catalizador calcinado a 300°C aparece un pico relativo al nitrógeno, que supone un contenido de este elemento de un 0,4% en peso,

como NH_3 y NO_2^- (15%) fundamentalmente. Por otra parte existen tres especies metálicas diferentes, Ni_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiO , variando la proporción de cada una de ellas en función de la temperatura de calcinación. En el catalizador calcinado a 300°C aparecen solamente dos especies metálicas, NiO y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lo que estaría de acuerdo con lo descrito por algunos autores (*Hill y col., 1949; Bartholomew y col., 1976*), según los cuales la reacción de formación de Ni_2O_3 tiene lugar alrededor de 400°C . La proporción de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, ya que esta especie puede intervenir en reacciones de deshidroxilación (*Kung, 1989*).

En la figura 6.42 se presentan los TPR de estos catalizadores de la forma consumo de hidrógeno frente a temperatura de reducción. Se observa claramente que la temperaturas de los picos de reducción aumentan al hacerlo la temperatura a la que se calcina la muestra, lo que implica una mayor dificultad para reducir el metal.

Este hecho puede deberse (*Bartholomew, 1976, Afzal y col., 1993*) a que temperaturas de calcinación, previas a la reducción, progresivamente mayores originan menor reducibilidad del níquel a su estado metálico.

En el caso de zeolitas hay autores que consideran la formación de aluminatos y de distintas especies metálicas del tipo $\text{Ni}(\text{OH})^+$, intercambiado en los centros Brönsted (*Hoang y col., 1994*), responsables de las altas temperaturas de reducción. Hay que tener en cuenta además que la reducibilidad de un ión metálico depende de su localización, pudiendo originarse el fenómeno SMSI (*Strong Metal Support Interaction*), que consiste en la migración de pequeñas partículas del soporte reducido hacia la superficie metálica, bloqueando ésta y afectando el entorno electrónico de los átomos metálicos.

El conjunto de reacciones que puede tener lugar en las etapas de calcinación y reducción se muestra en la figura 6.43. Así durante la etapa de calcinación, la descomposición del nitrato podría tener lugar en varias etapas consecutivas, con pérdida primero del agua de hidratación, formación de nitrito y finalmente formación del óxido. Así mismo en bibliografía se describe que la formación de Ni_2O_3 puede tener lugar en torno a 400°C . Debido a que los análisis por XPS muestran la presencia de níquel en forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, también podría producirse la deshidroxilación de esta especie para dar lugar tanto al NiO como al Ni_2O_3 .

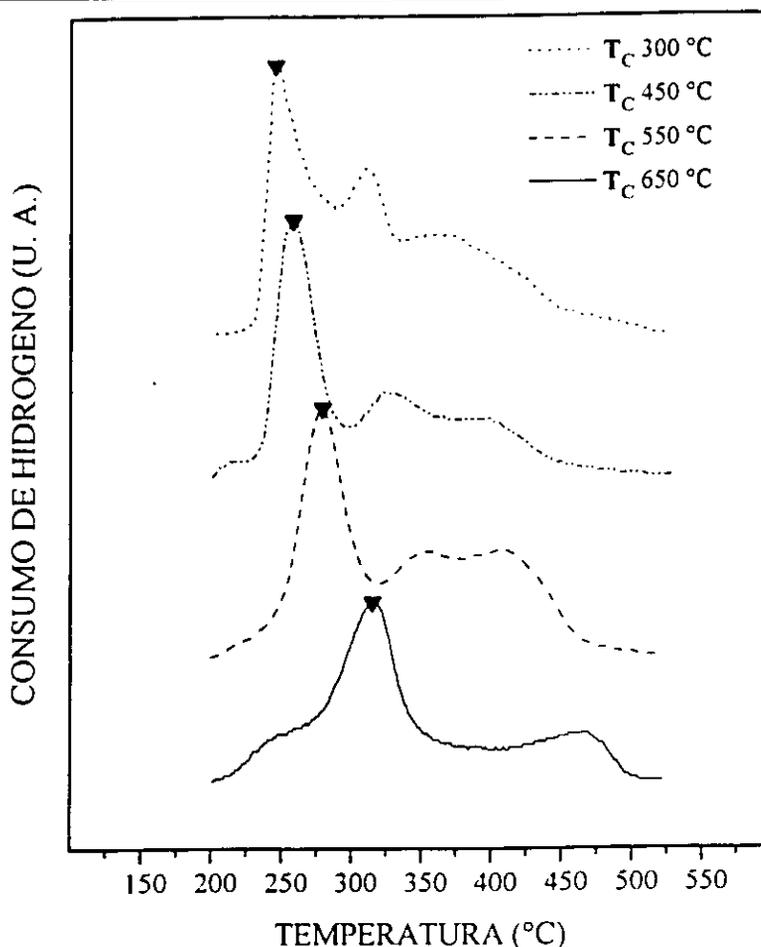


Figura 6.42: Perfiles de reducción de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas

En cuanto a la etapa de reducción, las reacciones que cabe esperar serían las correspondientes a la hidrogenación de las especies existentes. Si el nitrato no se ha transformado totalmente en la etapa de calcinación, la hidrogenación tendría lugar sobre éste, siendo el conjunto de reacciones fuertemente exotérmico, tal y como se describe en bibliografía. Así mismo sería posible la reducción tanto de las especies intermedias de la descomposición como del nitrito de níquel.

Si la transformación del nitrato se ha completado en la etapa de calcinación, la reducción tiene lugar sobre las distintas especies metálicas originadas, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_2O_3 y NiO . Finalmente, en bibliografía se describen reacciones de desproporción o de oxidación-reducción entre especies de Ni^0 y Ni^{2+} en presencia de hidrógeno, para dar lugar a compuestos del tipo $\text{Ni}(\text{H}_2)^+$, donde el níquel tiene valencia uno.

Por tanto, las especies metálicas que existen en los catalizadores calcinados varían en función de la temperatura de calcinación. Cuando se elimina la etapa de calcinación, el precursor de la función metálica $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pasa directamente a níquel metálico en la etapa de reducción, siendo el conjunto

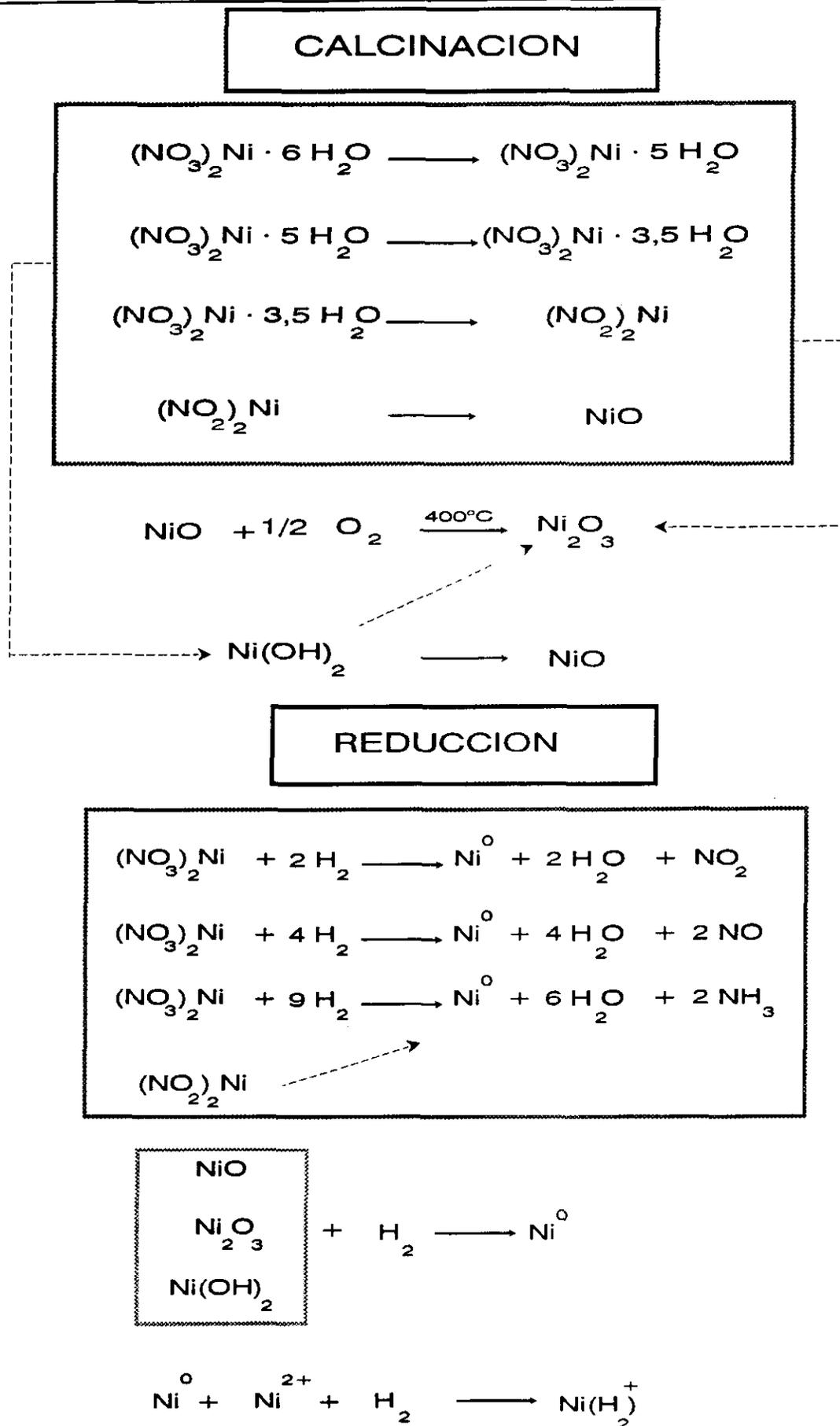


Figura 6.43: Esquema de las reacciones que pueden tener lugar en las etapas de calcinación y reducción

de reacciones que tiene lugar fuertemente exotérmico. Esto provoca la sinterización del metal lo que conduce a menores dispersiones y por tanto a menores valores de conversión. Las partículas metálicas de mayor tamaño favorecen sin embargo el fenómeno de spillover, que conlleva mayores selectividades a isómeros de n-decano. Además, un aumento en la temperatura de calcinación supone por un lado el descenso de la fortaleza de los centros ácidos como se ha observado en los TPD, y por otro un aumento de la temperatura necesaria para llevar a cabo la reducción, tal y como muestran los TPR.

Los resultados de reacción pueden explicarse según todo lo anteriormente expuesto, de la siguiente manera: el valor máximo de conversión obtenido para la temperatura de calcinación de 450°C se debe posiblemente a un valor máximo de dispersión metálica. A temperaturas superiores ésta resulta inferior debido a fenómenos de sinterización y por debajo de esta temperatura la reducción de las especies metálicas existentes, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$, y máxima proporción de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, debe originar menores dispersiones similares a la del catalizador sin calcinar.

- Velocidad de calefacción

A fin de determinar la influencia que ejerce la velocidad de calefacción durante la etapa de calcinación en la actividad de los catalizadores preparados, se realizaron cuatro experimentos comparativos para temperaturas de calcinación de 300°C y 450°C y velocidades de calefacción brusca y de 2°C/min, tabla 5.9. En la figura 6.44 se recogen los valores de los parámetros de reacción para estos catalizadores.

Se puede observar que para una temperatura de calcinación de 300°C, la conversión total desciende al pasar de una velocidad de calefacción de 2°C/min a calefacción brusca, en tanto que las selectividades a isómeros aumentan ligeramente. Por otra parte, en los catalizadores calcinados a 450°C la conversión total se mantiene y las selectividades a isómeros disminuyen en los catalizadores calcinados con calefacción brusca, respecto al calcinado a 2°C/min.

El distinto efecto de la velocidad de calefacción en función de la temperatura de calcinación se puede explicar, de acuerdo con lo visto anteriormente, de la siguiente manera: a 300°C la descomposición del nitrato de níquel no es completa con lo que el empleo de una velocidad de calefacción mas lenta supone mayores tiempos de tratamiento y por tanto mayor extensión de la

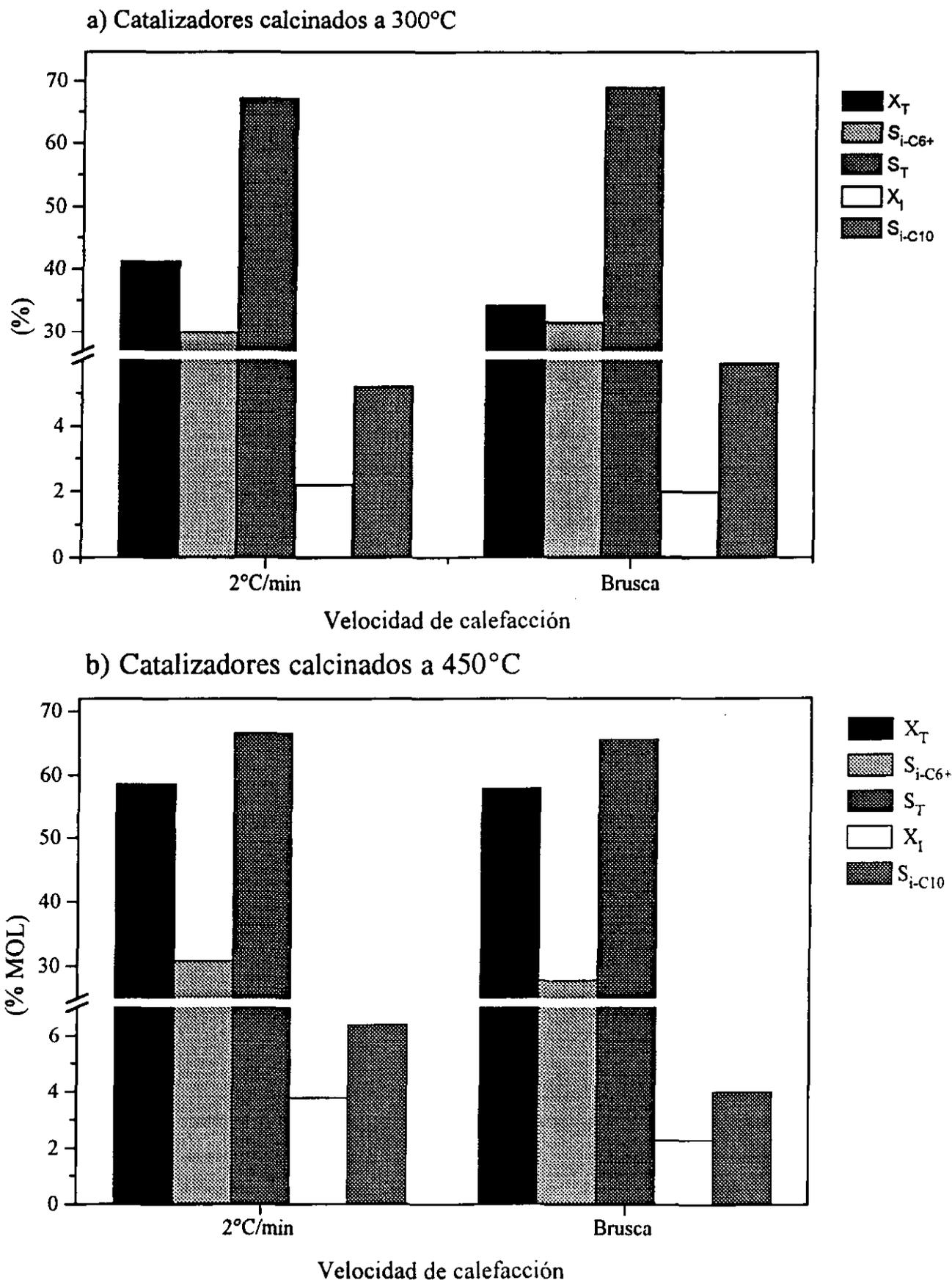


Figura 6.44: Influencia de la velocidad de calefacción en la etapa de calcinación sobre los parámetros de reacción: a) $T_c = 300^\circ\text{C}$, b) $T_c = 450^\circ\text{C}$

reacción de descomposición, teniendo el mismo efecto que la temperatura de calcinación sobre la conversión. A una temperatura de 450°C, la descomposición del nitrato se ha completado, la conversión total no se ve afectada por la diferente velocidad de calefacción, sin embargo el empleo de una velocidad de calefacción de 2°C/min, implica mayor intensidad del tratamiento y por tanto mayor grado de sinterización, lo que explica que el valor de las selectividades a isómeros sea superior en este caso.

- Tiempo

Para conocer la influencia del tiempo de calcinación, en la figura 6.45 se han representado los parámetros de reacción y distribución de productos correspondientes a los catalizadores calcinados a 300°C durante 2, 5 y 14 horas respectivamente, tabla 5.9, observándose un incremento de la conversión total conforme aumenta el tiempo de calcinación y un descenso progresivo de la selectividad hacia isómeros de n-decano en tanto que la selectividad hacia isómeros de seis o más átomos de carbono se mantiene prácticamente constante. El aumento del tiempo de calcinación parece tener el mismo efecto que el aumento de temperatura en esta etapa.

De todo lo anterior se deduce que la etapa de calcinación tiene una gran influencia en la preparación de catalizadores bifuncionales. Según algunos autores (*Reagan y col., 1981*), en catalizadores preparados con complejos amoniacales de Pt y zeolita, existe un valor máximo de dispersión metálica que se obtiene próximo a la mínima temperatura necesaria para lograr la descomposición del precursor metálico en unas condiciones de calcinación dadas. Por debajo de ella, el compuesto precursor no se descompone, y superando ésta se favorecen fenómenos de sinterización y reacciones sólido-sólido, encapsulación del metal en el soporte, envenenamiento del metal por impurezas, transferencia electrónica metal-soporte, SMSI, que reducen la dispersión y la reducibilidad de las especies metálicas.

En el caso de los catalizadores bifuncionales Ni/HZSM-5 estudiados, esta temperatura mínima de calcinación se encuentra próxima a los 300°C, a la cual se produce mayoritariamente la descomposición del precursor metálico y para la que la selectividad a isómeros de n-decano resulta máxima. No obstante la combinación de los efectos originados por sinterización, especies metálicas originadas, total desaparición de aniones NO_x⁻ y acidez favorecen la conversión de n-decano cuando la etapa de calcinación se lleva a cabo a 450°C.

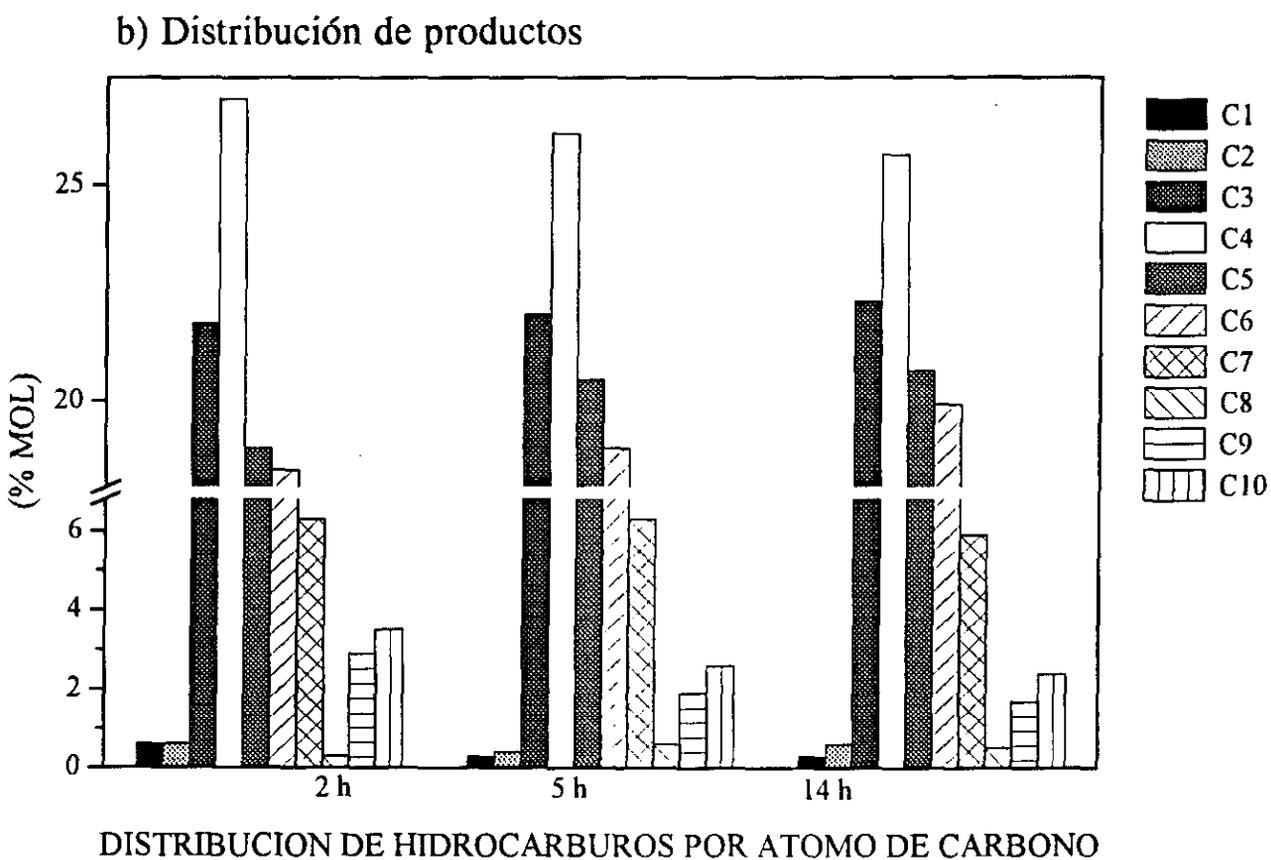
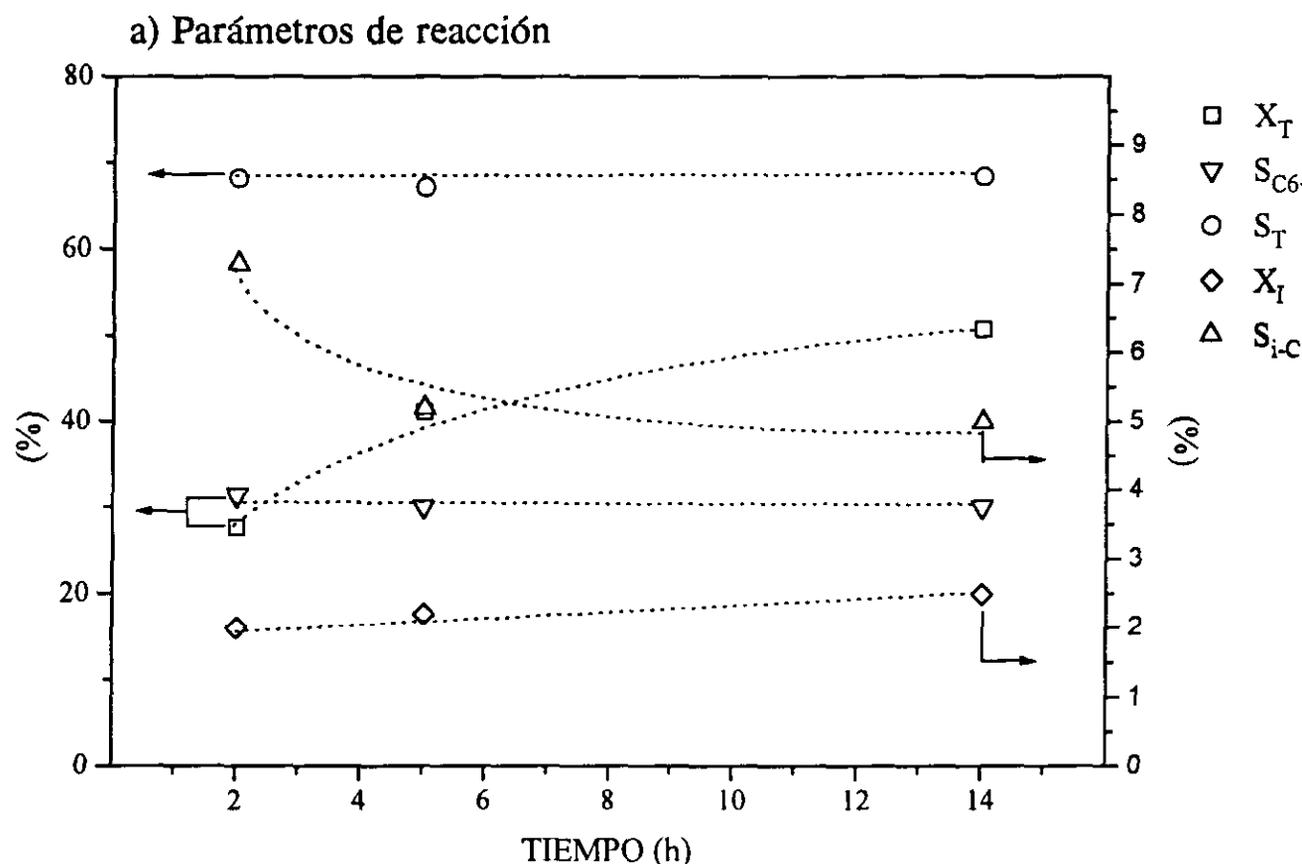


Figura 6.45: Influencia del tiempo en la etapa de calcinación: a)Parámetros de reacción, b)Distribución de productos

Por todo lo anteriormente expuesto, se seleccionaron como condiciones de la etapa de calcinación, una temperatura de 300°C, una velocidad de calefacción de 2°C/min y un tiempo de 5 horas.

iv) Selección de las condiciones de reducción

La reducción o tratamiento de activación, normalmente, se lleva a cabo, en flujo de hidrógeno y como se ha visto en el apartado anterior, puede tener lugar tanto sobre el óxido como sobre una sal metálica si se elimina la etapa de calcinación. Las variables más interesantes en esta etapa serían: temperatura, caudal de hidrógeno, tiempo y presión de reducción, estando determinada, en gran medida su influencia por las características del catalizador calcinado, es decir, de los valores de las variables seleccionadas en la etapa de calcinación.

- Temperatura

Con el fin de determinar la influencia de las condiciones de la etapa de reducción sobre la actividad del catalizador se realizaron tres experimentos a temperaturas de reducción de 300, 375 y 450°C, tablas 5.9 y 5.10. En la figura 6.46 se recogen los valores de los parámetros de reacción así como la distribución de productos obtenidos para estos catalizadores.

Puede observarse que la selectividad hacia isómeros de n-decano presenta un máximo para una temperatura de reducción de 375°C, seguido de un descenso muy acusado a temperaturas de reducción superiores. La conversión a isómeros de n-decano disminuye también para temperaturas elevadas de reducción, en tanto que la conversión total y la selectividad hacia isómeros de 6 o más átomos de carbono parecen aumentar ligeramente con la temperatura de reducción en todo el intervalo estudiado.

Los resultados experimentales pueden explicarse si consideramos que en las condiciones ensayadas, caudal de hidrógeno de 160 mlN/min y un tiempo de tres horas, una temperatura de reducción de 300°C no es suficiente para asegurar la completa reducción del óxido. Si se aumenta la temperatura de reducción a 375°C, aumenta la proporción de níquel reducido, y con ella la relación centros metálicos activos/centros ácidos y por tanto la isomerización. Sin embargo, temperaturas más elevadas provocan sinterización de la función metálica (Coughlan y col., 1991), disminuyendo dicha relación y con ella la selectividad. Además, a una temperatura de reducción de 450°C, se produce un

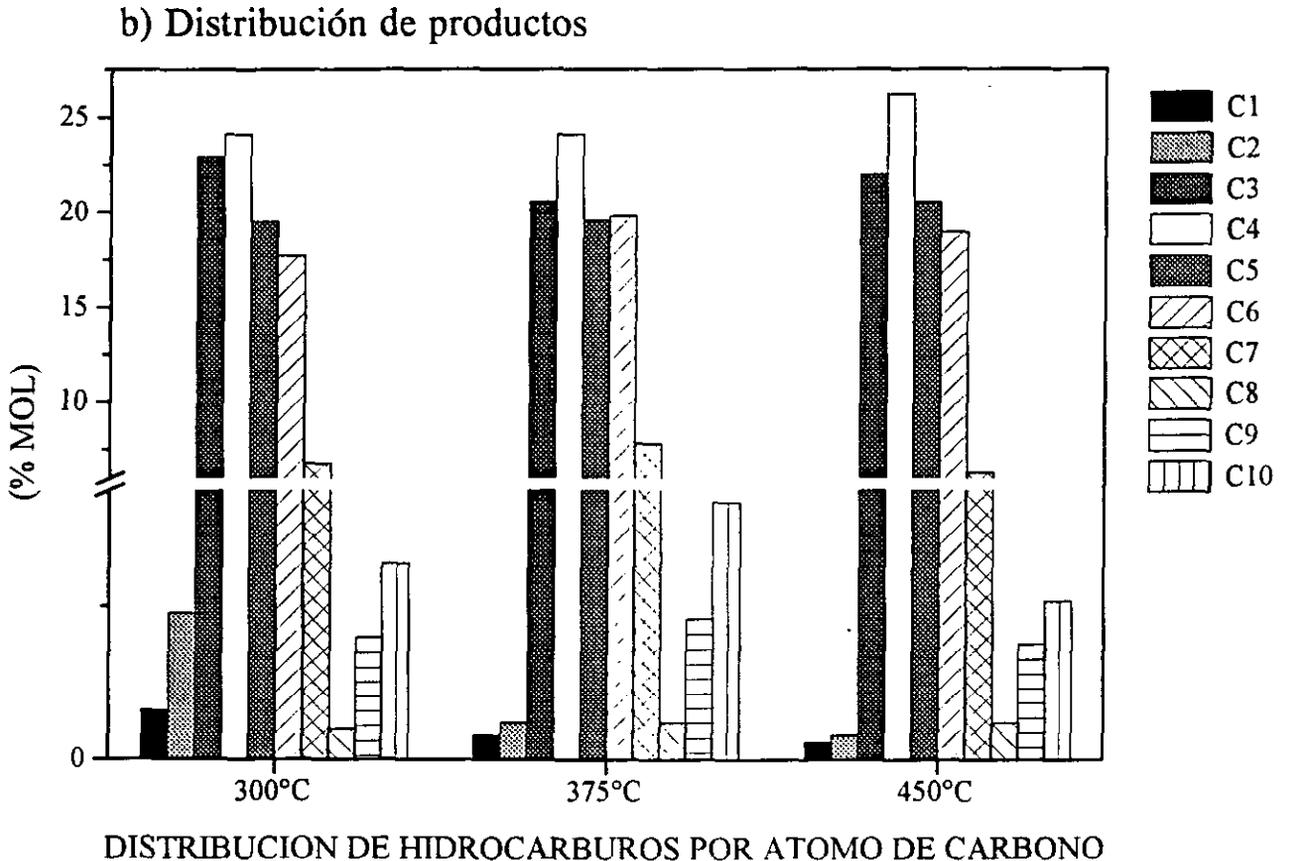
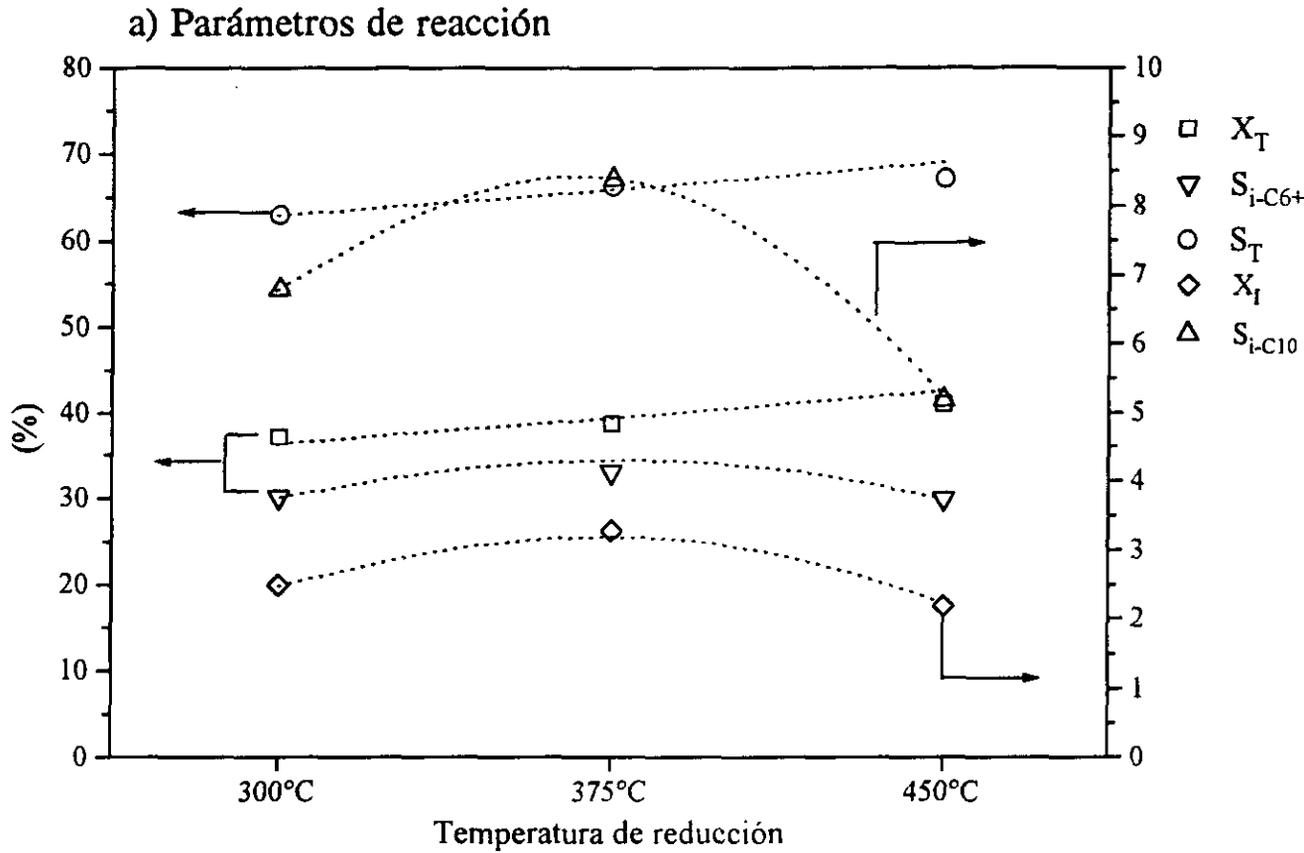


Figura 6.46: Influencia de la temperatura de la etapa de reducción: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

efecto considerable sobre la distribución de fuerzas ácidas por deshidroxilación tal y como se ha comentado en la etapa de calcinación, lo que provoca un incremento de la conversión a craqueo. En cuanto a la distribución de productos, se puede observar, que efectivamente la proporción de hidrocarburos de 6 a 10 átomos de carbono, presenta un máximo a 375°C.

Por todos estos motivos, se decidió estudiar el efecto del caudal de hidrógeno durante la reducción a temperaturas de 375°C, ya que es ésta la temperatura que da lugar a los mejores resultados de actividad catalítica, y a 300°C puesto que el valor menor de los parámetros de reacción podría ser tan solo debido a una deficiente reducción del óxido.

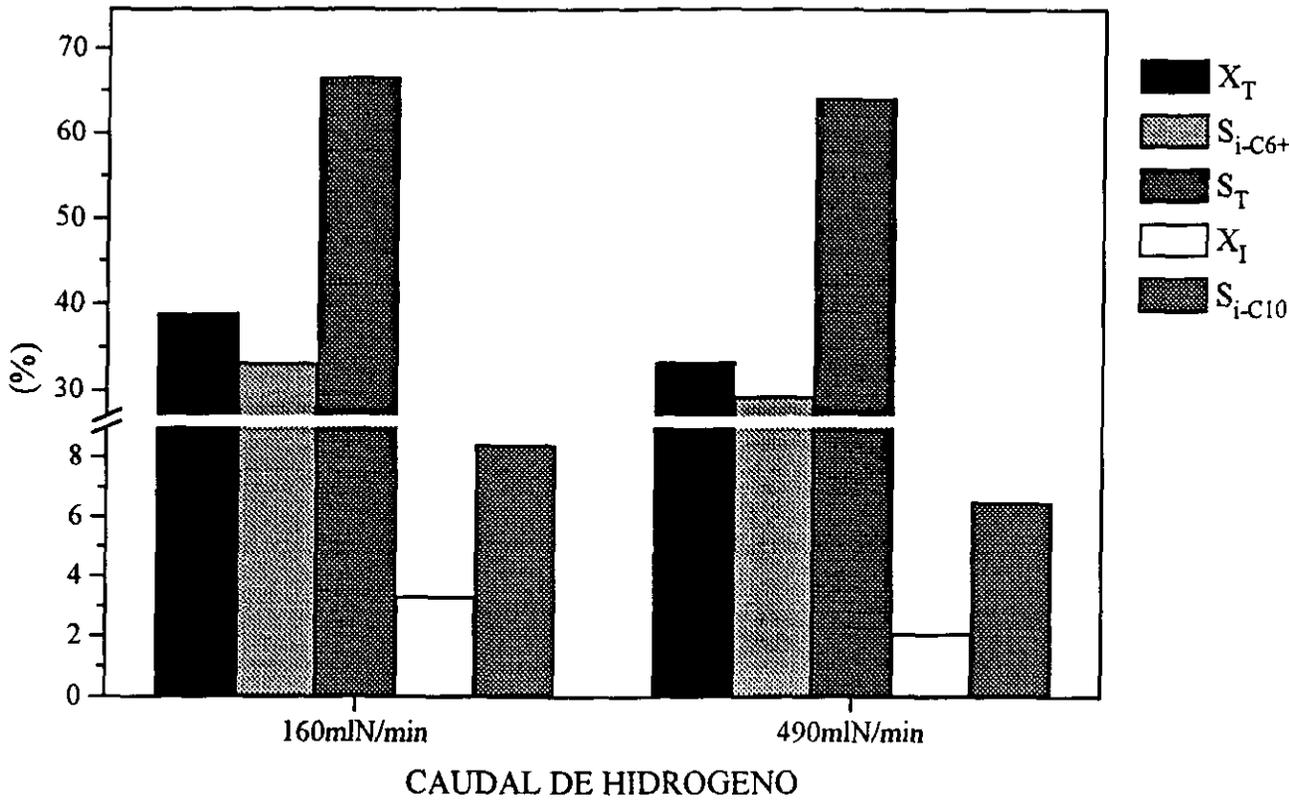
- Caudal de hidrógeno

Por los motivos indicados anteriormente, se realizaron dos experimentos con catalizadores preparados con caudales de hidrógeno durante la reducción de 160 y 490 mlN/min para la temperatura de reducción de 375°C, tabla 5.10, así como tres experimentos adicionales con catalizadores preparados a una temperatura de reducción de 300°C y caudales de 160, 490 y 2000 mlN/min, tabla 5.10. En la figura 6.47 se han representado los valores de los parámetros de reacción para estos catalizadores.

En la figura 6.47a se puede observar que para una temperatura de la etapa de hidrogenación de 375°C, todos los parámetros de reacción experimentan un ligero descenso al aumentar el caudal de hidrógeno. Sin embargo, el efecto apreciado es poco importante y por tanto la variación en los valores de los parámetros poco significativa.

Por otra parte, en los catalizadores reducidos a 300°C, figura 6.47b, el aumento inicial del caudal de hidrógeno, entre 160 y 490 mlN/min, supone un aumento de la conversión y selectividad hacia isómeros de n-decano, manteniéndose este parámetro para valores superiores del caudal de hidrógeno, 2000 mlN/min. Inicialmente, caudales de hidrógeno elevados para una temperatura de reducción de 300°C permiten conseguir una mejor reducción del óxido, ya que la reacción de reducción se ve favorecida por el aumento de presión parcial de hidrógeno en la superficie metálica (Coughlan y col., 1990). A caudales muy elevados la reducción del óxido de níquel ya es total y no se observan efectos apreciables en el comportamiento del catalizador, tal y como ocurre en el catalizador preparado con una temperatura de reducción de 375°C.

a) Catalizadores reducidos a 375°C



b) Catalizadores reducidos a 300°C

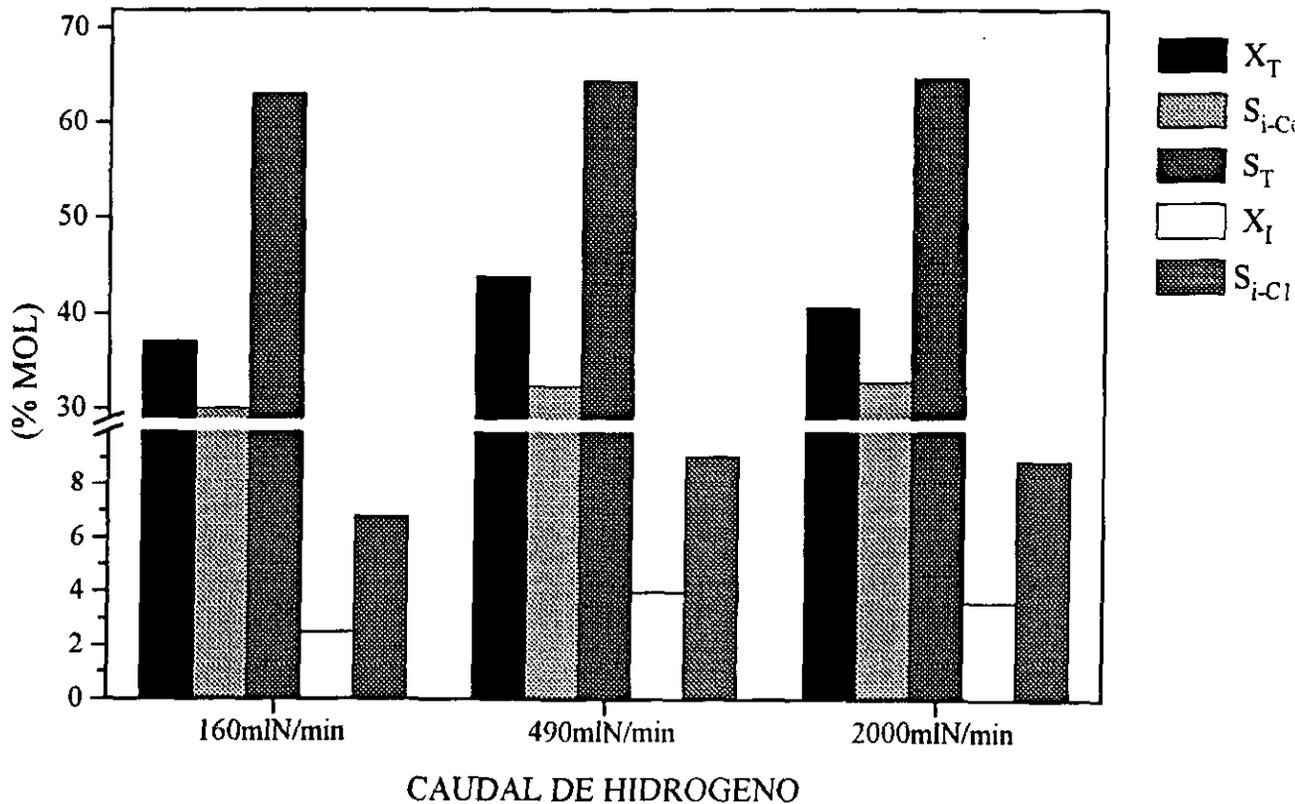


Figura 6.47: Influencia del caudal de hidrógeno en reducción sobre los parámetros de reacción: a) Catalizadores reducido a 375°C, b)Catalizadores reducido a 300°C

En la figura 6.48 se muestran las distribuciones de productos de estos catalizadores. En la figura 6.48a, se puede observar que en los catalizadores reducidos a 375°C el aumento de caudal de hidrógeno supone un ligero incremento en la proporción de isómeros de bajo peso molecular, C₁ a C₄.

Por otra parte, en la figura 6.48b, correspondiente a los catalizadores reducidos a 300°C, muestra que el aumento de caudal de hidrógeno, de 160 a 490 mlN/min, conlleva mayores proporciones de isómeros de n-decano, debido a la mayor efectividad de la etapa de reducción, mientras que la proporción de isómeros de bajo peso molecular, C₁ a C₆, disminuye, como corresponde a la disminución de la extensión de la reacción de craqueo.

De acuerdo con estos resultados se han seleccionado una temperatura de 300°C y un caudal de reducción de 490 mlN/min, para la etapa de reducción, ya que en estas condiciones se consigue una reducción efectiva del óxido de níquel, con el consiguiente efecto positivo sobre los parámetros de reacción, sin superar la temperatura de calcinación seleccionada, evitando los posibles fenómenos de sinterización.

-Tiempo

En la figura 6.49 se muestran los valores de los parámetros de reacción y distribución de productos, correspondientes a catalizadores preparados con tiempos en la etapa de reducción de 3, 6 y 12 horas en las condiciones seleccionadas anteriormente, tabla 5.10.

De los resultados experimentales se puede deducir que tiempos inferiores a 6 horas resultan insuficientes para la completa reducción del óxido, dando lugar a una menor selectividad hacia isómeros de n-decano. Por otro lado, el descenso de la conversión total, al aumentar el tiempo de reducción, podría deberse a una disminución de la dispersión metálica.

De acuerdo con esto, en las distribuciones de productos de estos catalizadores, se observa que el incremento en el tiempo de reducción de 6 a 12 horas no tiene un efecto significativo provoca un ligero aumento en la proporción de isómeros de bajo peso molecular, como consecuencia del menor número de centros metálicos, por lo que se seleccionó un tiempo para esta etapa de 6 horas.

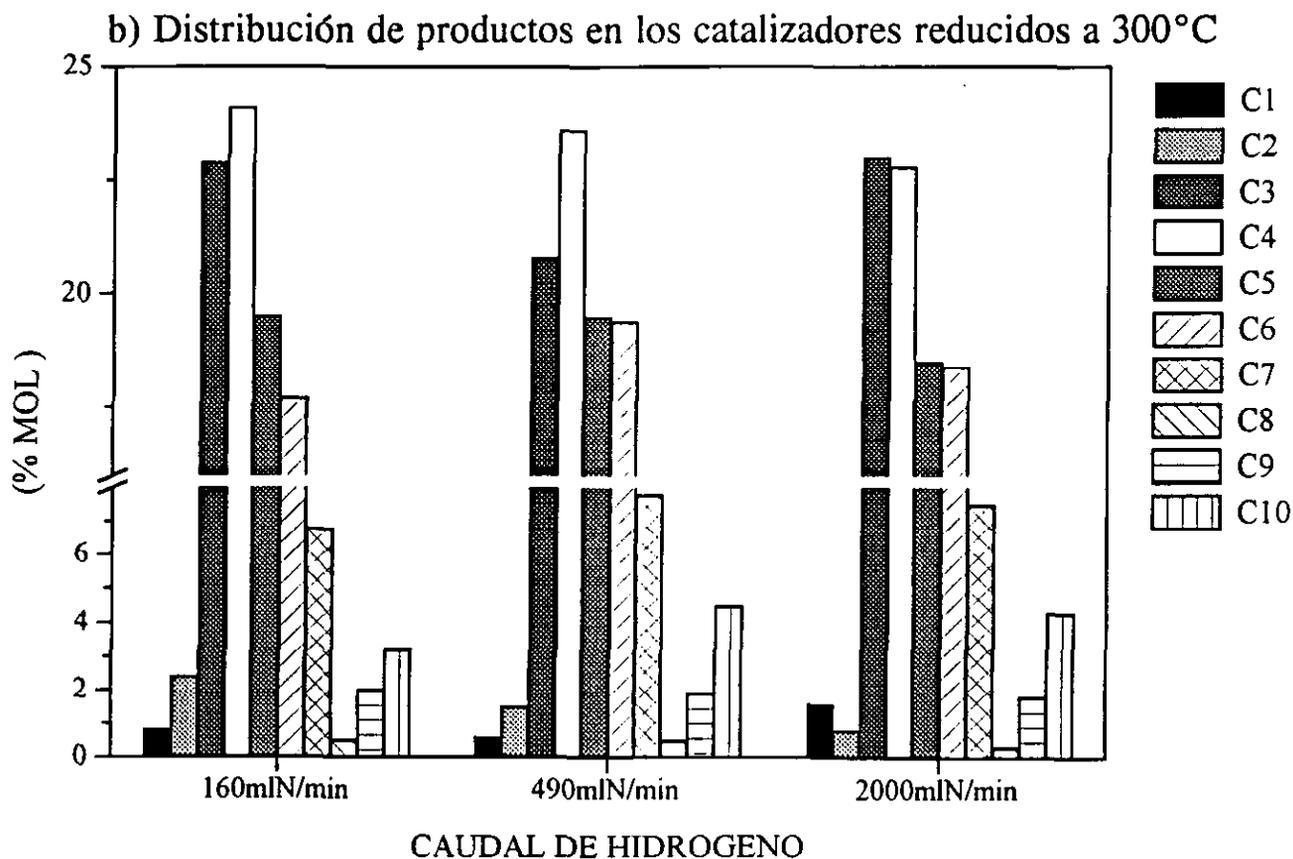
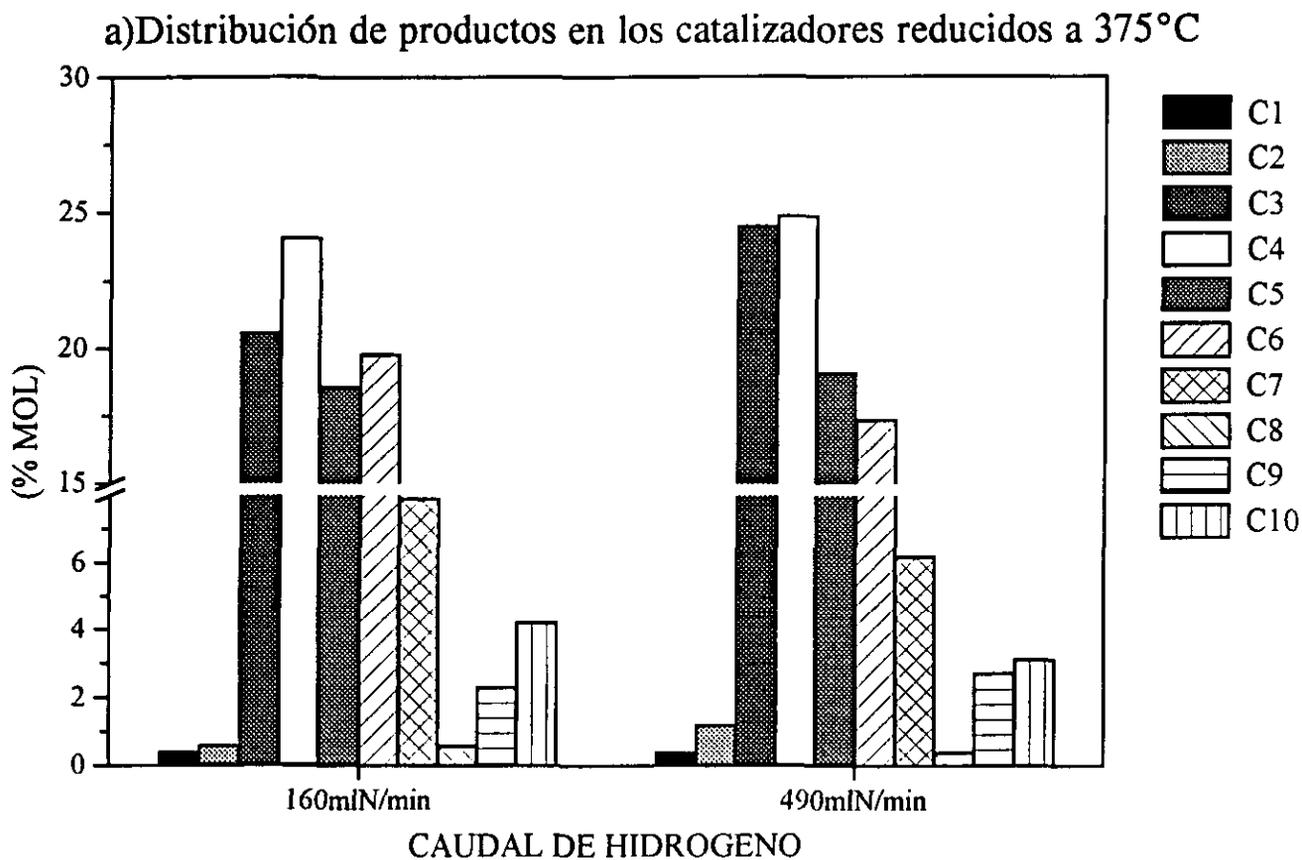
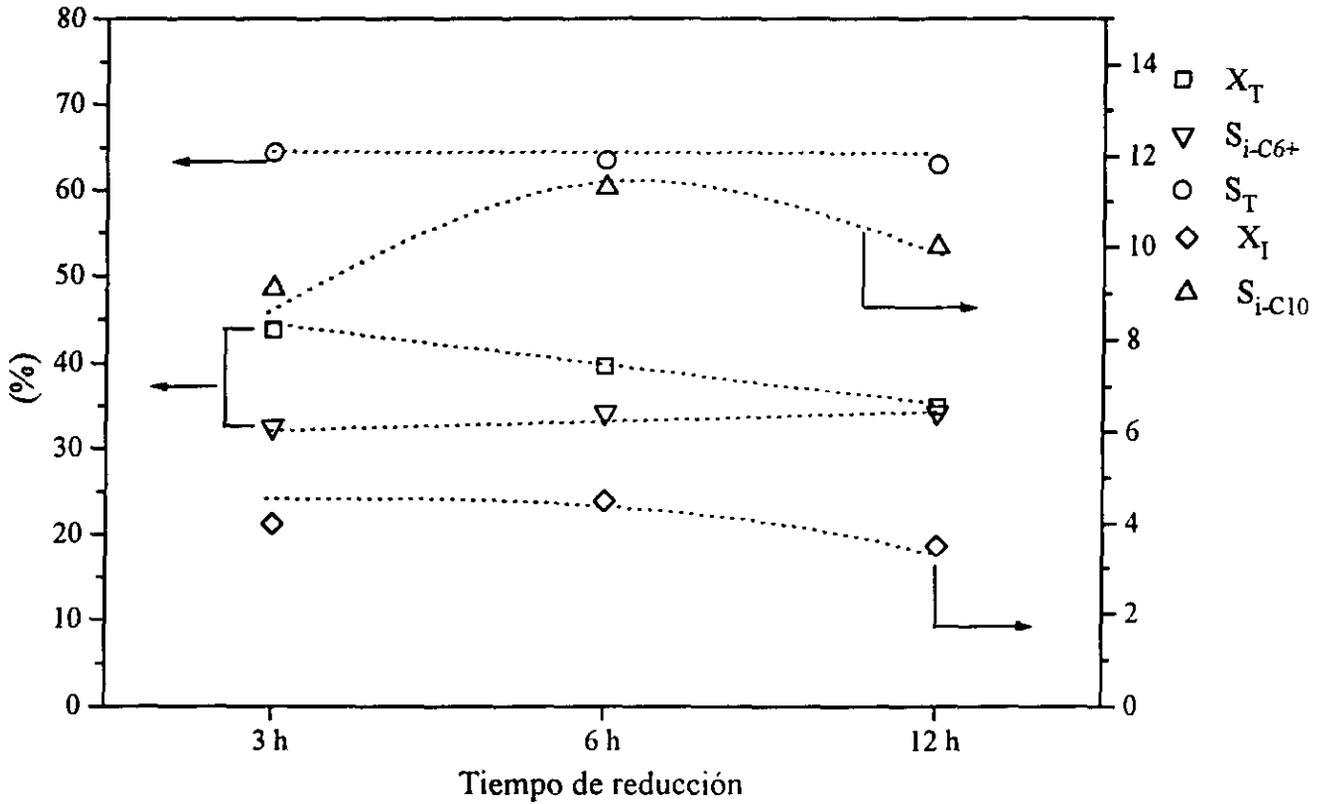
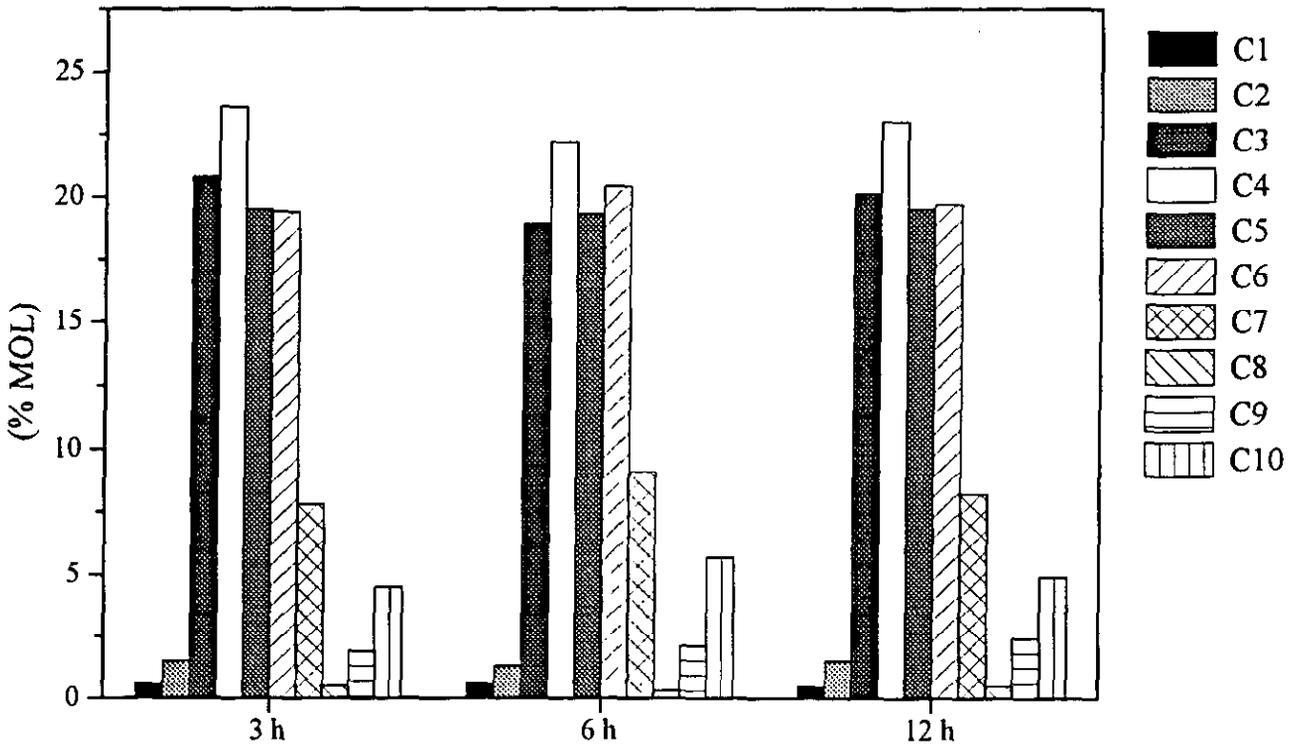


Figura 6.48: Influencia del caudal de hidrógeno en reducción sobre la distribución de productos: a)Catalizadores reducidos a 375°C, b)Catalizadores reducidos a 300°C

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.49: Influencia del tiempo de reducción: a) Parámetros de reacción, b) Distribución de productos

- Presión

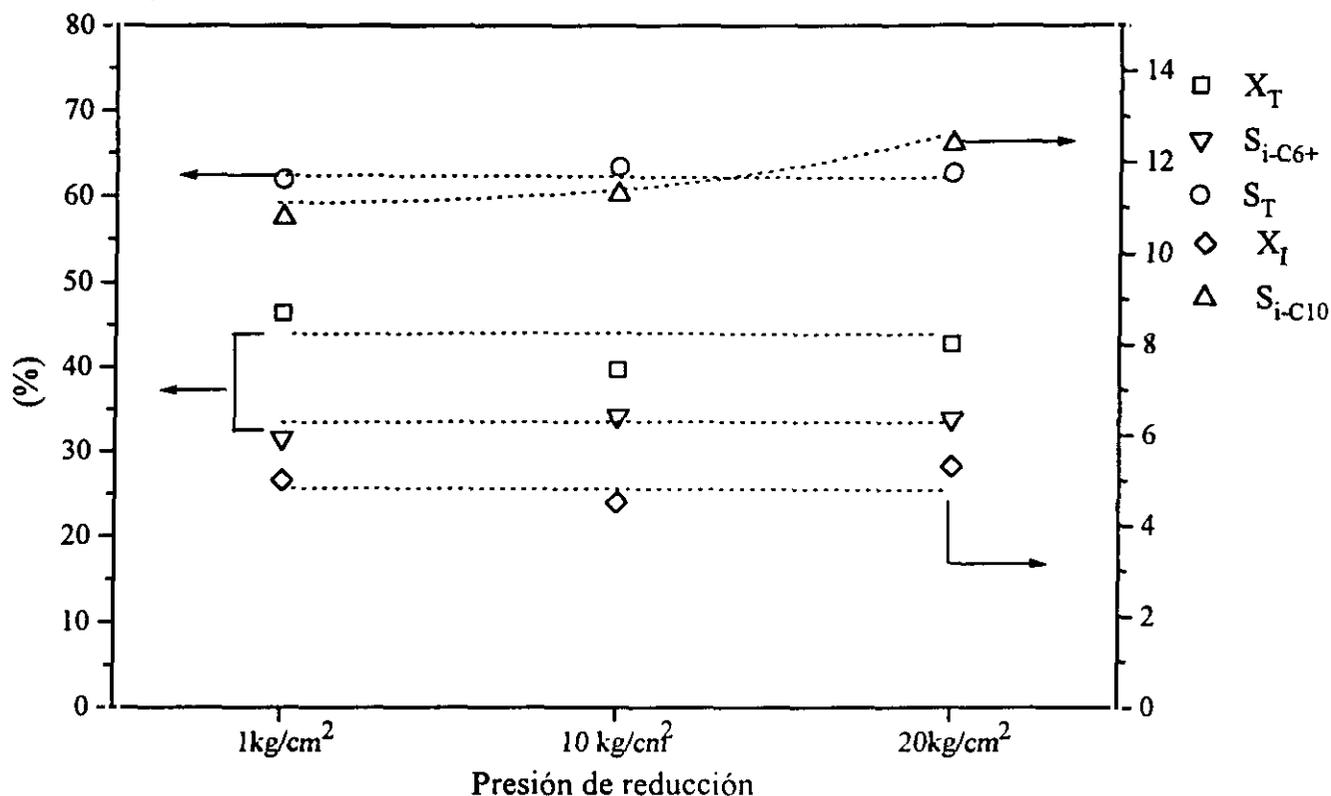
Para estudiar la influencia de la presión en la etapa de reducción se realizaron tres experimentos a una presión total de 1, 10, 20 Kg/cm², tabla 5.10, respectivamente. Los valores de los parámetros de reacción así como las distribuciones de productos se han representado en la figura 6.50. Del análisis de los mismos se deduce que, en las condiciones de reducción seleccionadas anteriormente, la influencia que ejerce la presión de reducción sobre la actividad del catalizador es poco importante, ya que las fluctuaciones apreciadas para los valores de todos los parámetros entran dentro del error experimental, excepto la selectividad hacia isómeros de n-decano que aumenta ligeramente. Las distribuciones de productos son similares en todos los casos.

De todo esto se deduce que las variables más influyentes en la etapa de reducción son la temperatura y el caudal de hidrógeno, y en menor medida el tiempo, estando las dos primeras íntimamente relacionadas. La presión no ejerce una influencia significativa cuando la etapa de reducción se lleva a cabo en las condiciones de temperatura, 300°C, caudal de hidrógeno, 490 mlN/min, y tiempo, 6 h seleccionadas.

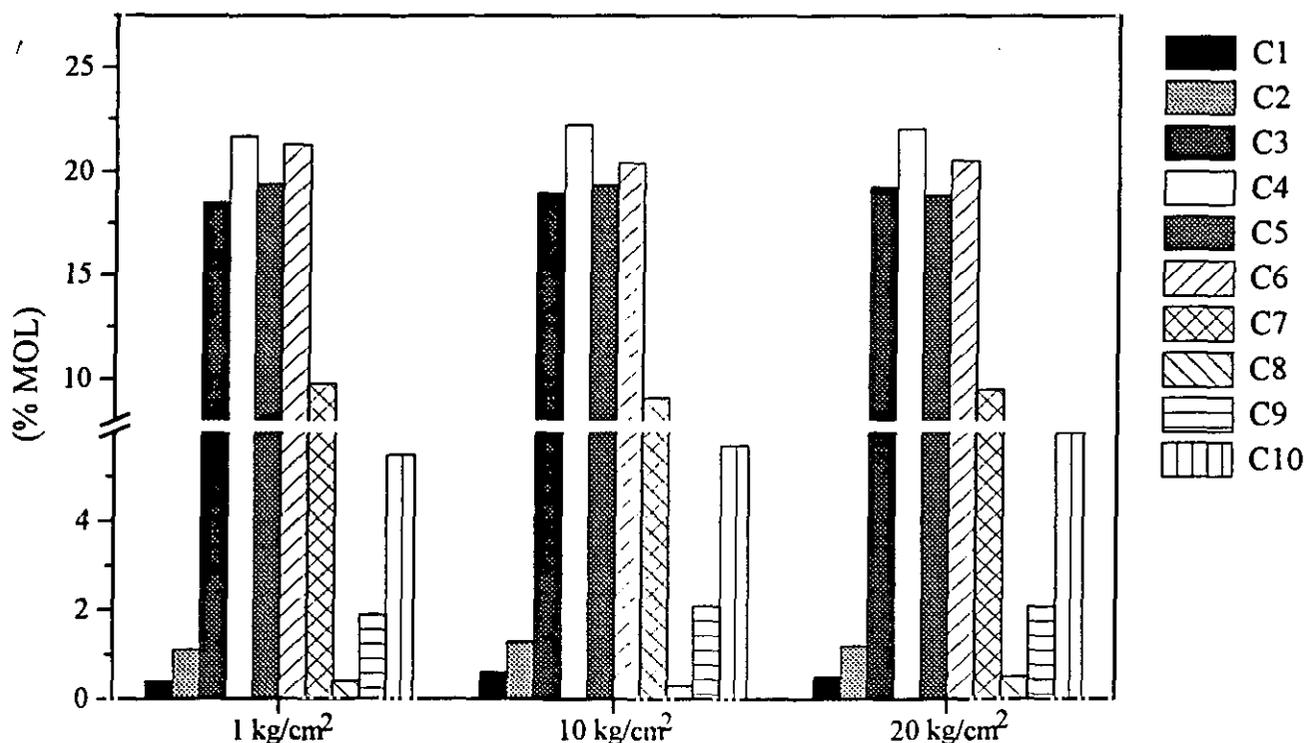
Como resumen del estudio de la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores mediante la técnica de impregnación se seleccionaron las condiciones siguientes en cada una de las etapas:

- Precursor:** Ni(NO₃)₂
Secado: T_s = 110°C
V_s = calefacción brusca
t_s = 5 h
Calcinación: T_c = 300°C
V_c = 2°C/min
t_c = 5 h
Reducción: T_h = 300°C
Q_h = 490 mlN/min
t_h = 6 h
P_h = 10 Kg/cm²

a) Parámetros de reacción



b) Distribución de productos



DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS POR ATOMO DE CARBONO

Figura 6.50: Influencia de la presión en la etapa de reducción: a)Parámetros de reacción, b)Distribución de productos

6.4.3 Relación centros metálicos/centros ácidos

Experimentalmente se ha observado que la relación entre el número de centros metálicos y ácidos, así como su dispersión relativa determinan de forma decisiva el comportamiento del catalizador. Cabe distinguir dos condiciones límite, si el número de centros ácidos es muy superior al número de centros metálicos, la etapa controlante será la de formación de los intermedios olefínicos. Por el contrario si el número de centros metálicos es muy elevado, la etapa controlante será la correspondiente a las reacciones que tienen lugar en los centros ácidos. La situación ideal en un catalizador bifuncional de hidroisomerización sería aquella en la que las dos funciones ácida e hidrogenante estuvieran perfectamente equilibradas de forma que el número de centros metálicos fuera el suficiente para asegurar que cada una de las olefinas formadas en estos centros, diera origen en un centro ácido a un isómero sin reacciones de craqueo, y que la distribución ácida fuera la adecuada para mantener la conversión lo más elevada posible. En general esto requeriría la presencia de centros ácidos próximos a los metálicos.

A fin de realizar un estudio de la influencia de la relación centros metálicos/centros ácidos sobre la actividad de los catalizadores preparados por impregnación en la hidroisomerización de *n*-decano, se realizaron tres series de experimentos para relaciones Si/Al de la zeolita de 15, 29 y 44, recogidos en las tablas 5.10 y 5.11. En cada una de estas series, se varió el contenido de metal entre 0 y 30 %. Debido a las limitaciones impuestas por la solubilidad del precursor empleado, nitrato de níquel, en agua, la impregnación de los catalizadores con un contenido del 30% de metal, se realizó en dos etapas.

En las figuras 6.51 a 6.53 se han representado los parámetros de reacción, conversión total y a isómeros de *n*-decano y selectividades a isómeros totales y a isómeros de *n*-decano, correspondientes a las tres series de catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de relación Si/Al 15, 29 y 44 respectivamente, en función del contenido de níquel.

En ellas se observa:

- Conversión total:

En los tres casos existe un máximo muy acusado para contenidos bajos de metal (< 3,5% Ni),

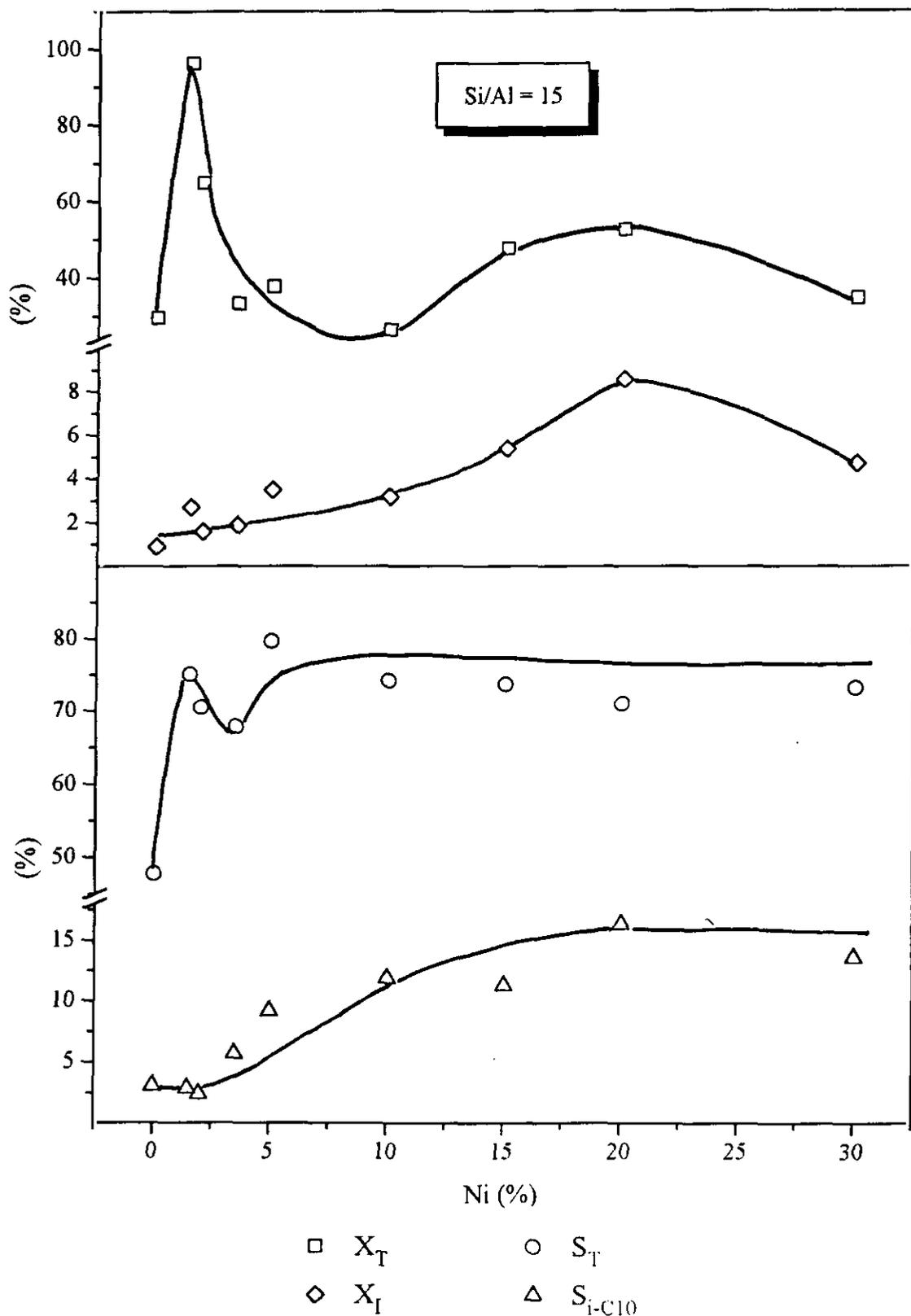


Figura 6.51: Influencia del contenido de metal en los parámetros de reacción de los catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de relación Si/Al igual a 15

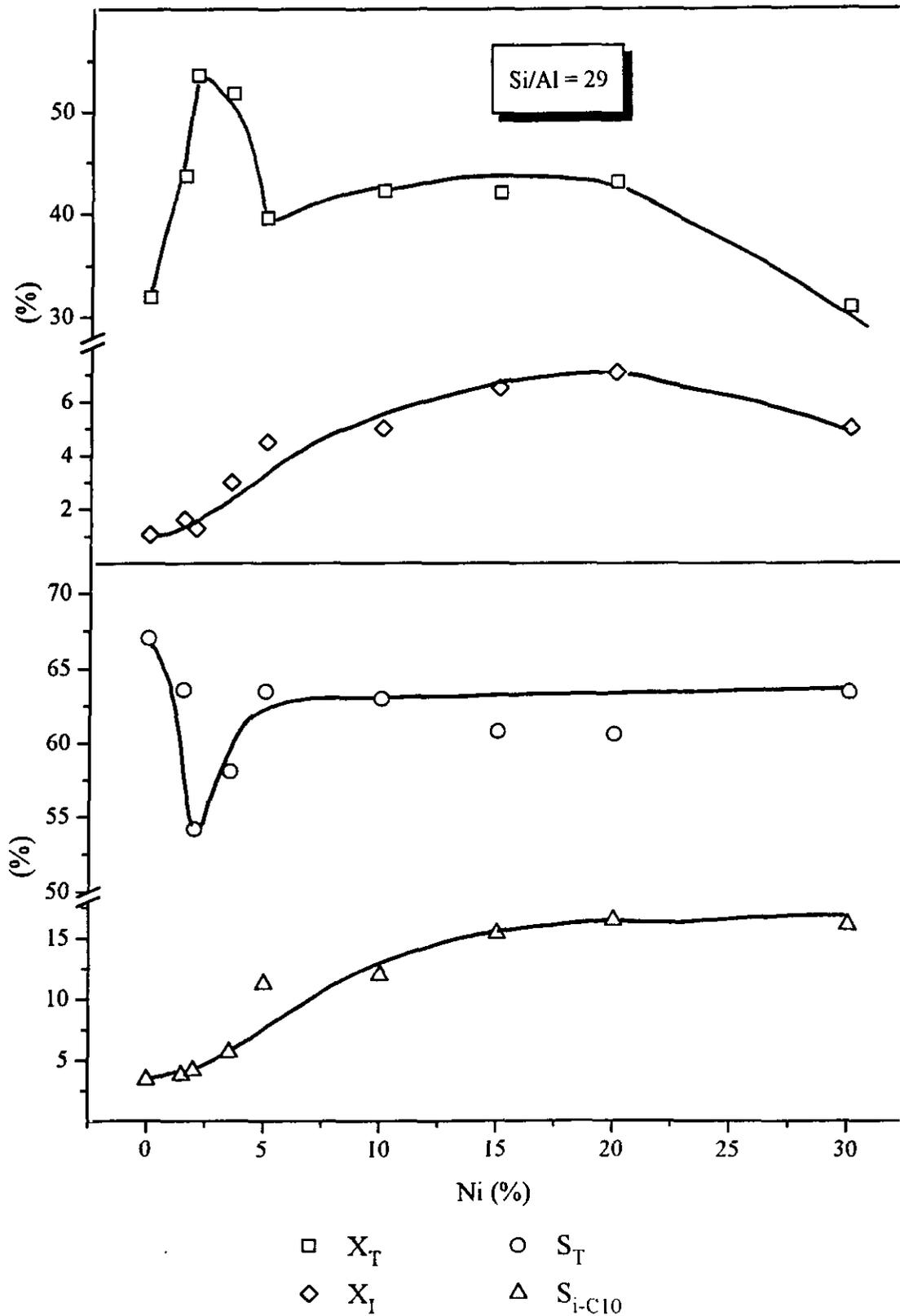


Figura 6.52: Influencia del contenido de metal en los parámetros de reacción de los catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de relación Si/Al igual a 29

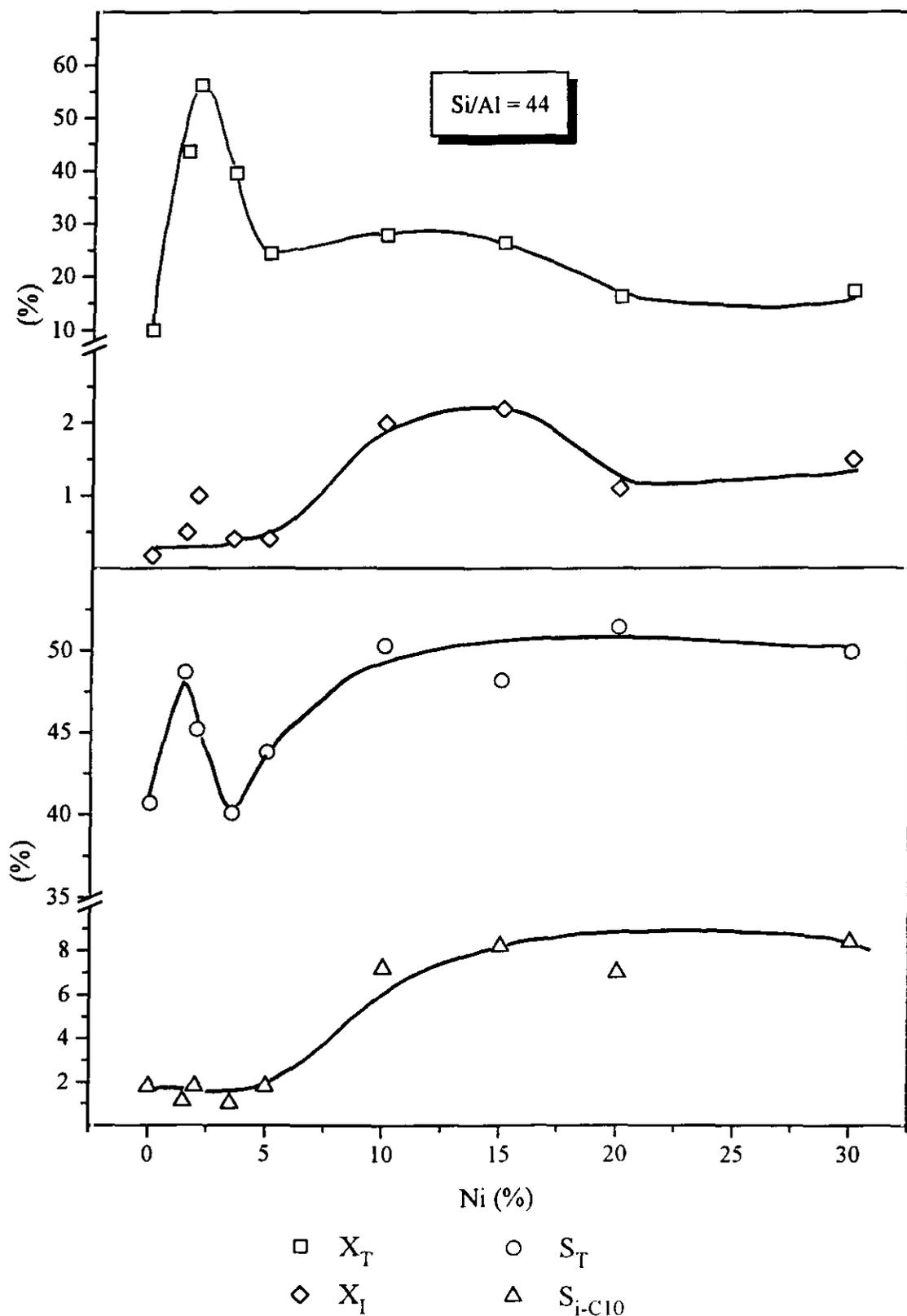


Figura 6.53: Influencia del contenido de metal en los parámetros de reacción de los catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de relación Si/Al igual a 44

seguido de un descenso y de un segundo máximo relativo mucho más atenuado que el primero, descendiendo posteriormente la conversión total para contenidos elevados de metal (20-30% Ni). El contenido de metal en el que se produce el primer máximo varía ligeramente; así para los catalizadores de relación Si/Al 15 aparece al 1,5% de Ni, siendo en este caso muy intenso; en los preparados con ZSM-5 de relación Si/Al 29 aparece entre el 2 y el 3,5% y finalmente el máximo correspondiente a la relación Si/Al 44 aparece para un 2% de metal.

- Conversión a isómeros de n-decano:

La tendencia en las curvas representativas de este parámetro resulta similar para las tres relaciones Si/Al empleadas, observándose un valor máximo para un contenido de metal del 20% para los catalizadores preparados con zeolita de relación Si/Al 15 y 29, en tanto que para la relación Si/Al 44 aparece a un 15%.

- Selectividad hacia isómeros totales:

En las tres series de experimentos este parámetro se mantiene constante para contenidos de metal superiores al 10%. Para contenidos de Ni inferiores a este valor existen diferencias dependiendo de la relación Si/Al de la zeolita empleada. Así para una relación Si/Al igual a 15, existe un incremento brusco de la selectividad hacia isómeros al pasar de zeolita HZSM-5 sin metal a un catalizador con metal, existiendo un mínimo del parámetro para un contenido del 3,5% de Ni. En las relaciones Si/Al 44, se observa algo semejante y en cuanto a la relación Si/Al 29, también presenta un mínimo para un contenido del 2%, aunque en este caso el valor de selectividad correspondiente a la zeolita sin metal resulta superior a los obtenidos con los catalizadores.

- Selectividad hacia isómeros de n-decano:

El comportamiento de este parámetro es similar en las tres series de catalizadores preparados, aumentando al hacerlo el contenido de metal, hasta alcanzar un valor constante por encima de un contenido entre 15% y 20% de níquel en el catalizador.

De todo lo anteriormente expuesto, se deduce:

- Al pasar de catalizadores sin función metálica a catalizadores con un contenido de metal bajo,

la conversión total sufre un gran incremento, pero sin aumento paralelo de la isomerización primaria ($S_{i-C_{10}}$), indicativo de que en el mecanismo de reacción en este intervalo de contenidos de metal (0-3,5%) la etapa controlante es la función metálica y por ello la formación de olefinas. Estas disponen de una gran cantidad de centros ácidos, tanto mayor cuanto menor es la relación Si/Al de la zeolita, por lo que reaccionan generando gran cantidad de productos de craqueo antes de encontrar un centro metálico en el que finalizar la reacción.

- Entre contenidos de metal del 3,5% y 10% se observa un pronunciado descenso de la conversión, con aumento apreciable de la selectividad hacia isómeros de n-decano. El aumento de la relación centros metálicos/centros ácidos por encima de un determinado valor crítico, hace que la reacción en el centro metálico sea competitiva, dejando de ser la etapa controlante del proceso. La cantidad de metal en este caso es suficiente para establecer el equilibrio entre especies saturadas e insaturadas.

- Un aumento posterior del contenido de metal (10-20%) provoca un nuevo aumento de la conversión total, así como de las selectividades hacia isómeros, de forma menos intensa que en el primer intervalo de contenidos(0-3,5%), debido a que existe un incremento gradual de la relación centros metálicos/centros ácidos, pero no un cambio de la etapa controlante en el mecanismo de reacción. Por otra parte a medida que aumenta el número de centros metálicos, los centros ácidos se van haciendo menos accesibles debido al previsible mayor tamaño de los cristales.

- Finalmente, al aumentar el contenido metálico del catalizador por encima de un determinado valor, se aprecia un efecto de saturación evidente. Las selectividades hacia isómeros se mantienen, pero la conversión disminuye debido a la saturación de los poros de la zeolita por el exceso de metal, con lo que la función ácida se convierte en limitante, desaprovechándose los centros metálicos.

En cuanto a las distribución de productos, a modo de ejemplo en las figuras 6.54 se han representado las proporciones de hidrocarburos por átomo de carbono C_1 , C_2 , etc. en función del contenido de metal para el catalizador de relación Si/Al 29, que se describen a continuación:

- C₁: Metano. La proporción de metano no se ve afectada por el contenido de metal.
- C₂: Etileno + etano. La proporción de estos hidrocarburos presenta un máximo para contenidos del 2%.
- C₃: Propileno + propano, C₄:i-butano + butenos + n-butano: La proporción de este grupo de hidrocarburos disminuye al hacerlo el contenido de metal.
- C₅: i-pentanos + pentenos + n-pentano, : La proporción de este grupo de hidrocarburos presenta un máximo poco intenso para contenidos entre el 1,5% y el 2% de níquel.
- C₆: i-hexanos + hexenos + n-hexano ; C₇: i-heptanos + heptenos + n-heptano. La proporción de los hidrocarburos de este grupo aumenta al hacerlo el contenido de metal.
- C₈: i-octanos + octenos + n-octano. La proporción de este grupo de hidrocarburos disminuye al aumentar el contenido de metal.
- C₉: i-nonanos + nonenos + n-nonano. La proporción de este grupo de hidrocarburos presenta un mínimo para contenidos del 2% a 3,5% de níquel.
- C₁₀: i-decano, decenos. La proporción de este grupo de hidrocarburos aumenta al hacerlo el contenido de metal.

A fin de justificar las variaciones de los parámetros de reacción al variar el contenido de metal, se procedió a determinar la acidez de cada uno de ellos, mediante desorción térmica programada de amoníaco. En la tabla 6.6 se indica la cantidad de amoníaco adsorbida por gramo de catalizador, A_c, para cada uno de los catalizadores preparados.

En la figura 6.55 se ha representado la acidez de los catalizadores para las tres series. Se puede observar que estas curvas presentan un máximo disminuyendo para contenidos superiores, debido probablemente al taponamiento progresivo de los poros, que harían inaccesible los centros ácidos localizados en el sistema de canales de la zeolita.

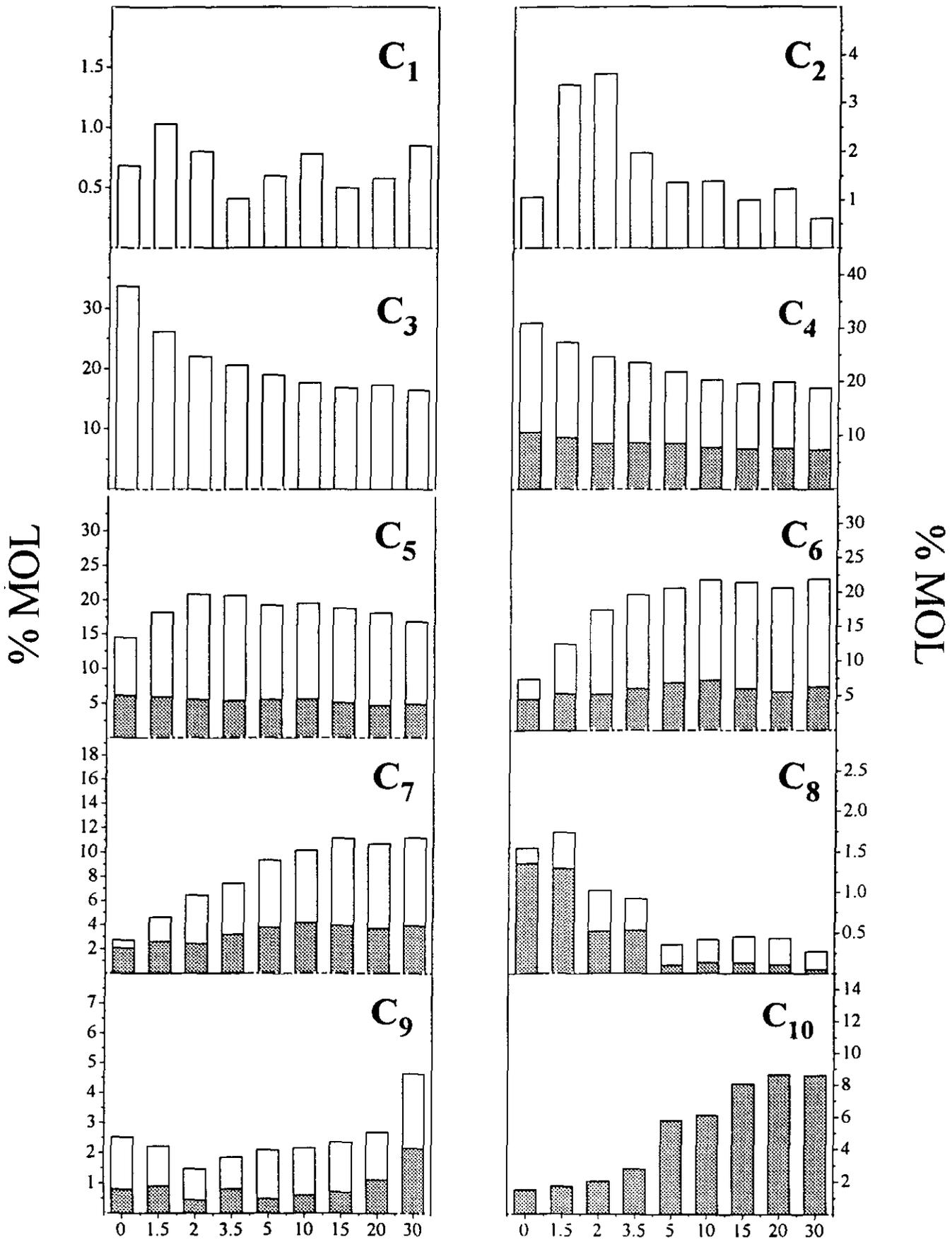


Figura 6.54: Influencia del contenido de metal en la distribución de productos de los catalizadores preparados con zeolita ZSM-5 de relación Si/Al igual a 29

Tabla 6.6: Acidez de los catalizadores

Si/Al = 15		Si/Al = 29		Si/Al = 44	
W_{Ni} (%)	A_c meq NH_3/g	W_{Ni} (%)	A_c meq NH_3/g	W_{Ni} (%)	A_c meq NH_3/g
0	0,83	0	0,53	0	0,44
1,5	0,83	1,5	0,49	1,5	0,41
2	0,93	2	0,51	2	0,47
3,5	0,92	3,5	0,50	3,5	0,42
5	0,87	5	0,47	5	0,44
10	0,76	10	0,47	10	0,40
15	0,74	15	0,43	15	0,35
20	0,61	20	0,41	20	0,33
30	0,58	30	0,30	30	0,28

La existencia del valor máximo de acidez justificaría asimismo los valores de conversión observados que como se ha comentado anteriormente también presentan un máximo para un contenido de metal próximo al 2%.

En las figuras 6.56 a 6.58 se han representado, a modo de ejemplo, los perfiles obtenidos en la desorción de amoníaco, para contenidos de metal de 1,5%, 2%, 5% y 20%. Se puede observar que en todos los catalizadores preparados, si bien existe variación en la cantidad total de amoníaco desorbida, área bajo el perfil de desorción, no existe diferencia en cuanto a la distribución de fuerzas ácidas, puesto que los perfiles muestran una forma similar.

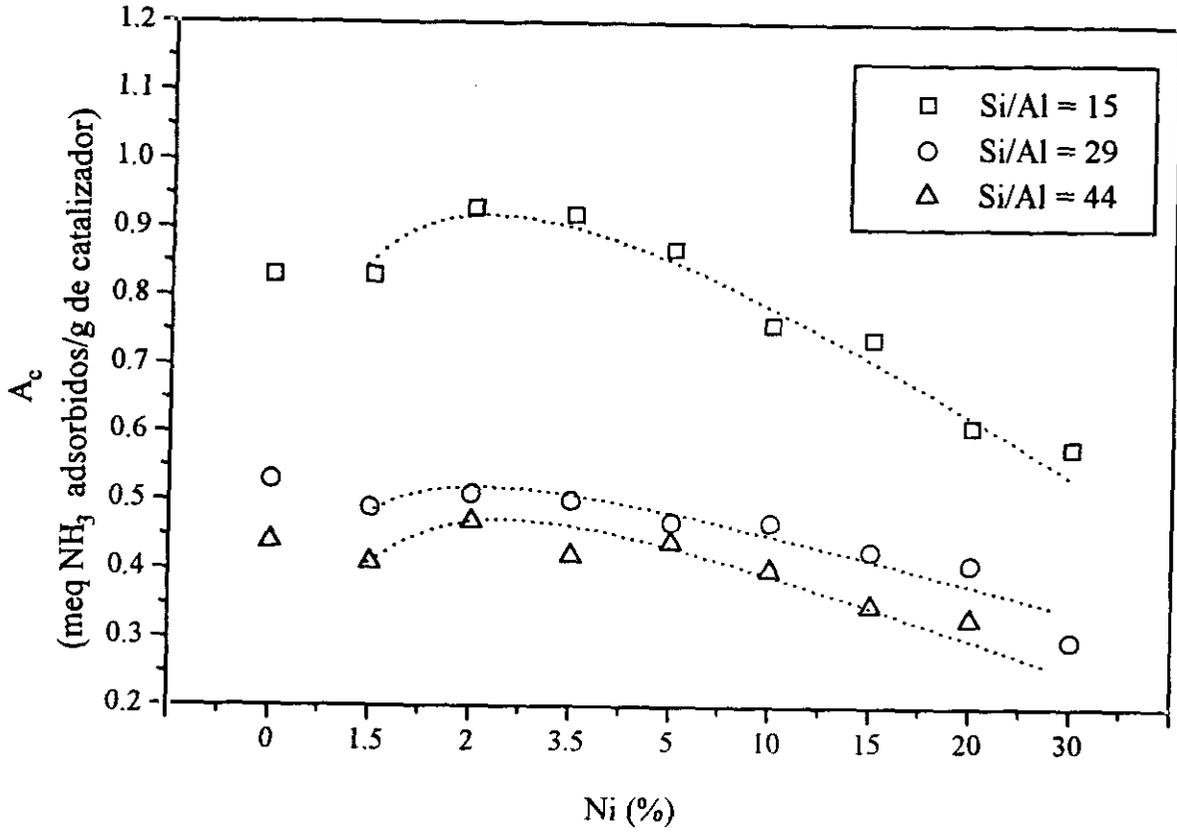


Figura 6.55: Variación de la acidez de los catalizadores

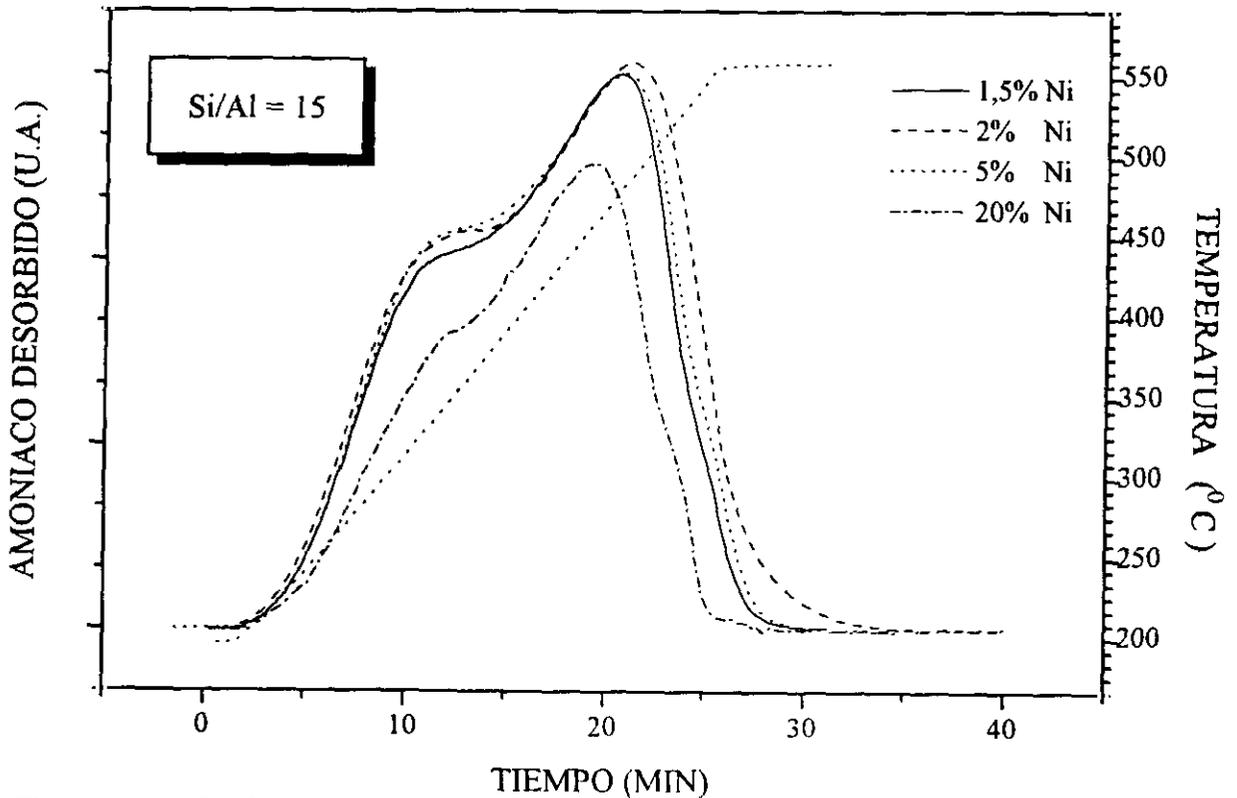


Figura 6.56: Perfiles de desorción de los catalizadores preparados con ZSM-5 de relación Si/Al 15

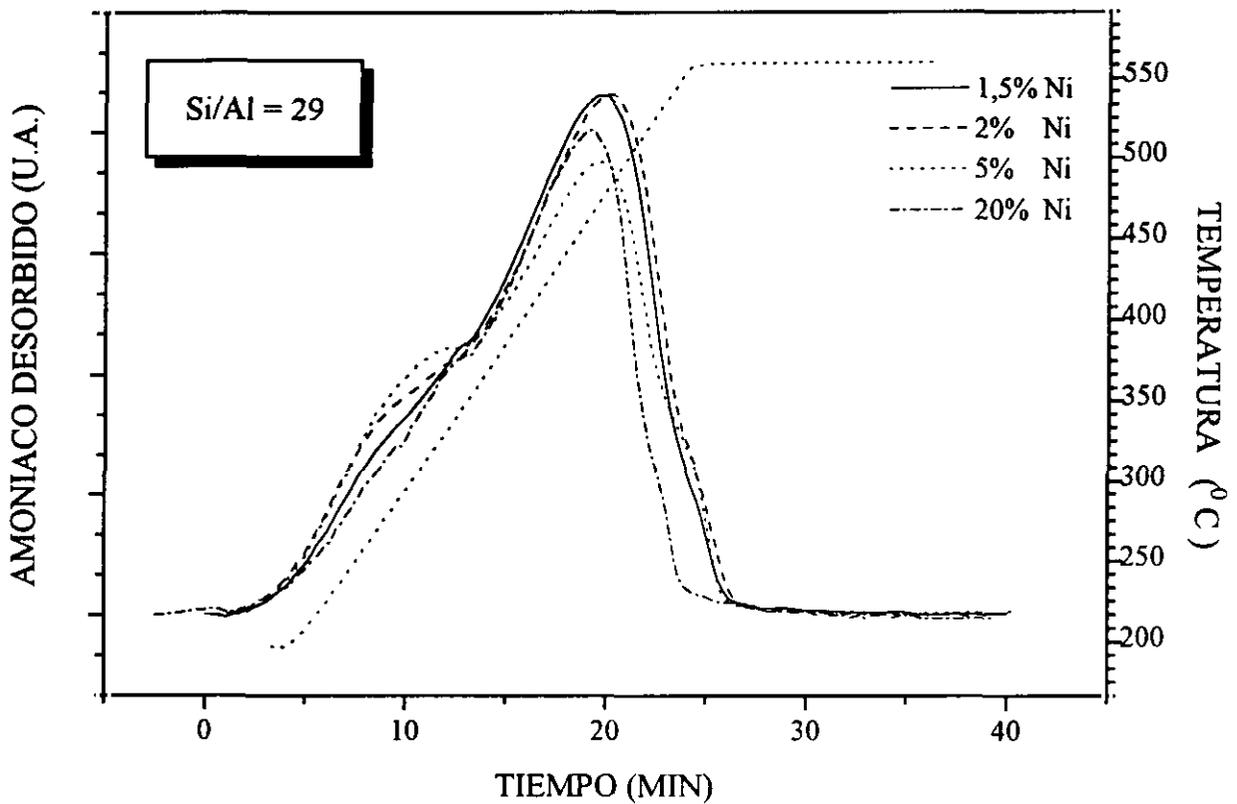


Figura 6.57: Perfiles de desorción de los catalizadores preparados con ZSM-5 de relación Si/Al 29

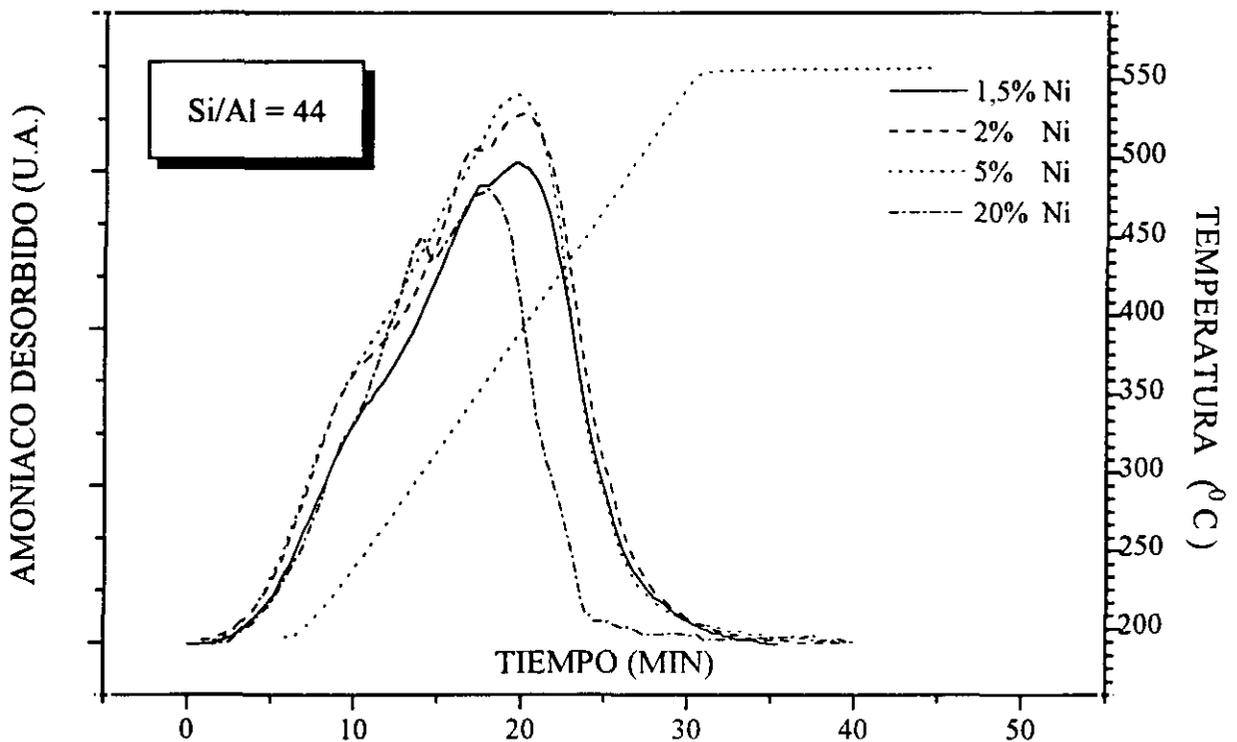


Figura 6.58: Perfiles de desorción de los catalizadores preparados con ZSM-5 de relación Si/Al 44

Por otra parte, en las figuras 6.59 a 6.61 se muestran a modo de ejemplo los perfiles de reducción obtenidos en catalizadores preparados con contenidos de metal del 2, 5 10 y 20% y zeolitas de relación Si/Al 15, 29 y 44 respectivamente. Se puede observar lo siguiente:

- Para catalizadores preparados con una relación Si/Al 15, el catalizador con un 2% de metal muestra un pico mayoritario en torno a 450°C, y uno de menor tamaño a 250°C. Al aumentar el contenido de metal, disminuye la proporción del primer pico, con desplazamiento a temperaturas inferiores, aumentando la proporción relativa del segundo pico (250°C). Esto podría ser debido a que al aumentar el contenido de metal se saturan los centros que retienen fuertemente al níquel cuando éste se encuentra en pequeña proporción. Así mismo a mayor contenido, menor dispersión metálica por ser mayor el tamaño de partícula y por tanto mayor la reducibilidad.

- Para la relación Si/Al intermedia, 29, se puede observar que aparece un pico de reducción a una temperatura similar al caso anterior (250°C), que en este caso es el mayoritario, *indicativo de una mayor facilidad de reducción y otro pico a una temperatura próxima a 350°C*. Al aumentar el contenido de metal se produce un aumento de la amplitud del pico mayoritario, indicativo de un mayor tamaño de partícula y una disminución del pico correspondiente al de mayor temperatura de reducción, de manera similar a lo observado en el catalizador de relación Si/Al de 15.

- Por último, los perfiles de reducción correspondientes a los catalizadores preparados con zeolita de relación Si/Al 44 muestran que también se origina un aumento de la amplitud de los picos de reducción al aumentar el contenido de metal, indicativo del mayor tamaño de las partículas metálicas siendo las temperaturas de reducción en este caso próximas a 215 y 310°C.

En resumen, contenidos de metal progresivamente mas elevados originan ensanchamiento de los picos de reducción o desplazamiento a temperaturas inferiores lo que sería debido a una peor dispersión metálica y en general a mejor reducibilidad del metal. En cuanto a la relación Si/Al, un aumento de ésta, lo que supone una disminución de acidez, provoca el desplazamiento de los picos de reducción a temperaturas inferiores, indicativo de una unión metal-soporte mas débil. Parece ser que tanto la cantidad de metal incorporada como la relación Si/Al influyen directamente en la fortaleza

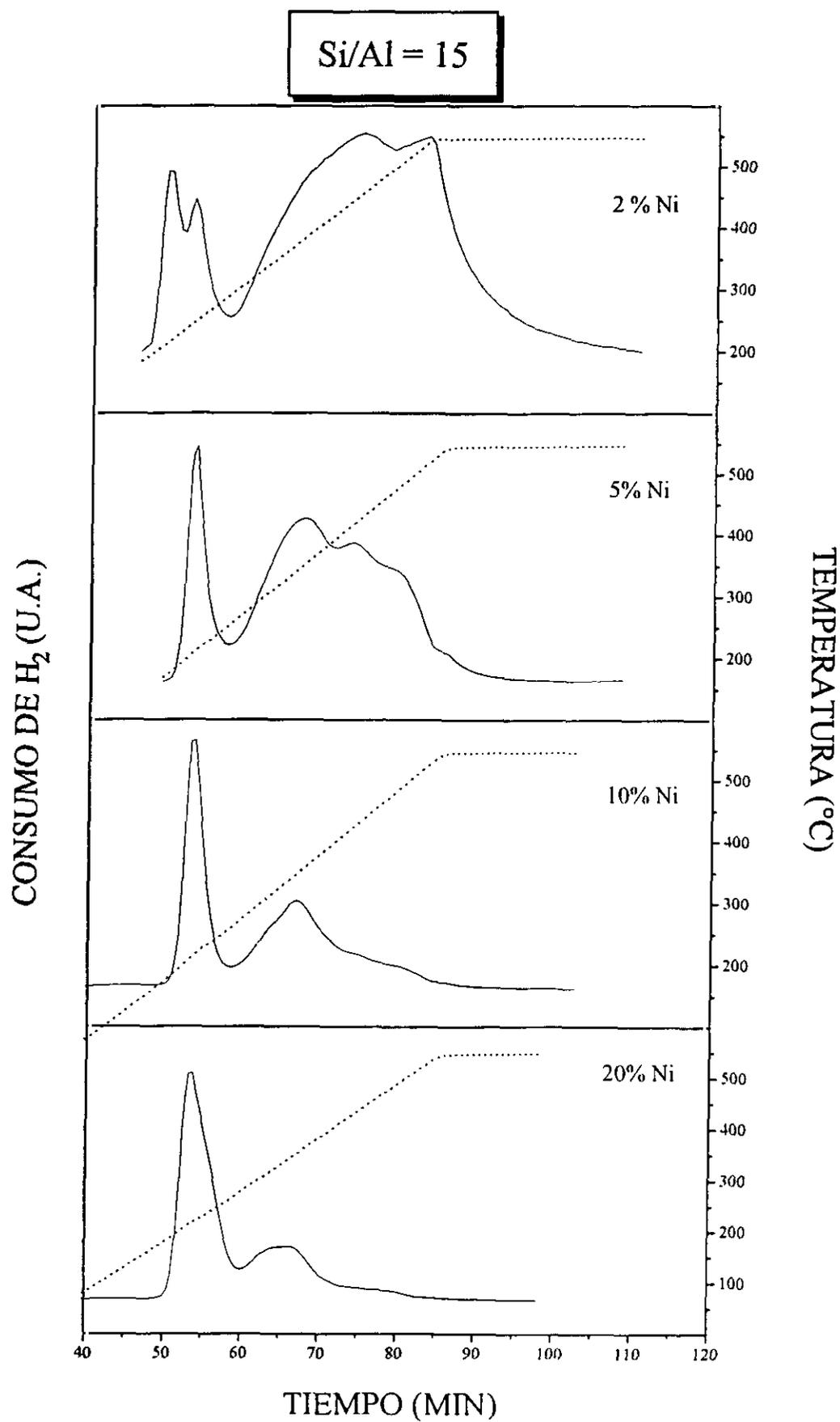


Figura 6.59: Perfiles de reducción de los catalizadores de relación Si/Al 15

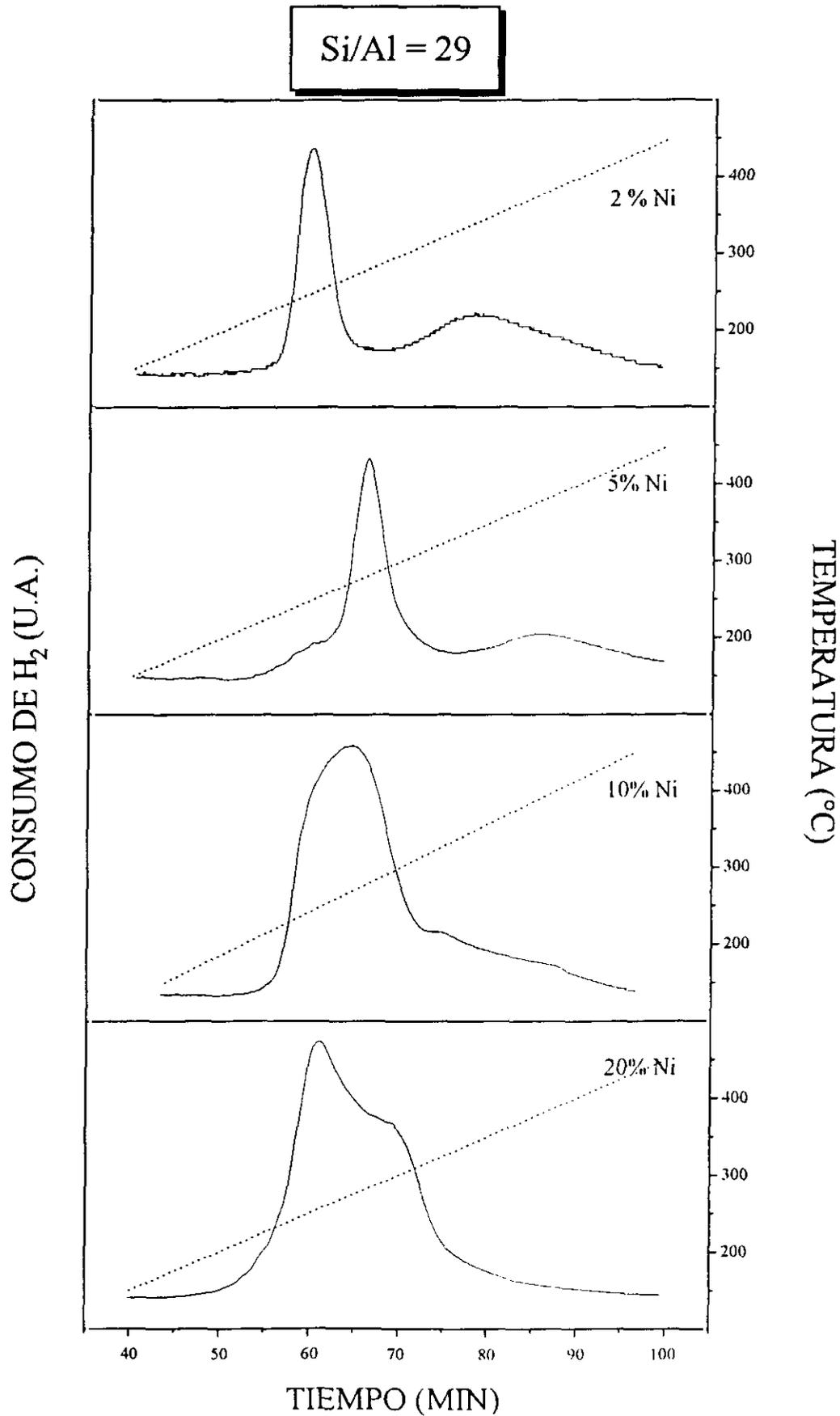


Figura 6.60: Perfiles de reducción de los catalizadores de relación Si/Al 29

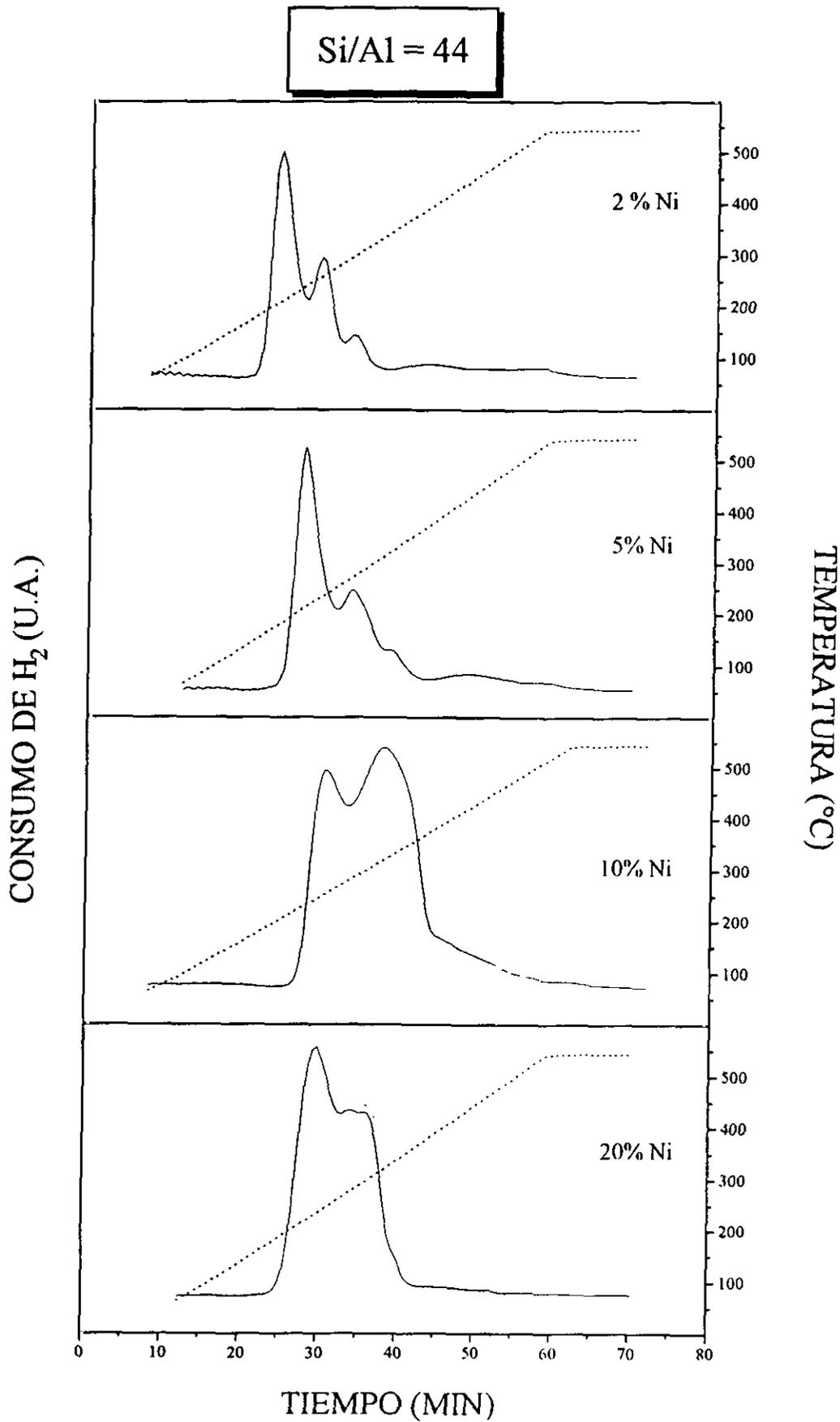


Figura 6.61: Perfiles de reducción de los catalizadores de relación Si/Al 44

de la interacción metal soporte en catalizadores preparados por impregnación, al contrario de lo que ocurría cuando la técnica de incorporación de la función metálica era la mezcla física. Tanto la interacción metal-soporte como la dispersión metálica son mayores a menores contenido de metal y relación Si/Al del catalizador lo que está de acuerdo con los datos experimentales obtenidos en la hidroisomerización de n-decano con estos catalizadores.

7.CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la preparación de catalizadores bifuncionales constituidos por zeolita ZSM-5 y níquel como metal hidrogenante, para la hidroisomerización de n-decano, se deducen las siguientes conclusiones:

- 1.- La técnica de incorporación de la función metálica al catalizador determina en gran medida la actividad y selectividad del mismo, debido a los distintas características de la función ácida y metálica resultantes en cada caso.
- 2.- El método de preparación de catalizadores por mezcla física de NiO y zeolita HZSM-5, conduce a catalizadores en los que se consigue una adecuada interacción entre los centros ácidos y metálicos, por lo que su actividad catalítica resulta similar a la de la zeolita sin metal.
- 3.- La pequeña capacidad intercambiadora de la zeolita ZSM-5 limita el contenido final de níquel en los catalizadores preparados mediante la técnica de intercambio iónico, resultando insuficiente su valor para la obtención de catalizadores bifuncionales de hidroisomerización efectivos.

4.- La técnica de intercambio iónico en estado sólido permite soslayar las limitaciones impuestas por el intercambio iónico en fase acuosa en cuanto al contenido de metal. En esta técnica, si la preparación se lleva a cabo en flujo de gas, en lugar de estáticamente, se obtienen catalizadores, que muestran menor reducibilidad, aunque su actividad catalítica sea similar a los preparados por mezcla física.

5.- La técnica de impregnación, conduce a catalizadores en los que se establece una adecuada interacción entre las funciones ácida y metálica, responsable de los mejores resultados de actividad catalítica alcanzados. Del estudio de esta técnica y de las variables implicadas en cada etapa del método de preparación cabe destacar:

- El compuesto precursor de la función metálica seleccionado fue el nitrato de níquel en disolución acuosa, frente al acetilacetato de níquel y al nitrato de etilendiaminíníquel, ya que permite, a diferencia de los dos últimos, mejorar los valores de los parámetros de reacción al incrementar el contenido de metal.

- Las condiciones de la etapa de secado ejercen una débil influencia en la actividad de los catalizadores preparados, seleccionándose una velocidad de calefacción brusca hasta 110°C durante 5 horas.

- La etapa de calcinación tiene una gran influencia en la preparación de estos catalizadores, especialmente la temperatura a la que se lleva a cabo esta etapa. La temperatura mínima necesaria, se encuentra próxima a 300°C, a la cual se produce mayoritariamente la descomposición del precursor metálico, y para la que la selectividad hacia isómeros de n-decano resulta máxima. Por debajo de ésta, el compuesto precursor no se descompone y superando este valor se favorecen fenómenos de sinterización que reducen la dispersión y reducibilidad de las especies metálicas. Así mismo la temperatura de calcinación ejerce un gran efecto sobre la distribución de la fuerza ácida y la proporción de las distintas especies metálicas existentes (NiO, Ni₂O₃, Ni(OH)₂). Por todo ello se seleccionaron como condiciones en esta etapa, una velocidad de calefacción de 2°C/min hasta 300°C durante 5 horas.

- Las variables de mayor influencia en la etapa de reducción son la temperatura y el caudal de hidrógeno, que no resultan independientes, ya que la influencia de esta última variable depende en gran medida del valor de la temperatura de hidrogenación. Los valores seleccionados de las variables de esta etapa fueron, temperatura, 300°C, caudal de hidrogeno 490 mlN/min, tiempo, 6 horas y presión, 10 kg/cm².

6.- La influencia del contenido de metal en los catalizadores preparados por impregnación resulta similar para las tres relaciones Si/Al utilizadas. A bajos contenidos de metal, la etapa controlante en el mecanismo de reacción es la formación de olefinas, favoreciéndose las reacciones de craqueo sobre las de isomerización. Cuando se supera un determinado valor de contenido metálico, las reacciones de isomerización y craqueo son competitivas, aumentando la selectividad hacia isómeros sin incremento de la conversión. Aumentos posteriores en el contenido de metal, conducen a una saturación, que provoca un descenso de los parámetros de reacción.

7.- La reducibilidad de las especies metálicas de los catalizadores preparados depende asimismo del contenido de metal y de la relación Si/Al: elevados contenidos de níquel originan partículas metálicas de gran tamaño, más fácilmente reducibles que los que poseen bajo contenido metálico. Por otra parte, la reducibilidad de los catalizadores disminuye al hacerlo la relación Si/Al.

8.RECOMENDACIONES

8.RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presenta investigación, se recomienda:

- 1.- Estudiar la viabilidad de utilizar un aglomerante que carezca de actividad catalítica y no modifique la acidez de la zeolita, a fin de posibilitar el empleo industrial del catalizador.
- 2.- Estudiar la desactivación y regeneración de los catalizadores preparados.
- 3.- Estudiar la utilización de diferentes técnicas para modificar la acidez de la zeolita, tales como tratamientos con ácido fluorhídrico, vapor de agua, etc, a fin de reducir la desactivación de los catalizadores preparados.
- 4.- Optimizar las variables de preparación del catalizador, utilizando como técnica de incorporación de la función metálica, el intercambio iónico en estado sólido en flujo de gas.
- 5.- Estudiar la hidroisomerización de n-decano en lecho fijo con recirculación del efluente.

-
- 6.- Ampliar del estudio de hidroisomerización a otras parafinas más ligeras a fin de establecer el mecanismo de reacción a través de un estudio cinético para el que resultaría imprescindible la identificación de los distintos isómeros obtenidos.
 - 7.- Llevar a cabo el estudio de la influencia de las condiciones de operación sobre la hidroisomerización de n-decano en el catalizador seleccionado en la presente investigación, estableciendo los valores óptimos de las variables de operación.
 - 8.- Sustituir la hidroisomerización de n-decano como ensayo de actividad catalítica bifuncional, por reacciones tales como la hidrogenación de benceno, etc.
 - 9.- Ampliar la caracterización de los catalizadores preparados, de la función metálica para establecer la dispersión, mediante técnicas tales como quimisorción, etc y de la función ácida, sustituyendo el amoníaco en las desorciones térmicas programadas, por moléculas-prueba que permitieran diferenciar los diferentes tipos de centros ácidos dependiendo de su fortaleza y localización.

9. APENDICE

9.1 METODOS ANALITICOS

El método de análisis seleccionado para analizar las fases gaseosas y líquidas, ha sido la cromatografía de gases (*Willet y col., 1987*).

9.1.1. Productos gaseosos

La fase gaseosa efluente del reactor está constituida por hidrógeno e hidrocarburos saturados de hasta 5 ó 6 átomos de carbono, fundamentalmente saturados, que se analizó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo HEWLETT-PACKARD modelo HP-5580-A de las siguientes características:

- Cuatro portales de inyección.
- Dos válvulas de gases automáticas de 0,25 ml de capacidad.
- Dos detectores de conductividad térmica (TCD)

- Dos integradores HEWLETT-PACKARD HP-5880-A
- Dos columnas empaquetadas de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro nominal, una de referencia y otra para realizar la separación de los productos gaseosos. Esta última columna, de seis metros de longitud, contiene Porapac Q 80/100 mallas ASTM como fase estacionaria, permitiendo una correcta separación de los compuestos presentes en la fase gaseosa.

Las condiciones seleccionadas para el análisis fueron:

- Temperatura del portal de inyección : 200° C
- Temperatura del detector : 250° C
- Caudal de portador (He) : 25 cm³/min
- Programa de temperaturas del horno (2 niveles):
 - Temperatura inicial : 50° C
 - Tiempo inicial : 2 min
 - Nivel 1:
 - Velocidad de calefacción : 10° C/min
 - Temperatura final : 150° C
 - Tiempo final : 10 min
 - Nivel 2:
 - Velocidad de calefacción : 12° C/min
 - Temperatura final : 210° C
 - Tiempo final : 10 min

Para el análisis cuantitativo de los productos gaseosos de reacción se realizaron los calibrados correspondientes, representando el peso de cada componente en mg frente a la respuesta en unidades de área. Para los compuestos que no se disponían y/o eran líquidos en condiciones atmosféricas, se obtuvieron los factores de respuesta a partir de los determinados experimentalmente y la relación existente entre unos y otros que se describe en bibliografía (*Kaiser y col., 1963*). En la Tabla 9.1 se indican los factores respuesta obtenidos.

Tabla 9.1: Factores de respuesta (F.R.) utilizados en análisis de gases

Compuesto	F.R.(mg/ua) 10 ⁷	Origen
<i>hidrógeno</i>	a	e
<i>metano</i>	1,254	e
<i>etileno</i>	1,572	e
<i>etano</i>	1,583	e
<i>propileno</i>	1,748	e
<i>propano</i>	1,770	b
<i>butanos</i>	1,871	b
<i>i-butenos</i>	1,750	e
<i>n-butano</i>	1,769	b
<i>i-pentanos + pentenos</i>	1,776	b
<i>n-pentano</i>	1,776	b
<i>i-hexanos + hexenos</i>	1,804	b
<i>n-hexano</i>	1,804	b
<i>agua</i>	1,725	b

(a): Factor de respuesta del hidrógeno:

$$P(\text{mg}) = 1,954 \cdot 10^{-4} \cdot ((BL + HT) - 2340)^{0,5258}$$

BL: Línea base

HT: Altura

(b): Obtenidos experimentalmente

(c): Obtenidos de bibliografía

9.1.2 Productos líquidos

La mezcla de hidrocarburos líquidos se analizó por cromatografía de gases, en un cromatógrafo HEWLETT-PACKARD modelo HP-5880-A, con un detector de ionización de llama (FID) y un inyector para columnas capilares. Para este último se utilizaba una columna capilar de sílice de 60 m de longitud y 0,25 mm de diámetro, con espesor de película de 0,1 μm . Las condiciones seleccionadas para el análisis fueron:

- Temperatura del portal de inyección : 200 °C
- Temperatura del detector : 250 °C
- Caudal de portador(He) : 2cm³/min
- Programa de temperatura del horno :
 - Temperatura inicial : 50 °C
 - Tiempo inicial : 10 min
 - Velocidad de calefacción : 3 °C/min
 - Temperatura final : 200 °C
 - Tiempo final : 10 min

La identificación de picos se ha realizado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras, mediante inyección de un juego de muestras patrón. Los compuestos se agrupan por átomos de carbono, distinguiéndose en cada fracción entre hidrocarburos lineales y no lineales.

El análisis cuantitativo se lleva a cabo considerando los factores de respuesta de los distintos productos de reacción relativos al benceno (*Gascó y col., 1970*), cuyos valores se recogen en la Tabla 9.2. Dada la similitud de los factores de respuesta de los distintos hidrocarburos y el elevado número de componentes de la mezcla líquida, se consideró un factor respuesta igual a la unidad, común a todos ellos.

Tabla 9.2: Factores de respuesta de líquidos relativos al benceno

Compuesto	F.R. relativo	Compuesto	F.R. relativo
<i>Butanos</i>	1,112	<i>Butenos</i>	1,075
<i>Pentanos</i>	1,105	<i>Pentenos</i>	1,075
<i>Hexanos</i>	1,100	<i>Benceno</i>	1,000
<i>Heptanos</i>	1,075	<i>Octanos</i>	1,096
<i>Nonanos</i>	1,075	<i>Decanos</i>	1,075
<i>Undecanos</i>	1,070		

9.2 CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

A continuación se detallan a modo de ejemplo los cálculos correspondientes al experimento IM29 de la Tabla 5.11.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Presión atmosférica:	$P_{atm} = 711,7$ mm de Hg
Temperatura ambiente:	$T_a = 13^\circ$ C
Catalizador:	20% en peso de Ni, Si/Al = 29
Peso de catalizador:	$W = 3,0436$ g
Presión de reacción:	$P_r = 50$ Kg/cm ₃
Temperatura de reacción:	$T_r = 300^\circ$ C
Caudal de hidrógeno:	$Q_h = 490$ mlN/min
Caudal de n-decano:	$Q_{10} = 0,2708$ g/min

Estas condiciones se mantuvieron constantes a lo largo de todo el experimento, siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 4.4.3.

Para el producto gaseoso se midió la temperatura de salida y el volumen de gas. Los valores obtenidos fueron:

Temperatura de salida:	$T_s = 14^\circ$ C
Volumen de gas:	$V_g = 15,67$ l

El producto líquido obtenido se recogió en un frasco hermético previamente tarado, obteniéndose un valor de:

Peso del líquido:	$M_l = 6,523$ g
-------------------	-----------------

Después se procedió al análisis cromatográfico de los productos gaseosos y líquidos. La distribución porcentual obtenida en dicho análisis se muestra en la Tabla 9.3. Conocida la composición del producto gaseoso, se puede calcular fácilmente su peso molecular promedio:

Peso molecular promedio del gas: $P_{Mg} = 4,10 \text{ g/mol}$

que junto con los datos de presión atmosférica, temperatura y volumen de gas recogido, permitieron calcular la masa total de efluente gaseoso:

Masa de gas: $M_g = 2,538 \text{ g}$

Para hallar con exactitud la cantidad de productos líquidos y gaseosos obtenida en la reacción, se realiza un balance de carbono e hidrógeno según se detalla a continuación:

- Balance de carbono:

$$M_{C,L0} = M_{C,LF} + M_{C,GF}$$

es decir: $M_{L0} \alpha_0 = M_{LF} \alpha_1 + M_{GF} \alpha_2$ (9.1)

donde: $M_{C,L0}$, $M_{C,LF}$ y $M_{C,GF}$: átomos-gramo de C en el líquido inicial, líquido final y gas final respectivamente.

M_{L0} , M_{LF} y M_{GF} : masas de líquido inicial, líquido final y gas final.

$$\alpha_0 = \frac{\text{atm-g de C en liq. inicial}}{\text{g de líquido inicial}} = \sum \frac{X_{L0,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{C,i}$$

$$\alpha_1 = \frac{\text{atm-g de C en liq. final}}{\text{g de líquido final}} = \sum \frac{X_{LF,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{C,i}$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{atm-g de C en gas final}}{\text{g de gas final}} = \sum \frac{X_{GF,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{C,i}$$

siendo: $X_{L0,i}$, $X_{LF,i}$ y $X_{GF,i}$, fracciones másicas del componente i en el líquido inicial, líquido final y gas final respectivamente.

P_{mi} , el peso molecular del componente i.

$N_{C,i}$, el número de átomos de carbono en el componente i.

Tabla 9.3: Análisis de los productos gaseosos y líquidos

COMPUESTOS	LIQUIDOS	GASES
<i>Distribución de productos (% peso)</i>		
Hidrógeno	-	46,88
<u>Hidrocarburos lineales saturados</u>		
Metano	-	0,17
Etano	-	0,66
Propano	0,09	13,44
n-Butano	0,59	11,32
n-Pentano	3,08	9,33
n-Hexano	7,06	4,92
n-Heptano	4,81	-
n-Octano	0,25	-
n-Nonano	1,38	-
n-Decano	67,00	-
<u>Hidrocarburos no lineales e insaturados</u>		
Etileno	-	-
Propileno	-	-
Butanos	0,20	7,52
Pentanos	0,86	3,87
Hexanos	2,57	1,90
Heptanos	2,55	-
Octanos	0,90	-
Nonanos	0,99	-
Decanos	8,48	-
TOTAL	100,0	100,0

- Balance de hidrógeno:

$$M_{H,L0} + M_{H,G0} = M_{H,LF} + M_{H,GF}$$

es decir: $M_{L0} \beta_0 + M_{H,G0} = M_{LF} \beta_1 + M_{GF} \beta_2$ (9.2)

donde: $M_{H,L0}, M_{H,G0}, M_{H,LF}$ y $M_{H,GF}$: átomos-gramo de H en el líquido inicial, líquido final y gas final respectivamente.

$$\beta_0 = \frac{\text{atm-g de H en liq. inicial}}{\text{g de líquido inicial}} = \sum \frac{X_{L0,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{H,i}$$

$$\beta_1 = \frac{\text{atm-g de H en liq. final}}{\text{g de líquido final}} = \sum \frac{X_{LF,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{H,i}$$

$$\beta_2 = \frac{\text{atm-g de H en gas final}}{\text{g de gas final}} = \sum \frac{X_{GF,i}}{P_{M,i}} \cdot N_{H,i}$$

De las ecuaciones del balance y con las expresiones anteriores y las composiciones de la tabla 9.3 se calculan los valores:

$$\alpha_0 = 0,07042$$

$$\beta_0 = 0,15493$$

$$\alpha_1 = 0,07028$$

$$\beta_1 = 0,15673$$

$$\alpha_2 = 0,03662$$

$$\beta_2 = 0,56053$$

Por lo tanto, las únicas incógnitas resultantes en el balance son M_{LF} , M_{GF} que se pueden hallar resolviendo el sistema formado por las ecuaciones (9.1) y (9.2) por el método de Gauss-Jordan. Los valores obtenidos resultan ser los siguientes:

$$M_{LF} = 6,789 \text{ g}$$

$$M_{GF} = 2,595 \text{ g}$$

que comparados con los valores experimentales M_L y M_G permiten calcular los errores en las medidas experimentales:

Error en líquidos: 3,9 %

Error en gases: 2,2 %

Error del balance global: 3,4 %

Los valores de los parámetros estudiados en la reacción se calculan con las siguientes expresiones:

- Conversión total:

$$X_T = \frac{X_{L0,n-C10} \cdot M_{L0} - X_{LF,n-C10} \cdot M_{LF}}{X_{L0,n-C10} \cdot M_{L0}} \cdot 100$$

- Conversión a isómeros de n-C10:

$$X_{i-C10} = \frac{X_{LF,i-C10} \cdot M_{LF} - X_{L0,i-C10} \cdot M_{L0}}{X_{L0,n-C10} \cdot M_{L0}} \cdot 100$$

- Selectividad hacia los isómeros de n-decano:

$$S_{i-C10} = \frac{(X_{LF,i-C10} \cdot M_{LF} - X_{L0,i-C10} \cdot M_{L0})}{(X_{L0,n-C10} \cdot M_{L0} - M_{LF} \cdot X_{LF,n-C10})} \cdot 100$$

- Selectividad hacia isómeros de 6 ó más átomos de carbono:

$$S_{i-C6+} = \frac{\sum_{i=6}^{i=10} \left(\frac{X_{LF,i} \cdot M_{LF}}{P_{M,i}} - \frac{X_{L0,i} \cdot M_{L0}}{P_{M,i}} + \frac{X_{GF,i} \cdot MGF}{P_{M,i}} \right) \cdot P_{M,n-C10}}{(X_{L0,n-C10} \cdot M_{L0} - M_{LF} \cdot X_{LF,n-C10})} \cdot 100$$

- Selectividad hacia isómeros totales:

$$S_T = \frac{\sum_{i=4}^{i=10} \left(\frac{X_{LF,i} \cdot M_{LF} - X_{LO,i} \cdot M_{LO}}{P_{M,i}} \right) + \left(\frac{X_{GF,i} \cdot M_{GF}}{P_{M,i}} \right) \cdot P_{M,n-C10}}{(X_{LO,n-C10} \cdot M_{LO} - M_{LF} \cdot X_{LF,n-C10})} \cdot 100$$

Finalmente en la tabla 9.4 se resumen los parámetros calculados mediante las expresiones anteriores:

Tabla 9.4: Parámetros de reacción

PARAMETROS	%
X _T	43,1
X _{i-C10}	7,1
S _{i-C10}	16,5
S _{i-C6+}	37,1
S _T	60,6

9.3 PROGRAMA DE CALCULO

A continuación figura el listado del programa de cálculo utilizado para realizar el balance de materia y obtener los parámetros en cada reacción:

```

10 '*****
20 '*          HIDROISOMERIZACION DE N-DECANO          *
40 '*                               MADRID 1991 *
50 '*****
55 ON ERROR GOTO 50000
60 GOSUB 10000
70 CLS:GOSUB 7000
80 LOCATE 3,20:PRINT " MENU PRINCIPAL          "
    
```

```

100 LOCATE 5,20:PRINT "INTRODUCIR DATOS DEL EXPERIMENTO.....1"
110 LOCATE 7,20:PRINT "GRABAR DATOS EN DISCO.....2"
120 LOCATE 9,20:PRINT "LEER DATOS DEL DISCO.....3"
135 LOCATE 11,20:PRINT "CALCULO DE COMPOSICIONES.....4"
140 LOCATE 13,20:PRINT "BALANCE DE MATERIA Y PARAMETROS DE REACCION.....5"
145 LOCATE 15,20:PRINT "SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA.....6"
150 LOCATE 17,20:PRINT "FIN DE LA SESION.....7"
151 LOCATE 19,20:PRINT "CALCULO DE LA COMPOSICION DEL EFLUENTE.....8"
160 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 160
170 IF A$="1" THEN GOSUB 1000
180 IF A$="2" THEN GOSUB 2000
190 IF A$="3" THEN GOSUB 3000
210 IF A$="4" THEN GOSUB 4000
215 IF A$="5" THEN GOSUB 5000
216 IF A$="6" THEN GOSUB 6000
217 IF A$="7" THEN GOTO 500
218 IF A$="8" THEN GOSUB 9000
500 CLS:END

1000 *****
    *           1.- INTRODUCIR DATOS DEL EXPERIMENTO           *
    *****
GOSUB 8000
LOCATE 2,65:PRINT DATE$
LOCATE 4,30:INPUT "REACCION      "; REAC$
LOCATE 5,30:INPUT "NUMERO DE MUESTRAS"; KN$
LOCATE 6,30:INPUT "CATALIZADOR    "; CATA$
FOR A=8 TO 15 :LOCATE A,22:PRINT (A-7);".- ";DAT$(A-7):NEXT A
FOR A=8 TO 15 :LOCATE A,60:INPUT DAT(A-7):NEXT A
1075 LOCATE 20,5:PRINT "
    LOCATE 21,5:PRINT "
    LOCATE 20,5:PRINT "QUIERES MODIFICAR ALGUN DATO (S/N)"
1100 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1100
    IF A$="N" OR A$="n" THEN 1240
    IF A$="S" OR A$="s" THEN 1110
1110 LOCATE 21,5:INPUT "DATO (1-8)";ND
    IF ND>12 OR ND<1 THEN 1110
    LOCATE ND+7,60:PRINT "      ":LOCATE 21,22:PRINT DAT$(ND):
    LOCATE 21,47:INPUT DAT(ND):LOCATE ND+7,60:PRINT USING"#####.##";DAT(ND)

```

```

GOTO 1075
*****INTRODUCIR DATOS  2/2*****
1240 VESP=DAT(2)/DAT(1)*60:VGCN=(DAT(8)*VG*273/760)/(DAT(7)+273):
      NMOLES=VGCN/22.41383
      C=0:KN=VAL(KN$)
1250 GOSUB 8000
      C=C+1
      IF C=1 THEN K$="1"
      IF C=2 THEN K$="2"
      IF C=3 THEN K$="3"
      IF C=4 THEN K$="4"
      IF C=5 THEN K$="5"
      IF C=6 THEN K$="6"
      IF C>KN THEN 1700
      LOCATE 1,35:PRINT " ANALISIS N° ";C
1280 LOCATE 2,5:PRINT REAC$+K$
1285 LOCATE 2,56:INPUT "VOLUMEN DE GAS";VG
      LOCATE 3,56:INPUT "GRAMOS DE LÍQUIDO";GL
1287 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1287
      IF A$="E" OR A$="E" THEN 1285
1300 FOR A=4 TO 18:LOCATE A,5:PRINT A-3;".-";COMP$(A-3):NEXT
1310 FOR A=4 TO 18:LOCATE A,30:INPUT CG(A-3):NEXT
1320 FOR A=4 TO 20 :LOCATE A,45:PRINT A+12;".-";COMP$(A+12):NEXT
1330 FOR A=4 TO 20:LOCATE A,65:INPUT CL(A-3):NEXT
1335 LOCATE 20,5:PRINT "
1336 LOCATE 21,5:PRINT "
1340 LOCATE 20,5:PRINT "QUIERES MODIFICAR ALGUN DATO (S/N)"
1350 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1350
1360 IF A$="N" OR A$="N" THEN 1410
1370 IF A$="S" OR A$="S" THEN 1375
1375 LOCATE 21,5:INPUT "DATO (1-32)";ND
1377 IF ND>32 OR ND<1 THEN 1375
1380 IF ND<=15 THEN LOCATE ND+3,31:PRINT "
      ":LOCATE 21,22:
      PRINT COMP$(ND):LOCATE 21,37:INPUT CG(ND):LOCATE ND+3,31:
      PRINT USING "#####.##";CG(ND)
1390 IF ND>=16 THEN LOCATE ND-12,66:PRINT "
      ":LOCATE 21,22:
      PRINT COMP$(ND):LOCATE 21,37:INPUT CL(ND-15):LOCATE ND-12,66:
      PRINT USING "#####.##";CL(ND-15)

```

```

1400 GOTO 1335
1410 LOCATE 20,5:PRINT "
1420 LOCATE 20,5:PRINT "GRABAR DATOS (S/N) "
1430 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1430
1440 IF A$="N" OR A$="N" THEN 70
1500 H$=REAC$+K$
      LOCATE 21,5:INPUT "UNIDAD DE DISCO ";C$
      LOCATE 21,40:PRINT "NOMBRE DE ARCHIVO ";H$
1510 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1510
      IF A$=CHR$(13) THEN H$=REAC$+K$
      IF A$="E" OR A$="E" THEN LOCATE 21,60:INPUT H$
      FICD$=C$+":\DATOS\"+H$+".DAT"
      OPEN "O",#1,FICD$
      WRITE#1,REAC$,CATA$,DAT(1),DAT(2),DAT(3),DAT(4),DAT(5),VESP,GL,VG,
      DAT(7),DAT(8),DAT(6),NMOLES,KN$
      FOR I=1 TO 15
      WRITE #1,CG(I)
      NEXT I
      FOR I=1 TO 17
      WRITE #1,CL(I)
      NEXT I
      CLOSE #1
      IF C=KN THEN 1700
      LOCATE 21,5 :PRINT " SIGUIENTE ANALISIS <<A>> CONTINUAR <<C>> MENU
PRINCIPAL <<M>> "
1600 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1600
      IF A$="C" OR A$="C" THEN 4000
      IF A$="M" OR A$="M" THEN 70
      GOTO 1250
1700 LOCATE 20,5: PRINT " NO HAY MÁS ANÁLISIS!"
      LOCATE 21,5: PRINT " CONTINUAR <<C>> MENU PRINCIPAL <<M>> "
1800 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 1600
      IF A$="C" OR A$="C" THEN 4000
      IF A$="M" OR A$="M" THEN 70
2000 *****
      *                2.- GRABAR DATOS EN DISCO                *
      *****
GOSUB 8000

```

```
LOCATE 2,20:PRINT "GRABAR DATOS "  
LOCATE 12,20:INPUT "NOMBRE DE FICHERO (SIN EXTENSIÓN)";FICD$  
LOCATE 14,20:INPUT "UNIDAD DE DISCO Y SUBDIRECTORIO ";C$  
FICD$=C$+":\DATOS\"+FICD$+".DAT"  
OPEN "O",#1,FICD$  
WRITE#1,REAC$,CATA$,DAT(1),DAT(2),DAT(3),DAT(4),DAT(5),VESP,GL,VG,  
DAT(7),DAT(8),DAT(6),NMOLES,KN$  
FOR I=1 TO 15  
WRITE #1,CG(I)  
NEXT I  
FOR I=1 TO 17  
WRITE #1,CL(I)  
NEXT I  
CLOSE #1  
GOSUB 8000  
GOTO 70  
3000 '*****  
3010 '*          3.- LEER DATOS DEL DISCO / VISUALIZAR          *  
3020 '*****  
3040 GOSUB 8000  
3050 LOCATE 2,20 :PRINT "          LEER DATOS DEL DISCO "  
3060 LOCATE 12,20:INPUT "NOMBRE DEL FICHERO (SIN EXTENSIÓN): ",H$  
3065 LOCATE 14,20:INPUT "UNIDAD DE DISCO Y SUBDIRECTORIO ";C$  
3070 FICD$=C$+":\DATOS\"+H$+".DAT"  
3080 GOSUB 8000  
3090 OPEN "I",#1,FICD$  
      INPUT #1,REAC$,CATA$,DAT(1),DAT(2),DAT(3),DAT(4),DAT(5),VESP,GL,VG,  
      DAT(7),DAT(8),DAT(6),NMOLES,KN$  
3110 FOR I=1 TO 15  
3120 INPUT #1,CG(I)  
3140 NEXT I  
3150 FOR I=1 TO 17  
3160 INPUT #1,CL(I)  
3180 NEXT I  
3190 CLOSE #1  
3195 GOSUB 8000  
3200 LOCATE 2,20:PRINT "          VISUALIZAR DATOS          "  
      LOCATE 4,30:PRINT "REACCION ";REAC$
```

```

LOCATE 5,30:PRINT "NUMERO DE MUESTRAS ";KN$
LOCATE 6,30:PRINT "CATALIZADOR ";CATAS$
FOR A=8 TO 15 :LOCATE A,22:PRINT A-7;"-";DAT$(A-7):NEXT A
FOR A=8 TO 15:LOCATE A,60:PRINT USING "###.###";DAT(A-7):NEXT A
3250 LOCATE 20,5:PRINT "
LOCATE 21,5:PRINT "
LOCATE 20,5:PRINT "QUIERES MODIFICAR ALGUN DATO (S/N)"
3260 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 3260
IF A$="N" OR A$="N" THEN 3290
IF A$="S" OR A$="S" THEN 3260
3270 LOCATE 21,5:INPUT "DATO (1-8)";ND
IF ND>8 OR ND<1 THEN 3260
LOCATE ND+7,52:PRINT " ":LOCATE 21,22:
PRINT DAT$(ND):LOCATE 21,47:INPUT DAT(ND):LOCATE ND+7,52:
PRINT USING "#####.##";DAT(ND)
GOTO 3250
3290 C=0:KN=VAL(KN$)
F=LEN(H$):K=F-1
K$= RIGHT$(H$,F-K)
IF K$="1" THEN C=0
IF K$="2" THEN C=1
IF K$="3" THEN C=2
IF K$="4" THEN C=3
IF K$="5" THEN C=4
IF K$="6" THEN C=5
3300 GOSUB 8000
C=C+1
FICD$=C$+":\DATOS\"+REAC$+K$+".DAT"
IF C>KN THEN 3700
3380 LOCATE 2,5:PRINT REAC$+K$: LOCATE 2,20:PRINT "ANALISIS";C;"/";KN
LOCATE 2,46:PRINT "VOLUMEN DE GAS":LOCATE 2,65:
PRINT USING "#####.###";VG
LOCATE 3,46:PRINT "GRAMOS DE LÍQUIDO":LOCATE 3,65:
PRINT USING "#####.###";GL
3400 FOR A=4 TO 18:LOCATE A,5:PRINT A-3;"-";COMP$(A-3):NEXT
3410 FOR A=4 TO 18:LOCATE A,25:PRINT USING "#####.###";CG(A-3):NEXT
3420 FOR A=4 TO 20 :LOCATE A,45:PRINT A+12;"-";COMP$(A+12):NEXT
3430 FOR A=4 TO 20:LOCATE A,65:PRINT USING "#####.###";CL(A-3):NEXT

```

```

3431 LOCATE 20,5:PRINT "QUIERES MODIFICAR ALGUN DATO (S/N)"
      LOCATE 21,5:PRINT "
3432 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 3432
      IF A$="N" OR A$="n" THEN 3500
      IF A$="S" OR A$="s" THEN 3434
3434 LOCATE 21,5:INPUT "DATO (1-32)";ND
      IF ND>32 OR ND<1 THEN 1375
      IF ND<=15 THEN LOCATE ND+3,31:PRINT "          ":LOCATE 21,22:
      PRINT COMP$(ND):LOCATE 21,37:INPUT CG(ND):LOCATE ND+3,31:
      PRINT USING "#####.##";CG(ND)
      IF ND>=16 THEN LOCATE ND-12,66:PRINT "          ":LOCATE 21,22:
      PRINT COMP$(ND):LOCATE 21,37:INPUT CL(ND-15):LOCATE ND-12,66:
      PRINT USING "#####.##";CL(ND-15)
      GOTO 3431
3500 C=C+1:IF C>KN THEN 3700
      LOCATE 20,5 :PRINT " ANALISIS (S/N )";"-";C;"
      IF C=1 THEN K$="1"
      IF C=2 THEN K$="2"
      IF C=3 THEN K$="3"
      IF C=4 THEN K$="4"
      IF C=5 THEN K$="5"
      IF C=6 THEN K$="6"
3510 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 3510
      IF A$="S" OR A$="s" THEN 3600
      IF A$="N" OR A$="n" THEN 3700
3600 FICD$=C$+":\DATOS\"+REAC$+K$+".DAT"
      OPEN "I",#1,FICD$
      INPUT #1,REAC$,CATA$,DAT(1),DAT(2),DAT(3),DAT(4),DAT(5),VESP,GL,
      VG,DAT(7),DAT(8),DAT(6),NMOLES,KN$
      FOR I=1 TO 15:INPUT #1,CG(I):NEXT I
      FOR I=1 TO 17:INPUT #1,CL(I):NEXT I
      CLOSE #1
      C=C-1
      GOTO 3300
3700 LOCATE 20,5: PRINT "
      C=C-1
      IF C=1 THEN K$="1"
      IF C=2 THEN K$="2"

```

```

IF C=3 THEN K$="3"
IF C=4 THEN K$="4"
IF C=5 THEN K$="5"
IF C=6 THEN K$="6"
LOCATE 21,20:PRINT " MENU PRINCIPAL <<M>>   CONTINUAR <<C>> "
3800 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 3800
IF A$="M" OR A$="M" THEN 70
IF A$="C" OR A$="C" THEN 4000
4000 ' *****
4001 ' ****          CALCULO DE COMPOSICIONES          ****
4002 ' *****
4010 '   CALCULO DE COMPOSICIONES DE LIQUIDO Y GAS (BASE HUMEDA)
      VESP=DAT(2)/DAT(1)*60:VGCN=(DAT(8)*VG*273/760)/(DAT(7)+273):
      NMOLES=VGCN/22.41383
4015 GOSUB 8000
4020 TOTPL=0:MLGL=0
4025 TOTPG=0:MGGG=0
4030 FOR I=1 TO 17:TOTPL=CL(I)+TOTPL:NEXT I
4035 TOTPG=.195495*((CG(1)-2340)^.525875)*.001
4040 FOR I=2 TO 15:TOTPG=CG(I)*CAL(I)+TOTPG:NEXT I
4045 FOR I=1 TO 17
4050 PL(I)=CL(I)/TOTPL*100
4055 MLGL=PL(I)/PM(I+15)+MLGL
4060 NEXT I
4065 PG(1)=(.195495*((CG(1)-2340)^.525875))*0.001/TOTPG*100
4070 MGGG=PG(1)/PM(1)
4075 FOR I=2 TO 15
4080 PG(I)=(CG(I)*CAL(I))/TOTPG*100
4085 MGGG=PG(I)/PM(I)+MGGG
4090 NEXT I
4095 PMED=100/MGGG
4100 MG=NMOLES*PMED
4105 LOCATE 12,25:PRINT " ¿BASE SECA O HUMEDA ? (S/H)"
4110 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 4110
4115 IF A$="S" OR A$="S" THEN GOTO 4145
4120 IF A$="H" OR A$="H" THEN GOTO 4195
4130 ' *****
4135 ' CALCULO DE COMPOSICIONES Y MASA DE GAS EN BASE SECA

```

```

4140 ' *****
4145 GOSUB 8000:PGH20=PG(15):MGGG=0:PG(15)=0
4150 FOR I=1 TO 14
4155 PG(I)=PG(I)*100/(100-PGH20)
4160 MGGG=PG(I)/PM(I)+MGGG
4165 NEXT I
4170 PMED=100/MGGG
4175 MG=MG-MG*PGH20/100
4176 NMOLES=MG/PMED
4180 ' *****
4185 '     LIQUIDOS
4190 ' *****
4195 GOSUB 8000
4200 LOCATE 3,30: PRINT "COMPOSICION MUESTRA LIQUIDA"
4205 LOCATE 5,5:PRINT "COMPUESTO ":LOCATE 5,47:PRINT "COMPUESTO "
4210 LOCATE 5,18:PRINT " % PESO":LOCATE 5,27:PRINT " % MOL "
4215 LOCATE 5,60:PRINT " % PESO":LOCATE 5,69:PRINT " % MOL "
4220 RAY1$="-----":RAY2$="-----":RAY3$="-----"
4225 LOCATE 6,5:PRINT RAY1$:LOCATE 6,19:PRINT RAY2$:LOCATE 6,28:PRINT RAY3$
4230 LOCATE 6,47:PRINT RAY1$:LOCATE 6,61:PRINT RAY2$:LOCATE 6,70:PRINT RAY3$
4235 FOR I=1 TO 9:LOCATE 7+I,5:PRINT COMPS(I+15):LOCATE 7+I,18:
    PRINT USING "###.###";PL(I):LOCATE 7+I,27:
    PRINT USING "###.###";(PL(I)/(PM(I+15)*MLGL))*100:NEXT I
4240 FOR I=1 TO 8:LOCATE 7+I,47:PRINT COMPS(I+24):LOCATE 7+I,60:
    PRINT USING "###.###";PL(I+9):LOCATE 7+I,69:
    PRINT USING "###.###";(PL(I+9)/(PM(I+24)*MLGL))*100:NEXT I
4245 LOCATE 19,25:PRINT "MMOLES TOTALES/100 MGRAMOS : ":
    PRINT USING "#.####^";MLGL
4250 LOCATE 21,23:PRINT " CONTINUAR <<C>>  MENU PRINCIPAL <<M>> "
4255 S$=INKEY$:IF S$="" THEN 4255
4260 IF S$="C" OR S$="C" THEN GOTO 4270
4265 IF S$="M" OR S$="M" THEN 70
4270 ' *****
4275 '     GASES
4280 ' *****
4285 GOSUB 8000
4290 LOCATE 3,30: PRINT "COMPOSICION MUESTRA GASEOSA"
4295 LOCATE 5,5:PRINT "COMPUESTO ":LOCATE 5,47:PRINT "COMPUESTO "

```

```

4300 LOCATE 5,18:PRINT " % PESO":LOCATE 5,27:PRINT " % MOL "
4305 LOCATE 5,60:PRINT " % PESO":LOCATE 5,69:PRINT " % MOL "
4310 RAY1$="-----":RAY2$="-----":RAY3$="-----"
4315 LOCATE 6,5:PRINT RAY1$:LOCATE 6,19:PRINT RAY2$:LOCATE 6,28:PRINT RAY3$
4320 LOCATE 6,47:PRINT RAY1$:LOCATE 6,61:PRINT RAY2$:LOCATE 6,70:PRINT RAY3$
4325 FOR I=1 TO 7:LOCATE 7+I,5:PRINT COMP$(I):LOCATE 7+I,18:
    PRINT USING "###.####";PG(I):LOCATE 7+I,27:
    PRINT USING "###.####";(PG(I)/(PM(I)*MGGG))*100:NEXT I
4330 FOR I=1 TO 8:LOCATE 7+I,47:PRINT COMP$(I+7):LOCATE 7+I,60:
    PRINT USING "###.####";PG(I+7):LOCATE 7+I,69:
    PRINT USING "###.####";(PG(I+7)/(PM(I+7)*MGGG))*100:NEXT I
4335 LOCATE 17,25:PRINT "M MOLES TOTALES/100 M GRAMOS : ";
    PRINT USING "#.#####^";MGGG
4340 LOCATE 21,16:PRINT "CONTINUAR <<C>> ANTERIOR <<A>> MENU PRINCIPAL <<M>>"
4345 S$=INKEY$:IF S$="" THEN 4345
4350 IF S$="C" OR S$="C" THEN GOTO 4380
4352 IF S$="A" OR S$="A" THEN 4195
4355 IF S$="M" OR S$="M" THEN 70
4365 '*****
4370 ' BALANCE DE MATERIA TOTAL
4375 '*****
4380 GOSUB 8000
4385 GG=MG:LOCATE 8,20:PRINT "GRAMOS DE GAS ";USING "####.####";GG
4390 GP=GG+GL:LOCATE 10,20:PRINT "GRAMOS DE PRODUCTOS ";USING "####.####";GP
4395 LOCATE 12,20:PRINT "PESO MOLECULAR MEDIO DEL GAS": USING "###.##";PMED
4400 GEBUT=DAT(2)*DAT(6)
4405 GEHI=DAT(5)*DAT(6)*2/(0.082*273*1000)
4410 GETOT=GEBUT+GEHI
4415 IF GETOT>GP THEN GOTO 4425
4420 ERREL=(GP-GETOT)*100/GP:GOTO 4430
4425 ERREL=(GETOT-GP)*100/GP
4430 LOCATE 14,20:PRINT "ERROR RELATIVO DEL BALANCE (%): ";USING"###.##";ERREL
4435 LOCATE 21,20:PRINT " ANTERIOR <<A>> MENU PRINCIPAL <<M>>"
4440 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 4440
4450 IF A$="A" OR A$="A" THEN 4285
4455 IF A$="M" OR A$="M" THEN 70
5000 '*****
5001 ' 5.- BALANCE DE MATERIA Y PARAMETROS DE REACCION

```

```

5002 '   CALCULOS DEL GAS  FRACCIONES MOLARES
5003 '*****
5004 GOSUB 8000
5005 FOR I=1 TO 15
5010 YG(I)=PG(I)/(PM(I)*MGGG):XG(I)=PG(I)/100
5015 NEXT I
5020 '
5025 ' CALCULOS DEL LIQUIDO
5030 '
5035 FOR I=1 TO 17
5040 XL(I)=PL(I)/100:YL(I)=PL(I)/(PM(I+15)*MLGL)
5045 NEXT I
5050 '*****
5051 '***** PARÁMETROS ALFA Y BETA *****
5052 '*****
5055 BETA0=((0.08*10/58)+(1.42*20/128)+(0.11*22/142)+(98.39*22/142))/100
5060 ALFA0=((0.08*4/58)+(1.42*9/128)+(0.11*10/142)+(98.39*10/142))/100
5065 ALFA1=0:ALFA2=0
5070 FOR I=1 TO 17
5075 ALFA1=XL(I)*NNC(I+15)/PM(I+15)+ALFA1
5080 NEXT I
5085 FOR I=1 TO 15
5090 ALFA2=XG(I)*NNC(I)/PM(I)+ALFA2
5095 NEXT I
5100 BETA1=0:BETA2=0
5105 FOR I=1 TO 17
5110 BETA1=BETA1+(XL(I)*(2*NNC(I+15)+2)/PM(I+15))
5115 NEXT I
5120 FOR I=1 TO 15
5125 BETA2=BETA2+(XG(I)*(2*NNC(I)+2)/PM(I))
5130 NEXT I
5135 '*****
5140 ' BALANCES DE MATERIA:
5145 '   BALANCE DE C:  MC0=MCLF+MCGF
5150 '           ML0*ALFA0=MLF*ALFA1+MGF*ALFA2
5155 '   BALANCE DE H:  MHG0+MHL0=MHLF+MHGF
5160 '           MHG0+ML0*BETA0=MLF*BETA1+MGF*BETA2
5165 '

```

```

5170 ' BALANCE DE CARBONO, CHDE=CHG+CHL (ATM-G)
5175 ' BALANCE DE HIDROGENO, HH+HDE=HG+HL (ATM-G)
5180 '*****
5185 MHL0=GEBUT*BETA0
5190 MCL0=GEBUT*ALFA0
5195 MHG0=GEHI
5200 MGF=(MHG0+MHL0-(MCL0*BETA1/ALFA1))/(BETA2-(ALFA2*BETA1/ALFA1))
5205 MLF=(MCL0-MGF*ALFA2)/ALFA1
5210 ERRORL=(MLF-GL)/MLF*100:ERRORG=(MGF-GG)/MGF*100
5215 ERRBALT=((MLF+MGF)-(GEBUT+GEHI))/(GEBUT+GEHI)*100:
      ERRBAL=(GP-(GEBUT+GEHI))/(GEBUT+GEHI)*100
5220 LOCATE 9,30:PRINT "EXPERIMENTAL":LOCATE 9,48:PRINT "TEORICO":
      LOCATE 9,61:PRINT "ERROR (%)"
5225 LOCATE 10,30:PRINT "-----":LOCATE 10,48:PRINT "-----":
      LOCATE 10,61:PRINT "-----"
5230 LOCATE 12,5:PRINT "MASA LIQUIDO FINAL (G):   ";;
      PRINT USING "##.###";GL;;LOCATE 12,48:PRINT USING "##.###";MLF;;
      LOCATE 12,63:PRINT USING "##.#";ERRORL
5235 LOCATE 14,5:PRINT "MASA GAS FINAL (G):     ";;
      PRINT USING "##.###";GG;;LOCATE 14,48:PRINT USING "##.###";MGF;;
      LOCATE 14,63:PRINT USING "##.#";ERRORG
5240 LOCATE 16,5:PRINT "ERROR BALANCE GLOBAL (%):   ";;
      PRINT USING "###.##";ERRBALE;;LOCATE 16,48:PRINT USING "###.##";ERRBALT
5245 LOCATE 21,4:PRINT SPACES(73):LOCATE 21,23:PRINT "CONTINUAR  <<C>>      MENU
PRINCIPAL <<M>> "
5250 E$=INKEY$:IF E$="" THEN 5250
5255 IF E$="C" OR E$="C" THEN GOTO 5275
5260 IF E$="M" OR E$="M" THEN GOTO 70
5275 GOSUB 8000
5280 LOCATE 12,25:PRINT " TEORICO <<T>>  EXPERIMENTAL <<E>> "
5285 E$=INKEY$:IF E$="" THEN 5285
5295 IF E$="T" OR E$="T" THEN H$=" TEORICO  ":
      MGF=(MHG0+MHL0-(MCL0*BETA1/ALFA1))/(BETA2-(ALFA2*BETA1/ALFA1));
      MLF=((MCL0-MGF*ALFA2)/ALFA1):GOTO 5310
5300 IF E$="E" OR E$="E" THEN H$="EXPERIMENTAL":MLF=GL:MGF=GG
5305 '*****
5310 '***** CONVERSION *****
5315 '*****

```

$$5320 \text{ MCINI} = \text{GEBUT} * 98.34 * 10 / (142 * 100)$$

$$5325 \text{ MCFIN} = \text{MLF} * \text{XL}(15) * \text{NNC}(30) / (\text{PM}(30))$$

$$5330 \text{ MCDES} = \text{MCINI} - \text{MCFIN}$$

$$5335 \text{ CONV} = \text{MCDES} / \text{MCINI} * 100$$

5340 ' *****

5345 ' SELECTIVIDADES

5350 '

5355 ' SELECTIVIDADES TOTALES

5360 ' *****

5365 'PROPANO

$$5370 \text{ SET}(1) = ((\text{XL}(1) * \text{MLF} * \text{NNC}(16) / \text{PM}(16)) + (\text{MGF} * \text{XG}(6) * \text{NNC}(6) / \text{PM}(6))) / \text{MCDES} * 100$$

5375 'I-C4

$$5380 \text{ SET}(2) = ((\text{XL}(2) * \text{MLF} * \text{NNC}(17) / \text{PM}(17)) + (\text{MGF} * (\text{XG}(7) * \text{NNC}(7) / \text{PM}(7)))) / \text{MCDES} * 100$$

5385 'N-C4

$$5390 \text{ SET}(3) = ((\text{XL}(3) * \text{MLF} * \text{NNC}(18) / \text{PM}(18)) + (\text{MGF} * \text{XG}(9) * \text{NNC}(9) / \text{PM}(9)) - (0.08 / (100 * 58) * \text{GEBUT} * 4)) / \text{MCDES} * 100$$

5395 'I-C5

$$5400 \text{ SET}(4) = ((\text{XL}(4) * \text{MLF} * \text{NNC}(19) / \text{PM}(19)) + (\text{MGF} * \text{XG}(11) * \text{NNC}(11) / \text{PM}(11))) / \text{MCDES} * 100$$

5405 'N-C5

$$5410 \text{ SET}(5) = ((\text{XL}(5) * \text{MLF} * \text{NNC}(20) / \text{PM}(20)) + (\text{MGF} * \text{XG}(12) * \text{NNC}(12) / \text{PM}(12))) / \text{MCDES} * 100$$

5415 'I-C6

$$5420 \text{ SET}(6) = ((\text{XL}(6) * \text{MLF} * \text{NNC}(21) / \text{PM}(21)) + (\text{MGF} * \text{XG}(13) * \text{NNC}(13) / \text{PM}(13))) / \text{MCDES} * 100$$

5425 'N-C6

$$5430 \text{ SET}(7) = ((\text{XL}(7) * \text{MLF} * \text{NNC}(22) / \text{PM}(22)) + (\text{MGF} * \text{XG}(14) * \text{NNC}(14) / \text{PM}(14))) / \text{MCDES} * 100$$

5435 'I-C7

$$5440 \text{ SET}(8) = (\text{XL}(8) * \text{MLF} * \text{NNC}(23) / \text{PM}(23)) / \text{MCDES} * 100$$

5445 'N-C7

$$5450 \text{ SET}(9) = (\text{XL}(9) * \text{MLF} * \text{NNC}(24) / \text{PM}(24)) / \text{MCDES} * 100$$

5455 'I-C8

$$5460 \text{ SET}(10) = (\text{XL}(10) * \text{MLF} * \text{NNC}(25) / \text{PM}(25)) / \text{MCDES} * 100$$

5461 'N-C8

$$5465 \text{ SET}(11) = (\text{XL}(11) * \text{MLF} * \text{NNC}(26) / \text{PM}(26)) / \text{MCDES} * 100$$

5466 'I-C9

$$5470 \text{ SET}(12) = (\text{XL}(12) * \text{MLF} * \text{NNC}(27) / \text{PM}(27)) / \text{MCDES} * 100$$

```

5471 'N-C9
5475 SET(13)=((XL(13)*MLF*NNC(28)/PM(28))-
(1.42/(100*PM(28))*GEBUT*NNC(28)))/MCDES*100
5476 'I-C10
5480 SET(14)=((XL(14)*MLF*NNC(29)/PM(29))-
(0.11/(100*PM(29))*GEBUT*NNC(29)))/MCDES*100
5481 'METANO
5485 SET(17)=(MGF*XG(2)*NNC(2)/PM(2))/MCDES*100
5486 'ETILENO
5490 SET(18)=(MGF*XG(3)*NNC(3)/PM(3))/MCDES*100
5491 'ETANO
5495 SET(19)=(MGF*XG(4)*NNC(4)/PM(4))/MCDES*100
5496 'PROPILENO
5500 SET(20)=(MGF*XG(5)*NNC(5)/PM(5))/MCDES*100
5501 'C4G=
5505 SET(21)=(MGF*(XG(8)*NNC(8)/PM(8)+XG(10)*NNC(10)/PM(10)))/MCDES*100
5506 SETISO=0:SETN=0
5507 SETOL=SET(18)+SET(20)+SET(21)
5510 FOR K=2 TO 14 STEP 2
5515 SETISO=SETISO+SET(K)
5520 NEXT K
5525 SETN=SET(17)+SET(19)
5530 FOR K=1 TO 13 STEP 2
5535 SETN=SETN+SET(K)
5540 NEXT K
5541 SUMA=0:SET(15)=0
5542 FOR I=1 TO 16
5543 SUMA=SUMA+SET(I)
5544 NEXT I
5550 '*****
5555 ' SELECTIVIDADES EN EL LÍQUIDO
5560 '*****
5565 FOR I=1 TO 12
5570 SEL(I)=(XL(I)*MLF*NNC(I+15)/PM(I+15))/MCDES*100
5575 NEXT I
5580 SEL(13)=((XL(13)*MLF*NNC(28)/PM(28))-(1.42/(PM(28)*100)*GEBUT*NNC(28)))/
MCDES*100
5585 SEL(14)=((XL(14)*MLF*NNC(29)/PM(29))-

```

```

(0.11/(PM(29)*100)*GEBUT*NNC(29))/MCDES*100
5590 SEL(15)=0:SELISO=0:SELN=0
5595 FOR K=2 TO 14 STEP 2
5600 SELISO=SELISO+SEL(K)
5605 NEXT K
5610 FOR K=1 TO 13 STEP 2
5615 SELN=SELN+SEL(K)
5620 NEXT K
5625 '*****
5630 '   PARAMETROS
5635 '*****
5640 RELIPL=(SELISO/SELN)
5645 RELIPT=(SETISO/SETN)
5650 RENDL=MLF/GEBUT*100
5655 RENDID=SEL(14)*CONV/100
5666 RENDIT=SETISO*CONV/100
5667 RENDIL=SELISO*CONV/100
5670 CONVISO=CONV*SET(14)/100
5675 CONVCRA=CONV-CONVISO
5680 RELIC=CONVISO/CONVCRA
5685 SC6MAS=SELISO-SEL(2)-SEL(4)
5690 '*****
5695 '   RESULTADOS
5700 '*****
5705 GOSUB 8000
      LOCATE 1,35:PRINT H$
5710 LOCATE 2,5:PRINT "COMPUESTO ":LOCATE 2,47:PRINT "COMPUESTO "
5715 LOCATE 2,18:PRINT "SEL. TOT":LOCATE 2,27:PRINT "SEL. LIQ"
5720 LOCATE 2,60:PRINT "SEL. TOT":LOCATE 2,69:PRINT "SEL. LIQ"
5725 RAY1$="-----":RAY2$="-----":RAY3$="-----"
5750 LOCATE 3,5:PRINT RAY1$:LOCATE 3,18:PRINT RAY2$:LOCATE 3,27:PRINT RAY3$
5755 LOCATE 3,47:PRINT RAY1$:LOCATE 3,60:PRINT RAY2$:LOCATE 3,69:PRINT      RAY3$
5760 FOR I=17 TO 20:LOCATE I-13,5:PRINT COMP$(I-15):LOCATE I-13,19:
      PRINT USING "##.###";SET(I):NEXT I
5775 FOR I=1 TO 5:LOCATE I+7,5:PRINT COMP$(I+15):LOCATE I+7,19:
      PRINT USING "##.###";SET(I):LOCATE I+7,28:PRINT USING "##.###";
      SEL(I):NEXT I
5780 FOR I=1 TO 9:LOCATE 3+I,47:PRINT COMP$(I+20):LOCATE 3+I,60:

```

```

PRINT USING "##.###";SET(I+5):LOCATE 3+I,69:
PRINT USING "##.###";SEL(I+5):NEXT I
5785 LOCATE 14,8:PRINT "X TOTAL (%): ";:PRINT USING "##.###";CONV:
LOCATE 14,34:PRINT "SISO TOT (%): ";:PRINT USING "##.###";SETISO:
LOCATE 14,60:PRINT "I/C: ";:PRINT USING "##.###";RELIC
5790 LOCATE 16,8:PRINT "X I-C10 (%): ";:PRINT USING "##.###";CONVISO:
LOCATE 16,34:PRINT "SISO LIQ (%): ";:PRINT USING "##.###";SELISO:
LOCATE 16,60:PRINT "REND.LIQ.: ";:PRINT USING "##.###";RENDL
5795 LOCATE 18,8:PRINT "X CRAQ. (%): ";:PRINT USING "##.###";CONVCRA:
LOCATE 18,34:PRINT "SI-C6+ L (%): ";:PRINT USING "##.###";SC6MAS:
LOCATE 18,60:PRINT "SUMA: ";:PRINT USING "###.#";SUMA
5800 LOCATE 20,8:PRINT "REND.I-C10: ";:PRINT USING "##.##3";RENDID:
LOCATE 20,34:PRINT "REND.ISO TOT: ";:PRINT USING "##.###";RENDIT:
LOCATE 20,60:PRINT "REND.ISO LIQ: ";:PRINT USING "##.###";RENDIL
5805 LOCATE 22,2:PRINT " TEORICO <<T>> EXPERIMENTAL <<E>> >>
<<P>> MENU PRINCIPAL <<M>> "
5810 E$=INKEY$:IF E$="" THEN 5810
5815 IF E$="M" OR E$="M" THEN 70
5820 IF E$="E" OR E$="E" THEN 5300
5830 IF E$="T" OR E$="T" THEN 5295
5840 IF E$="P" OR E$="P" THEN 5845
' ***** CUERPO DE IMPRESION *****
5845 X$=SPACE$(25)
LPRINT SPC(35) H$:LPRINT SPC(30) "*****":FOR I=1 TO 3:
LPRINT:NEXT I
LPRINT SPC(5);"COMPUESTO ";SPC(3);"SEL. TOT";SPC(3);
"SEL. LIQ";SPC(6);"COMPUESTO ";SPC(3);"SEL. TOT";SPC(3);"SEL. LIQ"
LPRINT SPC(5);"===== "; SPC(3);"=====":SPC(3);"===== ";
SPC(6);"===== ";SPC(3); "===== ";SPC(3);"===== "
LPRINT SPC(5);COMP$(2);SPC(3);USING "##.###";SET(17)::LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(13);SPC(3);USING "##.###";SET(6)::LPRINT SPC(3);
USING "##.###";SEL(6)
LPRINT SPC(5);COMP$(3);SPC(3);USING "##.###";SET(18)::LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(14);SPC(3);USING "##.###";SET(7)::LPRINT SPC(3);
USING "##.###";SEL(7)
LPRINT SPC(5);COMP$(4);SPC(3);USING "##.###";SET(19)::LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(23);SPC(3);USING "##.###";SET(8)::LPRINT SPC(3);
USING "##.###";SET(8)

```

IMPRIMIR

```
LPRINT SPC(5);COMP$(5);SPC(3);USING "##.#####";SET(20)::LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(24);SPC(3);USING "##.#####";SET(9)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(9)
LPRINT SPC(5);COMP$(6);SPC(3);USING "##.#####";SET(1)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(1)::LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(25);SPC(3);USING "##.#####";SET(10)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(10)
LPRINT SPC(5);COMP$(7);SPC(3);USING "##.#####";SET(2)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(2)::LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(26);SPC(3);USING "##.#####";SET(11)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(11)
LPRINT SPC(5);COMP$(8);SPC(3);USING "##.#####";SET(21)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SET(21)::LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(27);SPC(3);USING "##.#####";SET(12)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(12)
LPRINT SPC(5);COMP$(9);SPC(3);USING "##.#####";SET(3)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(3)::LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(28);SPC(3);USING "##.#####";SET(13)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(13)
LPRINT SPC(5);COMP$(11)SPC(3);USING "##.#####";SET(4)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(4)::LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(29);SPC(3);USING "##.#####";SET(14)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(14)
LPRINT SPC(5);COMP$(12);SPC(3);USING "##.#####";SET(5)::LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(5)::LPRINT SPC(6);
LPRINT
LPRINT
LPRINT SPC(24);"CONVERSIONES Y SELECTIVIDADES"
LPRINT
LPRINT
LPRINT SPC(6);"X TOTAL (%): ";LPRINT USING "##.###";CONV;;
LPRINT SPC(6);"SISO TOT (%): ";LPRINT USING "##.###";SETISO;;
LPRINT SPC(6);"I/C: ";LPRINT USING "##.#####";RELIC
LPRINT
LPRINT SPC(6);"X I-C10 (%): ";LPRINT USING "##.###";CONVISO::
LPRINT SPC(6);"SISO LIQ (%): ";LPRINT USING "##.###";SELISO::
LPRINT SPC(6);"REND. LIQ.:";LPRINT USING "##.#####";RENDL
LPRINT
```

```

LPRINT SPC(6);"X CRAQ. (%): ";LPRINT USING "##.###";CONVCRA;;
LPRINT SPC(6);"SI-C6+ L (%): ";LPRINT USING "##.###";SC6MAS;;
LPRINT SPC(6);"SUMA: ";LPRINT USING "###.#";SUMA
LPRINT
LPRINT SPC(6);"REND.I-C10: ";LPRINT USING "##.###";RENDID;;
LPRINT SPC(6);"REND.ISO TOT: ";LPRINT USING "##.###";RENDIT;;
LPRINT SPC(6);"REND.ISO LIQ: ";LPRINT USING "##.###";RENDIL
LPRINT
GOTO 5810

6000 *****
6001 ****          SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA          ***
6002 *****
6005 GOSUB 8000
6015 LOCATE 5,3:PRINT SPC(21);"SACAR RESULTADOS POR IMPRESORA"
6025 LPRINT SPC(30);CHR$(14);"REACCION ";REAC$+K$;CHR$(20):LPRINT
6030 LPRINT SPC(30);CHR$(27);CHR$(69);"CATALIZADOR ";
      CATAS;CHR$(27);CHR$(70):LPRINT
6035 LPRINT SPC(20);"PESO DE CATALIZADOR (G) ";TAB(65);USING "####.####";
      DAT(1)
6040 LPRINT SPC(20);"CAUDAL DE N-DECANO (G/MIN) ";TAB(65);USING "####.####";
      DAT(2)
6045 LPRINT SPC(20);"CAUDAL DE HIDROGENO (MLN/MIN) ";
      TAB(65);USING "####.###";DAT(5)
6050 LPRINT SPC(20);"TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C) ";TAB(65);
      USING "####.####";DAT(3)
6055 LPRINT SPC(20);"PRESIÓN DE REACCIÓN (KG/CM2) ";TAB(65);
      USING "####.####";DAT(4):LPRINT
6060 LPRINT SPC(20);"VELOCIDAD ESPACIAL WHSV (H-1) ";TAB(65);
      USING "####.####";VESP
6065 LPRINT SPC(20);"GRAMOS DE LÍQUIDO (G) ";TAB(65);USING "####.####";GL
6070 LPRINT SPC(20);"GRAMOS DE GASES (G) ";TAB(65);USING "####.####";GG
6075 LPRINT SPC(20);"GRAMOS DE PRODUCTOS (G) ";TAB(65);USING "####.####";GP
6080 LPRINT SPC(20);"PESO MOLECULAR MEDIO DEL GAS ";TAB(65);
      USING "####.####";PMED
6085 LPRINT SPC(20);"ERROR RELATIVO EN BALANCE DE MATERIA (%) ";TAB(65);
      USING "####.####";ERREL
6095 RA11$="=====":RA8$="===== "
6100 LPRINT:LPRINT TAB(30); "COMPOSICION MUESTRA GASEOSA"

```

```
6105 LPRINT:LPRINT SPC(4);" COMPUESTO ";SPC(3);" % PESO ";
      SPC(3);" % MOL ";SPC(5);" COMPUESTO ";SPC(3);" % PESO ";
      SPC(3);" % MOL "
6110 LPRINT SPC(4);RA11$;SPC(3);RA8$;SPC(3);
      RA8$;SPC(5);RA11$;SPC(3);RA8$;SPC(3);RA8$
6115 FOR I=1 TO 7
6120 LPRINT SPC(5);COMP$(I);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PG(I);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PG(I)/(PM(I)*MGGG))*100;
6125 LPRINT SPC(7);COMP$(I+8);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PG(I+8);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PG(I+8)/(PM(I+8)*MGGG))*100
6130 NEXT I
6135 LPRINT SPC(5);COMP$(8);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PG(8);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PG(8)/(PM(8)*MGGG))*100;
6140 LPRINT:LPRINT SPC(21);"M MOLES TOTALES / 100 MGRAMOS :";:
      LPRINT USING "##.####";MGGG:LPRINT
6145 RA11$="=====":RA8$="===== "
6150 LPRINT:LPRINT TAB(30); "COMPOSICION MUESTRA LIQUIDA"
6155 LPRINT:LPRINT SPC(4);" COMPUESTO ";SPC(3);" % PESO ";SPC(3);" % MOL ";
      SPC(5);" COMPUESTO ";SPC(3);" % PESO ";SPC(3);" % MOL "
6160 LPRINT SPC(4);RA11$;SPC(3);RA8$;SPC(3);RA8$;SPC(5);
      RA11$;SPC(3);RA8$;SPC(3);RA8$
6165 FOR I=1 TO 8
6170 LPRINT SPC(5);COMP$(I+15);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PL(I);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PL(I)/(PM(I+15)*MLGL))*100;
6175 LPRINT SPC(7);COMP$(I+24);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PL(I+9);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PL(I+9)/(PM(I+24)*MLGL))*100
6180 NEXT I
6185 LPRINT SPC(5);COMP$(24);SPC(3);:LPRINT USING "##.####";PL(9);:
      LPRINT SPC(4);:LPRINT USING "##.####";(PL(9)/(PM(24)*MLGL))*100
6190 LPRINT:LPRINT SPC(23);"MOLES TOTALES / 100 GRAMOS :";:
      LPRINT USING "#.#####";MLGL
6200 LPRINT:LPRINT SPC(35);"CALCULOS CON BALANCE DE MATERIA"
6205 LPRINT
6210 LPRINT SPC(30);"EXPERIMENTAL";SPC(7);"TEORICO";SPC(7);"ERROR (%)"
6215 LPRINT SPC(30);"-----";SPC(7);"-----";SPC(7);"-----"
6220 LPRINT:LPRINT SPC(5);"MASA LÍQUIDO FINAL (G): ";:
      LPRINT USING "##.####";GL;:LPRINT SPC(9);:LPRINT USING "##.####";MLF;:
      LPRINT SPC(9);:LPRINT USING "###.#";ERRORL
```

```

6225 LPRINT:LPRINT SPC(5);"MASA GAS FINAL (G):      ";;
      LPRINT USING "##.###";GG;;LPRINT SPC(9);:LPRINT USING "##.###";MGF;;
      LPRINT SPC(9);:LPRINT USING "##.#";ERRORG
6230 LPRINT:LPRINT SPC(5);"ERROR BALANCE GLOBAL (%):  ";;
      LPRINT USING "###.###";ERRBALE;;LPRINT SPC(9);:
      LPRINT USING "###.###";ERRBALT
      GOTO 70
7000 '*****
7001 '*          CAJAS DE LOS MENUS                    *
7002 '*****
7010 FOR C=2 TO 79:LOCATE 2,C:PRINT CHR$(205):NEXT:LOCATE 2,80:
      PRINT CHR$(187)
7015 FOR F=3 TO 22:LOCATE F,80:PRINT CHR$(186):NEXT:LOCATE 23,80:
      PRINT CHR$(188)
7020 FOR C=79 TO 2 STEP -1:LOCATE 22,C:PRINT CHR$(205):NEXT:LOCATE 22,2:
      PRINT CHR$(200)
7030 FOR F=21 TO 2 STEP -1:LOCATE F,2:PRINT CHR$(186):NEXT:LOCATE 1,2:
      PRINT CHR$(201)
7040 RETURN
8000 '*****
8010 '*          BORRAR PANTALLA                        *
8020 '*****
8030 FOR K=2 TO 21:LOCATE K,3:PRINT " ":NEXT K
8040 RETURN
9000 '*****
9001 '*          CALCULO DE LA COMPOSICION DEL EFLUENTE
9002 '*****
9003 GOSUB 8000
      A=PG(1)
      B=PL(15)
9004 LOCATE 21,16:PRINT " EFLUENTE <<E>> PRODUCTO <<P>> SIN H2<<H>>
      SIN C10 <<D>> "
      S$=INKEY$:IF S$="" THEN 9004
      IF S$="E" OR S$="E" THEN 9008
      IF S$="P" OR S$="P" THEN 9005
      IF S$="H" OR S$="H" THEN 9006
      IF S$="D" OR S$="D" THEN 9007
9005 PG(1)=0

```

```
PL(15)=0
NMLF=MLF*(1-B/100)
NMLGL=(MLGL-(B)/PM(30))*MGL/NMGL
NMGF=MGF*(1-A/100)
NMGGG=(MGGG-(A)/PM(1))*MGF/NMGF
GOTO 9013
9006 PG(1)=0
NMGF=MGF*(1-A/100)
NMGGG=(MGGG-(A)/PM(1))*MGF/NMGF
NMLGL=MLGL
NMLF=MLF
GOTO 9013
9007 PL(15)=0
NMLF=MLF*(1-B/100)
NMLGL=(MLGL-(B)/PM(30))*MGL/NMGL
NMGGG=MGGG
NMGF=MGF
GOTO 9013
9008 NMLF=MLF
NMGF=MGF
NMGGG=MGGG
NMLGL=MLGL
GOTO 9013
9013 AMOLTOT=(NMLGL*NMLF+NMGGG*NMGF)/100
9014 'PROPANO
9015 FMT(1)=(PL(1)*MLF+MGF*PG(6))/(PM(6)*AMOLTOT)
9016 'I-C4
9017 FMT(2)=(PL(2)*MLF+MGF*PG(7))/(PM(7)*AMOLTOT)
9018 'N-C4
9019 FMT(3)=(PL(3)*MLF+MGF*PG(9))/(PM(9)*AMOLTOT)
9020 'I-C5
9021 FMT(4)=(PL(4)*MLF+MGF*PG(11))/(PM(11)*AMOLTOT)
9022 'N-C5
9023 FMT(5)=(PL(5)*MLF+MGF*PG(12))/(PM(20)*AMOLTOT)
9024 'I-C6
9025 FMT(6)=(PL(6)*MLF+MGF*PG(13))/(AMOLTOT*PM(21))
9026 'N-C6
9027 FMT(7)=(PL(7)*MLF+MGF*PG(14))/(AMOLTOT*PM(22))
```

```

9028 'I-C7
9029 FMT(8)=(PL(8)*MLF)/(AMOLTOT*PM(23))
9030 'N-C7
9031 FMT(9)=(PL(9)*MLF)/(AMOLTOT*PM(24))
9032 'I-C8
9033 FMT(10)=(PL(10)*MLF)/(AMOLTOT*PM(25))
9034 'N-C8
9035 FMT(11)=(PL(11)*MLF)/(AMOLTOT*PM(26))
9036 'I-C9
9037 FMT(12)=(PL(12)*MLF)/(AMOLTOT*PM(27))
9038 'N-C9
9039 FMT(13)=(PL(13)*MLF)/(AMOLTOT*PM(28))
9040 'I-C10
9041 FMT(14)=(PL(14)*MLF)/(AMOLTOT*PM(29))
9042 'METANO
9043 FMT(17)=(MGF*PG(2))/(AMOLTOT*PM(2))
9044 'ETILENO
9045 FMT(18)=(MGF*PG(3))/(AMOLTOT*PM(3))
9046 'ETANO
9047 FMT(19)=(MGF*PG(4))/(AMOLTOT*PM(4))
9048 'PROPILENO
9050 FMT(20)=(MGF*PG(5))/(AMOLTOT*PM(5))
9051 'C4G=
9055 FMT(21)=(MGF*(PG(8)+PG(10)))/(AMOLTOT*PM(8))
9056 'N-C10=
9057 FMT(22)=(PL(15)*MLF)/(AMOLTOT*PM(30))
9058 'H2=
9060 FMT(23)=(PG(1)*MGF)/(PM(1)*AMOLTOT)
9220 FSUM=0:FMT(15)=0:FMT(16)=0
9225 FOR I=1 TO 23
9230 FSUM=FSUM+FMT(I)
9240 NEXT I
9300 ' *****
9365 'PROPANO
9370 MFT(1)=(PL(1)*MIF+MGF*PG(6))/(NMLF+NMGF)
9375 'I-C4
9380 MFT(2)=(PL(2)*MIF+MGF*PG(7))/(NMLF+NMGF)
9385 'N-C4

```

9390 $MFT(3) = (PL(3)*MLF + MGF*PG(9))/(NMLF + NMGF)$
9395 'I-C5
9400 $MFT(4) = (PL(4)*MLF + MGF*PG(11))/(NMLF + NMGF)$
9405 'N-C5
9410 $MFT(5) = (PL(5)*MLF + MGF*PG(12))/(NMLF + NMGF)$
9415 'I-C6
9420 $MFT(6) = (PL(6)*MLF + MGF*PG(13))/(NMLF + NMGF)$
9425 'N-C6
9430 $MFT(7) = (PL(7)*MLF + MGF*PG(14))/(NMLF + NMGF)$
9435 'I-C7
9440 $MFT(8) = (PL(8)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9445 'N-C7
9450 $MFT(9) = (PL(9)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9455 'I-C8
9460 $MFT(10) = (PL(10)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9461 'N-C8
9465 $MFT(11) = (PL(11)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9466 'I-C9
9470 $MFT(12) = (PL(12)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9471 'N-C9
9475 $MFT(13) = (PL(13)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9476 'I-C10
9480 $MFT(14) = (PL(14)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9481 'METANO
9485 $MFT(17) = (MGF*PG(2))/(NMLF + NMGF)$
9486 'ETILENO
9490 $MFT(18) = (MGF*PG(3))/(NMLF + NMGF)$
9491 'ETANO
9495 $MFT(19) = (MGF*PG(4))/(NMLF + NMGF)$
9496 'PROPILENO
9500 $MFT(20) = (MGF*PG(5))/(NMLF + NMGF)$
9501 'C4G=
9505 $MFT(21) = (MGF*(PG(8) + PG(10)))/(NMLF + NMGF)$
9506 'N-C10=
9507 $MFT(22) = (PL(15)*MLF)/(NMLF + NMGF)$
9508 'H2=
9509 $MFT(23) = (PG(1)*MGF)/(NMLF + NMGF)$
9510 MSUMA=0:MFT(15)=0:MFT(16)=0

```
9542 FOR I=1 TO 23
9543 MSUMA=MSUMA+MFT(I)
9544 NEXT I
9690 '*****
9695 '      RESULTADOS
9700 '*****
9705 GOSUB 8000
      LOCATE 1,35:PRINT H$
9710 LOCATE 2,5:PRINT "COMPUESTO ":LOCATE 2,47:PRINT "COMPUESTO "
9711 LOCATE 2,18:PRINT "MOL %":LOCATE 2,27:PRINT "PESO %"
9712 LOCATE 2,60:PRINT "MOL %":LOCATE 2,69:PRINT "PESO %"
9713 RAY1$="-----":RAY2$="-----":RAY3$="-----"
9714 LOCATE 3,5:PRINT RAY1$:LOCATE 3,18:PRINT RAY2$:LOCATE 3,27:PRINT RAY3$
9715 LOCATE 3,47:PRINT RAY1$:LOCATE 3,60:PRINT RAY2$:LOCATE 3,69:PRINT RAY3$
9716 LOCATE 4,5:PRINT COMP$(1):LOCATE 4,19:PRINT USING "##.##";FMT(23):
      LOCATE 4,28:PRINT USING "##.##";MFT(23)
9717 LOCATE 4,47:PRINT COMP$(20):LOCATE 4,60:PRINT USING "##.##";FMT(5):
      LOCATE 4,69:PRINT USING "##.##";MFT(5)
9718 LOCATE 5,5:PRINT COMP$(2):LOCATE 5,19:PRINT USING "##.##";FMT(17):
      LOCATE 5,28:PRINT USING "##.##";MFT(17)
9719 LOCATE 5,47:PRINT COMP$(21):LOCATE 5,60:PRINT USING "##.##";FMT(6):
      LOCATE 5,69:PRINT USING "##.##";MFT(6)
9720 LOCATE 6,5:PRINT COMP$(3):LOCATE 6,19:PRINT USING "##.##";FMT(18):
      LOCATE 6,28:PRINT USING "##.##";MFT(18)
9721 LOCATE 6,47:PRINT COMP$(22):LOCATE 6,60:PRINT USING "##.##";FMT(7):
      LOCATE 6,69:PRINT USING "##.##";MFT(7)
9722 LOCATE 7,5:PRINT COMP$(4):LOCATE 7,19:PRINT USING "##.##";FMT(19):
      LOCATE 7,28:PRINT USING "##.##";MFT(19)
9723 LOCATE 7,47:PRINT COMP$(23):LOCATE 7,60:PRINT USING "##.##";FMT(8):
      LOCATE 7,69:PRINT USING "##.##";MFT(8)
9724 LOCATE 8,5:PRINT COMP$(5):LOCATE 8,19:PRINT USING "##.##";FMT(20):
      LOCATE 8,28:PRINT USING "##.##";MFT(20)
9725 LOCATE 8,47:PRINT COMP$(24):LOCATE 8,60:PRINT USING "##.##";FMT(9):
      LOCATE 8,69:PRINT USING "##.##";MFT(9)
9726 LOCATE 9,5:PRINT COMP$(6):LOCATE 9,19:PRINT USING "##.##";FMT(1):
      LOCATE 9,28:PRINT USING "##.##";MFT(1)
9727 LOCATE 9,47:PRINT COMP$(25):LOCATE 9,60:PRINT USING "##.##";FMT(10):
      LOCATE 9,69:PRINT USING "##.##";MFT(10)
```

```

9728 LOCATE 10,5:PRINT COMP$(7):LOCATE 10,19:PRINT USING "##.##";FMT(2):
      LOCATE 10,28:PRINT USING "##.##";MFT(2)
9729 LOCATE 10,47:PRINT COMP$(26):LOCATE 10,60:PRINT USING "##.##";FMT(11):
      LOCATE 10,69:PRINT USING "##.##";MFT(11)
9730 LOCATE 11,5:PRINT COMP$(8):LOCATE 11,19:PRINT USING "##.##";FMT(21):
      LOCATE 11,28:PRINT USING "##.##";MFT(21)
9731 LOCATE 11,47:PRINT COMP$(27):LOCATE 11,60:PRINT USING "##.##";FMT(12):
      LOCATE 11,69:PRINT USING "##.##";MFT(12)
9732 LOCATE 12,5:PRINT COMP$(9):LOCATE 12,19:PRINT USING "##.##";FMT(3):
      LOCATE 12,28:PRINT USING "##.##";MFT(3)
9733 LOCATE 12,47:PRINT COMP$(28):LOCATE 12,60:PRINT USING "##.##";FMT(13):
      LOCATE 12,69:PRINT USING "##.##";MFT(13)
9734 LOCATE 13,5:PRINT COMP$(11):LOCATE 13,19:PRINT USING "##.##";FMT(4):
      LOCATE 13,28:PRINT USING "##.##";MFT(4)
9735 LOCATE 13,47:PRINT COMP$(29):LOCATE 13,60:PRINT USING "##.##";FMT(14):
      LOCATE 13,69:PRINT USING "##.##";MFT(14)
9736 LOCATE 14,47:PRINT COMP$(30):LOCATE 14,60:PRINT USING "##.##";FMT(22):
      LOCATE 14,69:PRINT USING "##.##";MFT(22)
9737 LOCATE 16,5:PRINT "SUMA MOL=":LOCATE 16,19:PRINT USING "###.#";FSUM
9738 LOCATE 16,47:PRINT "SUMA PESO=":LOCATE 16,60:PRINT USING"###.#";MSUMA
9740 LOCATE 18,15:PRINT "MENU PRINCIPAL <<M>> IMPRIMIR<<P>> "
9745 E$=INKEY$:IF E$="" THEN 9740
9746 IF E$="M" OR E$="M" THEN 70
9747 IF E$="P" OR E$="P" THEN 9748
      * ***** CUERPO DE IMPRESION *****
9748 X$=SPACE$(25)
      LPRINT SPC(35) H$:LPRINT SPC(30) "*****":FOR I=1 TO 3:
      LPRINT:NEXT I
      LPRINT SPC(5);"COMPUESTO ";SPC(3);"SEL. TOT";SPC(3);"SEL. LIQ";
      SPC(6);"COMPUESTO ";SPC(3);"SEL. TOT";SPC(3);"SEL. LIQ"
      LPRINT SPC(5);"===== ";SPC(3);"===== ":SPC(3);"===== ";
      SPC(6);"===== ";SPC(3);"===== ";SPC(3);"===== "
      LPRINT
      LPRINT SPC(5);COMP$(2);SPC(3);USING "##.#####";SET(17)::LPRINT SPC(17);
      LPRINT COMP$(13);SPC(3);USING "##.#####";SET(6)::LPRINT SPC(3);
      USING "##.#####";SEL(6)
      LPRINT SPC(5);COMP$(3);SPC(3);USING "##.#####";SET(18)::LPRINT SPC(17);
      LPRINT COMP$(14);SPC(3);USING "##.#####";SET(7)::LPRINT SPC(3);

```

```

USING "##.#####";SEL(7)
LPRINT SPC(5);COMP$(4);SPC(3);USING "##.#####";SET(19);:LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(23);SPC(3);USING "##.#####";SET(8);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SET(8)
LPRINT SPC(5);COMP$(5);SPC(3);USING "##.#####";SET(20);:LPRINT SPC(17);
LPRINT COMP$(24);SPC(3);USING "##.#####";SET(9);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(9)
LPRINT SPC(5);COMP$(6);SPC(3);USING "##.#####";SET(1);:
LPRINT SPC(3);USING "##.#####";SEL(1);:LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(25);SPC(3);USING "##.#####";SET(10);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(10):LPRINT SPC(5);COMP$(7);SPC(3);
USING "##.#####";SET(2);:LPRINT SPC(3);USING "##.#####";SEL(2);:
LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(26);SPC(3);USING "##.#####";SET(11);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(11)
LPRINT SPC(5);COMP$(8);SPC(3);USING "##.#####";SET(21);:
LPRINT SPC(3);USING "##.#####";SET(21);:LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(27);SPC(3);USING "##.#####";SET(12);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(12)
LPRINT SPC(5);COMP$(9);SPC(3);USING "##.#####";SET(3);:
LPRINT SPC(3);USING "##.#####";SEL(3);:LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(28);SPC(3);USING "##.#####";SET(13);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(13)
LPRINT SPC(5);COMP$(11)SPC(3);USING "##.#####";SET(4);:
LPRINT SPC(3);USING "##.#####";SEL(4);:LPRINT SPC(6);
LPRINT COMP$(29);SPC(3);USING "##.#####";SET(14);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(14)
LPRINT SPC(5);COMP$(12);SPC(3);USING "##.#####";SET(5);:LPRINT SPC(3);
USING "##.#####";SEL(5);:LPRINT SPC(6);
LPRINT
LPRINT
GOTO 9745

```

```
10000 '*****
```

```
10020 '*****          INICIALIZACION          *****
```

```
10030 '*****
```

```
10040 DIM PM(32),COMP$(32),CG(15),CL(17),CGA(15),CM(17),TPCG(15)
```

```
10050 DIM SET(21),SEL(21),YL(17),YG(15),XG(15),XL(17)
```

```
10060 DIM NC$(32),NNC(32),CAL(15),DAT$(8),DAT(12)
```

10065 DIM FMT(23),MFT(23)
 10070 DIM PL(17),PG(15)
 10080 COMP\$(1)="HIDRÓGENO ":PM(1)=2:NNC(1)=0
 10090 COMP\$(2)="METANO ":PM(2)=16:NNC(2)=1:CAL(2)=1.254E-07
 10100 COMP\$(3)="ETILENO ":PM(3)=28:NNC(3)=2:CAL(3)=1.572E-07
 10110 COMP\$(4)="ETANO ":PM(4)=30:NNC(4)=2:CAL(4)=1.583E-07
 10120 COMP\$(5)="PROPILENO ":PM(5)=42:NNC(5)=3:CAL(5)=1.748E-07
 10130 COMP\$(6)="PROPANO ":PM(6)=44:NNC(6)=3:CAL(6)=1.770E-07
 10140 COMP\$(7)="I-BUTANOS ":PM(7)=58:NNC(7)=4:CAL(7)=1.871E-07
 10150 COMP\$(8)="1-BUTENOS ":PM(8)=56:NN(8)=4:CAL(8)=1.750E-07
 10160 COMP\$(9)="N-BUTANO ":PM(9)=58:NNC(9)=4:CAL(9)=1.769E-07
 10170 COMP\$(10)="BUTENOS ":PM(10)=56:NNC(10)=4:CAL(10)=1.750E-07
 10180 COMP\$(11)="I-PENTANOS":PM(11)=72:NNC(11)=5:CAL(11)=1.776E-07
 10190 COMP\$(12)="N-PENTANOS":PM(12)=72:NNC(12)=5:CAL(12)=1.776E-07
 10200 COMP\$(13)="I-HEXANOS ":PM(13)=86:NNC(13)=6:CAL(13)=1.804E-07
 10210 COMP\$(14)="N-HEXANO ":PM(14)=86:NNC(14)=6:CAL(14)=1.804E-07
 10220 COMP\$(15)="AGUA ":PM(15)=18:NNC(15)=0:CAL(15)=1.725E-07
 10230 COMP\$(16)="PROPANO ":PM(16)=44:NNC(16)=3
 10240 COMP\$(17)="I-BUTANOS ":PM(17)=58:NNC(17)=4
 10250 COMP\$(18)="N-BUTANO ":PM(18)=58:NNC(18)=4
 10260 COMP\$(19)="I-PENTANOS":PM(19)=72:NNC(19)=5
 10270 COMP\$(20)="N-PENTANO ":PM(20)=72:NNC(20)=5
 10280 COMP\$(21)="I-HEXANOS ":PM(21)=86:NNC(21)=6
 10290 COMP\$(22)="N-HEXANO ":PM(22)=86:NNC(22)=6
 10300 COMP\$(23)="I-HEPTANOS":PM(23)=100:NNC(23)=7
 10310 COMP\$(24)="N-HEPTANO ":PM(24)=100:NNC(24)=7
 10320 COMP\$(25)="I-OCTANO ":PM(25)=114:NNC(25)=8
 10330 COMP\$(26)="N-OCTANO ":PM(26)=114:NNC(26)=8
 10340 COMP\$(27)="I-NONANOS ":PM(27)=128:NNC(27)=9
 10350 COMP\$(28)="N-NONANO ":PM(28)=128:NNC(28)=9
 10360 COMP\$(29)="I-DECANOS ":PM(29)=142:NNC(29)=10
 10370 COMP\$(30)="N-DECANO ":PM(30)=142:NNC(30)=10
 10380 COMP\$(31)="I-UNDECANO":PM(31)=156:NNC(31)=11
 10390 COMP\$(32)="N-UNDECANO":PM(32)=156:NNC(32)=11
 DAT\$(1)="PESO DE CATALIZADOR (G) "
 DAT\$(2)="CAUDAL DE N-DECANO (G/MIN) "
 DAT\$(3)="Tª DE REACCIÓN °C "
 DAT\$(4)="PRESIÓN DE REACCIÓN KG/CM2 "

```

DAT$(5)= "CAUDAL DE HIDRÓGENO MLN/MIN"
DAT$(6)= "TIEMPO ESTACIONARIO (MIN) "
DAT$(7)= "T* DE LOS GASES °C      "
DAT$(8)= "PRESIÓN ATMOSFÉRICA (MMHG)"
CLS
RETURN
50000 '***** ERRORES*****+
      CLS:GOSUB 7000
      LOCATE 12,30: PRINT " ERROR EN DISPOSITIVO"
      LOCATE 21,25: PRINT "MENU PRINCIPAL <M> >"
50010 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 50010
      GOTO 70
```


10. BIBLIOGRAFIA

10.BIBLIOGRAFIA

- ABDO,S.F. y MOORHEAD, E.L.; WARD, J.W.; *US* 4,884, 792, 1989.
- ABOUL-GHERT, A.K.; MENOUFY, M.F.; EL-MORSI, A.K., *Appl. Catal.* 61, 1990, 283-392.
- AFZAL, M.; THEOCHARIS, C.R., KANIN S., *Colloid and Polym. Sci.*, 1993, 271, 1100.
- ALVAREZ, F.; RIBEIRO, F.R; GOISNET, M.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, 41(2), 309.
- ANGENIVE, P. J. y OLECK, S.M.;*US*, 4, 683, 214, 1987.
- ARGAUER, R.J. y LANDOLT, G.K.; *US*, 3, 702, 886, 1972.
- BALTANAS, M.A.; VANSURA, H.; FROMENT, G.F.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, 22, 531.

-
- BALTANAS, M.A.; RAEMDONCK, F.; FROMENT, G.F.; MOHEDAS, S.R.; *Ind. Eng. Chem.*, **1989**, 28, 889.
 - BARTHOMEUF, D. y BEAUMONT, R.; *J. Catal.*, **1973**, 30, 288.
 - BEYER, H.K.; KARGE, H.G.; BORBELY, G., *Zeolites*, **8**, **1988**.
 - BLANES, J.; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid **1985**.
 - CHEN, N.Y.; GARWOOD, W.E.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **17(4)**, **1978**.
 - CHEN, N.Y.; GARWOOD, W.E.; DWYER, F.G.; *Ed. Marcel Dekker, Inc.*; New York, **1989**.
 - CHESTER, A.W.; WILSON, R.C.; OLECK, S. M.; YEN, J.H.; *EP*, **155**, 822, **1985**.
 - COONRADT, H.L. y GARWOOD, W.L.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.*, **1964**, **3(1)**, 38.
 - COSTA E.; UGUINA, M.A.; De LUCAS, A.; BLANES, J.; *J. Catal.*, **1987**, 107, 317.
 - DEGNAN, T.F.; KENNEDY, C.R., *AIChE Journal*, **39(4)**, **1971**.
 - DEJAIFVE, P; AUROUX, A.; GRAVELLE, P.C.; VEDRINE, J.C; GAVELICA, Z.;
 - DEROUANE, E.G.; GAVELICA, Z.; JACOBS, P.A.; *J. Catal.*, **1981**, 70(1), 238.
 - DWYER, F.G. y GARWOOD, W.E.; *US* **4**, 441, 991, **1984**.
 - DWYER, F.G.; *US* **4**, 556, 477, **1985**.
 - FARRELL, T.R. y ZAKARIAN. J.A.; *Oil & Gas J.*, **1986**, 84(20), 47.

-
- GASCO, S.L.; *Ed. J.E.N.*, Madrid 1970.

 - GIANNETTO, G.; PEROT, G; GUISET, M.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, 25, 481.

 - GUISET, M.R.; FOCHE, V.; BELLOUM, M.; BOURNONVILLE, J.P.; TRAVERS, C.; *Appl. Catal.*, 1991, 71, 283.

 - GHOSH, A.K. y KYDD, R.A.; *Zeolites*, 1990, 10, 766.

 - GUISET, M.; FOCHE, V., *Appl. Catal.*, 1991, 71, 307.

 - GUISET, M.; FOCHE, V.; BELLOUM, M.; BOURNONVILLE, J.P.; TRAVERS, C., *Appl. Catal.*, 1991, 71, 295.

 - HARGROVE, J.D.; ELKES, G.J.; RICHARDSON, A.H.; *Oil & Gas J.*, 1979, Jan 15, 103.

 - HOANG, D.L.; BERNDT, H.; MIESSNER H.; SCHREIER, E.; VOLTER, J.; *Appl. Catal.*, 1994, 114, 295.

 - HOPKINS, P.D.; NEVITT, T.D.; UNMUTH, E.E.; *US 4*, 560, 469, 1985.

 - JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A.; WEITKAMP, J.; BEYER, H.K.; *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1982, 72, 353.

 - KAISER, R.; *Butler Worths Vol. III*, London 1963.

 - KARGE, H.G.; BERBELY, G., *Catalysis Today* 3, 1988, 41, 52.

 - KARGE, H.G.; MAURODINOVA, V.; ZHENG, Z.; BEYER, H.K.; *Appl. Catal.*, 75, 1991.

-
- KARGE, H.G.; WICHTERLOVA, B.; BEYER H.K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(9), 1992

 - KIRKER, G.W.; LANDIS, M.E.; YEN, J.H.; MIALE, J.N.; CHANG, C.D.; *EP 189,243*, 1986.

 - KOUWENHOVEN, H.W.; VAN ZIJLL LAUGHOUT, W.C.; *Chem. Eng. Progress*, 1971, 67(4), 65.

 - KUCHEROV, A.V ; SLINKIN, A.A.; *Zeolites 6* ,1986.

 - KUCHEROV, A.V. y SLINKIN, A.A.; *Zeolites*, 1987b, 7, 43.

 - LAPIERRE, R.B.; PARTRIDGE, R.D; CHEN, N.Y.; WONG, S.S.; *EP 95, 303*, 1986.

 - LOEFFLER, U.L.; PEUCKER, Ch.; OEHLMAN, G.; KUSTOV, L.M.; ZHOLOBENKO, V.L.; KAZANSKY, V.B.; *Zeolites*, 1990, 10, 266.

 - LUBES, J.A.; ZAKARIAN, J.A.; ROBSON, R.J.; FARREL T.R.; *Energy Progress 7(1)*, 1987.

 - MARTENS, J.A.; TIELEN, M.; JACOBS, P.A.; *Acta Chim. Hung.*, 1985, 119, 5.

 - MARTENS, J.A. y JACOBS, P.A.; *Zeolites*, 1986, 6, 334.

 - MILLER, S.J.; *EP 209, 997*, 1987a.

 - MILLER, S.J.; *US 4, 689, 138*, 1987b.

 - OLECK, S.M. y WILSON, R.C.; *US 4, 490, 242*, 1984.

 - O'REAR, D.J. y LOK, B.K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 1100.

-
- RIBEIRO, F.; MARCILLY, C.; GUISET, M.;

 - RABO, J.A.; SCHOMAKER, V.E.; PICKERT, P.E.; *Proc. Third International Congress of Catalysis, 1264, 1964.*

 - ROLLMAN, L.D. y WALSH, D.E.; NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, 1982 (*Prog. Catal. Deact.*), 81.

 - SENCHENYA, I.N.; KAZANSKY, U.B.; BERANS, S.; *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 4857.

 - SMITH, K.W.; STARR, W.C.; CHEN, N.Y.; *Oil & Gas J.*, 1980, May, 75.

 - STEIJNS, M.; FROMENT, G.; JACOBS, P.A.; UYTTERHOEVEN, J.; WEITKAMP, J.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, 20(4), 654.

 - SUASANKER, S.; RATNASAMY, P.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, 41(2), 315.

 - TARAMASSO, M.; PEREGO, G. y NOTARI, B; *U.S. Patent 4, 410, 510, 1893.*

 - TAYLOR, R.J. y McCORMACK, A.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1982, 31, 1731.

 - TIONG SIE, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993a, 32, 397.

 - TIONG SIE, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993b, 32, 403.

 - TOMAS, F. ;ARANGUREN, A.; *Ing. Quim.*, 1988, Junio, 191.

 - UGUINA, M.A.; SERRANO, D.P.; Van GRIEKEN, R.; VENES, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 27.

 - VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; AUCEJO, A.; *Ind. Eng. Chem.*, 1988, 27, 2039.

-
- VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; CORMA, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, *26*, 1495.
 - VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; CORMA, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1984**, *26*, 1945.
 - WEITKAMP, J.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1982**, *21*, 550.
 - WEITKAMP, J.; JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A.; *Appl. Catal.*, **1983**, *8*, 123.
 - WILLET, J.; *Ed. John Wiley & Sons*, New York **1987**.
 - WILSON, R.C. y COOPER, J.A.; *EP* **27**, 380, **1981**.
 - ZAKARIAN, J.A.; ROBSON, R.J.; FARREL, T.R.; *Energy Prog.*, **1987**, *7(1)*,59.
 - ZAMANOU, A.K.; ALIEV, R.R.; VYAZKOV, V.A.; NEFEDOU, B.K.; *Chemistry and technology of Fuels and Oils*, **1991**, *27(9/10)*, 461.
 - ZHENYI, L.; WANG JUN, Z.; CLIN, Y.; GUANGLIE, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, *28*, 415.